

О. Д. ХВОЛЬСОН

53
X3

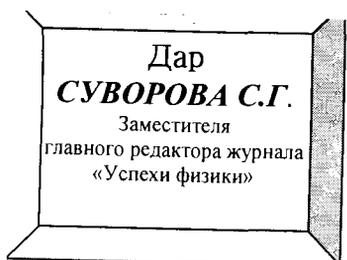
КУРС ФИЗИКИ

ТОМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ

Физика 1914—1925

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

425 м



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАД
1926



ВСЕГО - 1 экз

КХР - 1 экз

772829



Гиз № 11123.
Ленинградский Гублит № 10868.
191/4 л. Отп. 5000 экз.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Последнее издание моего «Курса физики», напечатанное в Берлине в 1923 г., мало отличается от предыдущего, почти все томы которого вышли до 1914 года; только в первом и четвертом томах удалось внести необходимые добавления, между тем как том пятый остался без всякого изменения. Но за десятилетие после 1914 года возникли важнейшие, совершенно новые отделы физики, большая часть которых находится в тесной связи с новым учением о строении атома. Общее число новых отделов и существенных расширений старых доходит до двадцати; почти все они относятся к материалу пятого тома «Курса физики».

В течение ряда лет нам была недоступна зарубежная научная литература, и только весной 1922 года мною были получены журналы и книги, выпедшие после 1914 года. Изучение их потребовало много времени; кроме того, я был занят составлением некоторых других книг.

Необходимость переработки пятого тома еще не скоро предвидится. Поэтому я решился приступить к составлению дополнительного тома, который ознакомил бы русских читателей с новейшими научными достижениями в области физики. В этой первой части изложены, в девяти главах, наиболее важные из вновь возникших отделов этой науки. Во второй части будут рассмотрены многочисленные другие вопросы, большею частью тесно связанные с тем, что составляет содержание части первой. Впоследствии придется весь дополнительный том распределить по разным частям тома пятого. Если мне самому не будет суждено это сделать, то я, по крайней мере, подготавливаю материал для этой работы.

Глубокую благодарность приношу моим ближайшим товарищам, профессорам Д. С. Рождественскому, Ю. А. Круткову и М. М. Глаголеву, любезно прочитавшим некоторые части рукописи и давшим мне весьма ценные указания.

О. Хвольсон.

Ленинград. Февраль 1925 г.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Заряд и масса электрона.

§ 1. Первые опыты Millikan'a. В современной физике, как известно, оказываются весьма важными величинами заряд e и масса m электрона. Из них заряд e выражается в электростатических (эл.-ст.) или в электромагнитных (эл.-м.) С. Г. С. единицах. Он связан с постоянной N Авогадро (число молекул в грамм-молекуле любого вещества) формулой

$$Ne = 9650 \text{ эл.-магн.} = 28950 \cdot 10^{10} \text{ эл.-стат. единиц,} \dots (1)$$

которая основана на одном из электролитических законов Фарадея и выражает результат опытных исследований. Последние привели к международному соглашению, по которому 0,1 эл.-магн. единицы количества электричества (1 кулон или 1 ампер в 1 сек.) выделяет при электролизе из раствора соли серебра 1,11800 мгр металлического серебра. Зная N , можно отсюда определить заряд e одновалентного иона. Таким образом, все способы измерения числа N могут служить для определения величины e . Обзор этих способов можно найти в книге Perrin'a «Атом».

Величина $\frac{e}{m}$, где m — масса электрона, называется удельным зарядом электрона. В томе IV, глава четвертая третьей части, «Основы электронной теории», мы в § 3 познакомились со способом определения величины $\frac{e}{m}$, основанном на наблюдении движения свободных электронов в электрическом и магнитном полях. Весьма подробное описание многочисленных сюда относящихся экспериментальных работ, произведенных до 1913 г., находится в статье A. Bestelmeyer'a в сборнике E. Marx, «Handbuch der Radiologie», том V, стр. 3 — 82, 1919 г.

Обращаемся к изложению метода Millikan'a непосредственного измерения заряда e . Первое измерение заряда e произвели Townsend (1897) и J. J. Thomson (1903), но мы не останавливаемся на их методе, который не мог дать точных результатов. В § 7 главы, посвященной радиоактивным явлениям, мы познакомились с открытием C. T. R. Wilson'a возникновения тумана в воздухе, пересыщенном водяными парами и подвергнутом ионизации; на каждом ионе осаждаются водяные пары, образуя маленькие капельки. В 1903 г. H. A. Wilson, воспользовавшись этим открытием, произвел первое более точное определение заряда e электрона. На его методе мы должны

несколько подробнее остановиться. Внутри стеклянного сосуда, содержащего ионизованный воздух, насыщенный водяными парами, помещены две, параллельные друг другу, горизонтальные, металлические пластинки плоского конденсатора (диаметр $3\frac{1}{2}$ см, расстояние 4 — 10 см). Установив между этими пластинками точно измеряемую разность потенциалов, можно было между ними вызвать электростатическое поле известного напряжения F , направленного вертикально вверх или вниз, в зависимости от приложенных потенциалов. Мы будем F считать положительным по направлению вверх. Расширяя внезапно воздух, Н. А. Wilson получал между пластинками туман, который тотчас же начинал опускаться вниз. Расширение подбиралось таким, чтобы объем воздуха увеличивался от 1,25 до 1,3 раза; при этом водяные пары осаждались только на отрицательных ионах, так как осаждение на положительных ионах требует более чем 1,3-кратного расширения воздуха.

Н. А. Wilson измерял скорость падения верхнего края тумана сперва при отсутствии электрического поля F , а затем при его наличии. Обозначим через v_1 скорость падения в первом, через v_2 во втором случае. Как известно (т. II), установившаяся скорость движения данного тела в сопротивляющейся среде пропорциональна действующей на него силе. Полагая, что капельки, из которых состоит туман, имеют шаровидную форму, можно воспользоваться формулой Stokes'a (т. II) и приложить ее к случаю падения тумана при отсутствии силы F ; она дает

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{ga^2\sigma}{\eta}, \dots \dots \dots (2)$$

где g — ускорение свободного падения тел, a — радиус водяного шарика, σ — его плотность, η — коэффициент внутреннего трения воздуха. Если капелька содержит один электрон с отрицательным зарядом e , то на него действует сила Fe вниз. Массу капельки обозначим через m , она равна

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 \sigma \dots \dots \dots (3)$$

При отсутствии электрического поля капелька подвержена силе mg , направленной вниз; поле дает силу Fe , также направленную вниз, так как заряд e отрицательный. Поэтому мы имеем равенство

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg + Fe} \dots \dots \dots (4)$$

Если сюда подставить m из (3), при помощи (2) исключить радиус a и подставить для σ и η их численные значения, то получается

$$e = 3,1 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} (v_2 - v_1) \sqrt{v_1} \dots \dots \dots (5)$$

Таким образом получается заряд капелек, находящихся у верхней поверхности тумана, т. е. тех, которые, при наличии поля F , падают наиболее медленно. Можно допустить, что это именно те капельки, заряд которых равен одному электрону. Эти опыты не могли дать точных результатов, и, действительно, эти результаты колебались между $e = 2 \cdot 10^{-10}$

и $e = 4,4 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. единиц. Millikan, который повторил опыт Н. А. Wilson'a в 1906 г. (не опубликовано) и затем с Vegeman'ом в 1908 г., указывает на разнообразные источники погрешностей, которые присущи этому методу. Сюда относится, напр., допущение, что радиус a капель один и тот же в последовательно получаемых туманах. Неизвестна также скорость испарения верхнего слоя тумана.

В 1909 г. Millikan начал видоизменять метод Н. А. Wilson'a. Он прежде всего изменил направление электрического поля, так что сила Fe была направлена вертикально вверх, и на заряд e действовала сила $mg - Fe$ вниз. Далее, он увеличил напряжение поля на столько, что Fe делалось равным mg , вследствие чего поверхность тумана должна была оставаться неподвижной. Наблюдение поверхности тумана и в этом случае не дало удовлетворительных результатов, но он заметил, что существует возможность наблюдать отдельные капельки и следить за их движением. Тогда Millikan построил прибор, в котором расстояние пластинок равнялось нескольким миллиметрам, так что поле между ними можно было считать равномерным. В этом приборе он мог следить за отдельной капелькой, удерживать ее неподвижной ($Fe = mg$) и затем измерять скорость ее падения при $F = 0$. В этом случае $v_2 = 0$ и (5) дает, так как F имеет теперь обратный знак, заряд e_n капельки (Millikan несколько изменил численное значение η):

$$e_n = 3,422 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} v_1 \sqrt{v_1} \dots \dots \dots (6)$$

В 1910 г. Millikan опубликовал первые результаты измерений, произведенных описанным способом; эти результаты оказались несравненно более близкими друг другу, чем при опытах с туманом. Величина e_n должна быть равна e или целому кратному от e , так как капля может содержать один или несколько электронов. И, действительно, оказалось, что наблюдаемые e_n могут быть представлены в виде $e_n = ne$, при чем для n встречались значения всех целых чисел от 1 до 6; как наиболее вероятное число для e получалось $e = 4,65 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. Необходимо иметь в виду, что n может быть и отрицательным целым числом, что соответствует случаю, когда на каплю осели из ионизированного воздуха положительные ионы. Усиление поля вызывает в этом случае движение капли в сторону, противоположную той, которая наблюдается при отрицательном заряде капли. При своих наблюдениях Millikan случайно заметил одно явление, которое и привело его к существенному изменению способа измерения заряда e электрона. Это явление заключалось в том, что скорость наблюдаемой капли иногда внезапно менялась в ту или другую сторону, или покоящаяся капля столь же внезапно начинала двигаться. Ясно, что это должно было произойти в том случае, когда к заряду капли присоединялся из воздуха положительный или отрицательный ион. Это и привело Millikan'a к тому новому, классическому методу измерения заряда отдельного иона, к подробному изложению которого мы теперь и перейдем.

§ 2. Окончательные опыты Millikan'a. В первых опытах, произведенных по новому методу, Millikan заменил воду маслом, струя которого

вдувалась при помощи обыкновенного пульверизатора в большой сосуд, дно которого составляло верхнюю пластинку плоского конденсатора (радиус 22 см), снабженную в центре вертикальным каналом. В сосуде образовался туман из мельчайших капелек масла, радиус которых порядка 0,001 мм. Через канал проникали отдельные капельки в пространство между пластинками конденсатора, находившимися на расстоянии 16 мм друг от друга; разность потенциалов пластинок могла быть доведена до 10000 вольт. Избранная капля могла наблюдаться в течение долгого времени, при чем измерялись скорости ее падения без поля и скорость поднятия при наличности поля. Вместо (4) мы имеем теперь

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{Fe_n - mg}, \dots \dots \dots (6, a)$$

откуда

$$e_n = \frac{mg(v_1 + v_2)}{Fv_1} \dots \dots \dots (7)$$

Здесь e_n — заряд капли; оказалось, что каждому изменению скорости v_2 вообще соответствовало изменение e_n на одну и ту же величину e , отрицательную или положительную. В некоторых случаях внезапное изменение заряда равнялось $2e$; это показывало, что капля сразу захватывала два одноименных иона. Одну и ту же каплю можно было наблюдать в течение 5 до 6 часов, при чем на ней постепенно осаждались сотни ионов из воздуха, ионизация которого возбуждалась радиевым препаратом. Весьма замечательно, что Millikan мог измерить величину начального заряда капли, приобретенного вследствие трения в пульверизаторе. Пусть e_n и есть первоначальный заряд; ему соответствовали для одной из капель скорости $v_1 = 0,03842 \frac{\text{мм}}{\text{сек}}$ и $v_2 = 0,04196 \frac{\text{мм}}{\text{сек}}$, так что изменение скорости, вызванное полем, $v_1 + v_2 = 0,08038$.

Но изменение скорости, вызванное одним электроном, равно $0,00891 \frac{\text{мм}}{\text{сек}}$. Оказывается, что $0,08038 : 9 = 0,00893$, а отсюда следует, что начальный трибоэлектрический заряд, по абсолютной величине, равнялся ровно девяти элементарным зарядам ионов воздуха. Таким образом было впервые доказано, что и трибоэлектричество состоит из электронов. Заметим, что мы здесь пользуемся словом «электрон» так, как это часто делается в английской литературе, т.-е. подразумевая не только отрицательный, но и положительный элементарный заряд; в последнем случае дело сводится к потере отрицательного электрона нейтральной частицей. Опыты Millikan'a показали, как и следовало ожидать, что заряды отрицательного и положительного «электрона» с точностью равны между собой. Millikan показал, на основании своих опытов, что сопротивление, которое капля встречает при своем движении в воздухе, не зависит от ее заряда, а также, что форма капли не зависит ни от заряда, ни от скорости ее движения, т.-е. что масляные шарики, радиус которых порядка 0,002 мм, ведут себя аналогично твердым неизменным телам.

Переходим к окончательным опытам Millikan'a, которые производились в течение двух лет (1914 — 1916) и были опубликованы в 1917 году.

Стремясь достигнуть высшей степени точности, Millikan заменил формулы (2) и (3) более точными

$$v_1 = \frac{2ga^2(\sigma - \rho)}{9\eta} \dots \dots \dots (8)$$

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 (\sigma - \rho) \dots \dots \dots (9)$$

где ρ — плотность среды. В этом случае, вместо (5), получается, если не вставлять численных значений величин σ , ρ и η ,

$$e_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{1/2} \frac{(v_1 + v_2)v_1^{1/2}}{F} \dots \dots \dots (10)$$

Изменение скорости при установлении поля, т.-е. величина $v_1 + v_2$, служит мерою заряда e_n капельки. Элементарный заряд e_1 получится, если вместо $v_1 + v_2$ подставить наибольший общий делитель $(v_1 + v_2)_0$ всех величин $v_1 + v_2$, а также всех величин $v_2' - v_2$, получаемых в момент изменения заряда тела (это изменение может равняться и нескольким e). Итак,

$$e_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{1/2} \frac{(v_1 + v_2)_0 v_1^{1/2}}{F} \dots \dots \dots (11)$$

Вычисляя e по этой формуле, Millikan убедился, что величина e получилась независимой от величины заряда e_n , но для капель, движущихся с неодинаковой скоростью, e получалось различное и притом тем больше, чем меньше скорость движения, напр., $e = 5,48 \cdot 10^{-10}$ для одной капли и $e = 5,144 \cdot 10^{-10}$ для другой, скорость которой в 5 раз больше. Это обстоятельство могло быть объяснено только тем, что формула (8) Stokes'a не применима к каплям столь малого размера. Кроме того, Millikan предложил некоторым из своих сотрудников произвести новое экспериментальное измерение коэффициента внутреннего трения η воздуха. Эти измерения продолжались три года; их произвели L. Gilchrist, J. M. Rapp и, с наибольшею точностью, E. Harrington (1916). Окончательный результат, при условиях опыта (23°), оказался равным

$$\eta = 0,00018226 \dots \dots \dots (12)$$

в обычных C. G. S. единицах (т. II).

Обращаемся к формуле Stokes'a, которая выводится на основании пяти допущений, которых мы не перечисляем, так как три из них несомненно были справедливы при обстановке опытов Millikan'a. Оставались два допущения:

- 1) среда может считаться вполне однородной (гомогенной);
- 2) среда не скользит вдоль поверхности движущегося тела, т.-е. коэффициент скольжения (т. II) равен нулю.

Заметим, что опыты Arnold'a, сотрудника Millikan'a, над падением мельчайших шариков сплава Rose (т. III) в воде показали, что формула Stokes'a безусловно точна, когда все пять допущений справедливы. Но из приведенных двух допущений первое не может быть справедливым,

когда расстояние части среды оказывается соизмеримым с размерами движущегося тела, а такой именно случай имел место в опытах Millikan'a. Поэтому формула (8) должна быть исправлена. Чтобы узнать, при каких скоростях v_1 падения капли, или, что на основании (8) то же самое, при каких радиусах a начинаются заметные отклонения от закона Stokes'a, Millikan определил кажущийся элементарный заряд, который мы теперь обозначим через e_1 , при различных скоростях v_1 капель, начиная от $v_1 = 0,5$ см/сек до 0,001 см/сек. Оказалось, что при скоростях v_1 , которые больше 0,1 см/сек, величина e_1 остается почти вполне постоянной; но при дальнейшем уменьшении v_1 заряд e_1 начинает заметно, а при $v_1 < 0,05$ см/сек весьма быстро увеличиваться. При $v_1 = 0,005$ см/сек величина e_1 получается в 1,5 раза больше, чем при больших v_1 . Это показывает, см. (11), что при малых радиусах a скорость падающих частиц слишком велика, и это объясняется тем, что они как бы свободно падают между сравнительно далекими друг от друга частицами газа. Отсюда Millikan заключает, что в (8) должен быть прибавлен член, который есть функция от l/a , где l —средняя длина пути (т. II) частиц газа, так что, вместо (8), имеем

$$v_1 = \frac{2ga^2}{9\eta} (\sigma - \rho) \left[1 + f\left(\frac{l}{a}\right) \right] \dots \dots \dots (12,а)$$

Представим себе эту функцию разложенной по степеням l/a и сохраним только первый член; тогда получается

$$v_1 = \frac{2ga^2}{9\eta} (\sigma - \rho) \left(1 + A \frac{l}{a} \right) \dots \dots \dots (13)$$

где A —постоянный коэффициент. Комбинируя (13) и (7), мы должны получить (11) с тою, однако, разницей, что каждая из скоростей, входящих в (11), разделяется на тот добавочный множитель, которым отличается (13) от (8). Отсюда следует, что истинный элементарный заряд e получается из кажущегося e_1 , вычисленного из опытов по формуле (11), при помощи равенства

$$e = \frac{e_1}{\left(1 + A \frac{l}{a} \right)^{3/2}} \dots \dots \dots (14)$$

Здесь e_1 и l известны, так что остается определить A и a . В окончательных таблицах Millikan вводит, вместо l , давление газа p в см ртутного столба, полагая

$$\frac{b}{pa} = A \frac{l}{a} \dots \dots \dots (15)$$

где b —другая постоянная. Для определения радиуса a можно поступить следующим образом. Формула (8) дает приближенное значение a , после чего может быть найдено приближенное значение A по методу, который ниже будет указан. Вставляя это A в (13), можно a найти точнее и вновь определить A . В виду малости добавочного члена в (13) не приходится повторять этого метода последовательных приближений более, чем два раза.

Так как плотность капельки известна, то определение радиуса a сводится к определению веса mg капли. Millikan указывает, что метод «взвешенных» капель дает точнейший способ определения веса таких микроскопических капель, если заряд e уже известен. Действительно, формула (6,а), несомненно, совершенно точная, в которой $e_n = ne$ может быть определено по вышеописанному способу, дает

$$mg = Fe_n \frac{v_1}{v_1 + v_2} \dots \dots \dots (16)$$

Еще проще удержать каплю неподвижной ($v_2 = 0$); тогда

$$mg = Fe_n \dots \dots \dots (16,а)$$

В этом случае весь прибор представляет как бы весы, в которых вес mg капли измеряется силой Fe_n . Точность определения так велика, что оказывается возможным определить вес порядка 10^{-10} миллиграмма. Так как при определении a в (13) или (14) не требуется большой точности, то Millikan определял указанным способом вес всех капель, а затем вычислял радиус a , когда e было известно с некоторой, в данном случае, достаточной точностью. Впрочем a может быть найдено еще иначе; если в (16) подставить (9) и решить равенство относительно a , то получается

$$a = \sqrt[3]{\frac{3Fe_n}{4\pi g (\sigma - \rho)} \frac{v_1}{v_1 + v_2} \dots \dots \dots (16, б)}$$

По этой формуле определяется величина a в (13) или (14).

Чтобы при помощи формулы (14), или измененной на основании (15), перейти от e_1 , определенного опытом, к искомому e , необходимо знать численное значение величин A или b . Формулы (14) и (15) дают

$$e_1^{2/3} = e^{2/3} \left(1 + \frac{A}{a} \right) = e^{2/3} \left(1 + \frac{b}{pa} \right) \dots \dots \dots (17)$$

Если на оси абсцисс откладывать значения дроби $l : a$ или $\frac{1}{pa}$, а на оси ординат наблюдаемые величины $e_1^{2/3}$, то согласно (17) должна получиться прямая линия. Ордината ее точки пересечения с осью ординат определяет величину $e^{2/3}$, а ее наклон к оси абсцисс определяет величины A или b . Чтобы в широких пределах менять абсциссу, можно было поступать двояко: во-первых, подбирая капли примерно одного радиуса a , менять давление p (среднюю длину пути l), или, во-вторых, не меняя p , наблюдать капли самой различной величины. В окончательных измерениях 58 капель величина $l : a$ или $1 : pa$ менялась в 30 раз; давление p менялось в 17 раз (от 4,46 см до 76,27 см ртути); радиус a капель — в 12 раз (от $4,69 \cdot 10^{-5}$ до $58,56 \cdot 10^{-5}$ см). Опыты привели к следующим результатам:

1. Одинаковым $l : a$ или $1 : pa$ соответствовала всегда одна и та же ордината $e_1^{2/3}$, как бы ни менялись давление и величина капель.

2. Все точки оказались с поразительной точностью расположенными на одной прямой линии. Это показывает, что поправка, введенная в формулу

Stokes'a, вполне исчерпывает вопрос, что A или b действительно постоянные величины. Поэтому Millikan и не рассматривает второй из указанных на стр. 9 возможных причин непостоянства измеряемой величины e_1 .

3. Сопротивление среды не зависит от заряда e_n капли. Две капли, для одной из которых n менялось между 2 и 6, а для другой между 117 и 136, в то время как $l:a$ было для них почти одинаковое, дали точки, строго расположенные на одной и той же прямой линии.

4. Плотность капель не зависит от их размеров. Это видно из того, что капли всех величин дают точки на той же прямой. Как окончательное число получается

$$e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст.} = 1,592 \cdot 10^{-20} \text{ эл.-магн. ед.} \dots (18)$$

Отсюда (1) дает для числа Авогадро

$$N = (6,062 \pm 0,006) \cdot 10^{23} \dots (18, a)$$

Далее оказалось, что $A = 0,863$ и $b = 0,000617$.

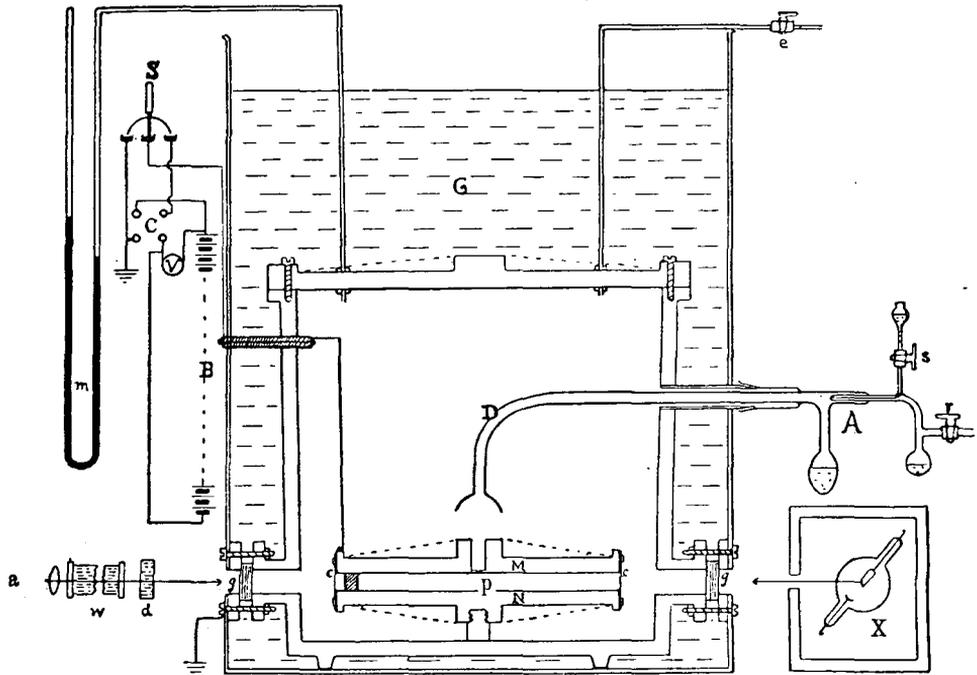


Рис. 1.

На рис. 1 изображен в его окончательном виде прибор, которым пользовался Millikan при этих исследованиях. M и N — две пластинки конденсатора (диаметр 22 см), расстояние между ними 14,9174 мм; их поверхности тщательно полированы. A — пульверизатор, распыляющий жидкость в камеру D , из которой отдельные капельки попадают через маленькое отверстие p в промежуток между M и N ; они наблюдаются по направлению, составляющему угол в 28° с направлением Xpa . X — рентгенова трубка, лучи которой, пройдя стеклянную пластинку g , ионизируют воздух в конденсаторе. В a находится

вольтова дуга; ее лучи пропускаются через водяной столб (длина 80 см) w и через слой раствора хлористой меди, чтобы по возможности уничтожить нагревание воздуха в конденсаторе лучами, служащими для освещения капелек. G — масляная баня, служащая для поддержания постоянной температуры внутри прибора. Справа паверху видна трубка, ведущая к насосу; m — ртутный манометр. B — батарея в 10000 вольт, служащая для заряжения конденсатора MN .

Millikan определил величину A также для капель масла в водороде ($A = 0,811$) и для капель ртути в воздухе ($A = 0,711$). Когда формула (13) при очень малых a перестает быть верной, ее можно заменить более сложной. Формулы (2) и (3) дают при перемножении

$$mg = 6\pi\eta av \dots \dots \dots (19)$$

Для весьма малых a Millikan даёт эмпирическую формулу вида

$$mg = 6\pi\eta av \left\{ 1 + \left(0,874 + 0,34e^{-1,54\frac{a}{l}} \right) \frac{l}{a} \right\}^{-1} \dots \dots \dots (19, a)$$

§ 3. Определение e из наблюдений броуновского движения. Явление, получившее ныне название броуновского движения, было открыто в 1827 г. английским ботаником R. Brown'ом, заметившим, что весьма мелкие твердые или жидкие частицы, взвешенные в жидкости, находятся в непрерывном, как бы дрожательном движении. Не останавливаясь на дальнейшей истории этого вопроса, заметим только, что наблюдения многих ученых показали, что это движение продолжается непрерывно, оно вечно. Движения частиц, даже весьма близких друг другу, совершенно независимы, так что о каких-либо течениях в самой жидкости, т.-е. о конвекционном характере движений частиц, не может быть и речи. Чем мельче частицы, тем интенсивнее их движения. Это движение наблюдается также и в газах. Бельгийский ученый Carbonelle, повидимому, первый высказал мысль, что движения частичек вызываются толчками молекул жидкой или газообразной среды, происходящими благодаря кинетической энергии теплового движения этих молекул. Работа Carbonell'я была опубликована в 1880 г. его сотрудником Thirion'ом. Эта мысль была затем постепенно принята всеми учеными, хотя доказательства ее справедливости начали появляться лишь после 1905 г., когда А. Эйнштейн дал математическую теорию броуновского движения, так что оказалось возможным путем опытов и точных измерений проверить те закономерности, которые предсказывает теория, исходящая из гипотезы о тепловом движении и молекулярных толчках со стороны молекул окружающей среды. Опыты вполне подтвердили эти предсказания, а дальнейшие исследования не оставляли никаких сомнений в том, что броуновское движение может служить наиболее веским доказательством справедливости современного молекулярно-кинетического миропонимания. Заметим, что M. Smoluchowski (в Кракове) также дал теорию этого движения, но его выводы несколько менее строгие, чем выводы А. Эйнштейна; впрочем оба ученые нашли одни и те же закономерности, и только коэффициенты в их окончательных формулах несколько отличаются друг от друга.

Особенно замечательны экспериментальные исследования J. Perrin'a (1908 — 1911). Мы ограничиваемся помещением рис. 2, дающего последовательные, через равные промежутки времени (30 сек), положения трех различных частиц. Эти положения соединены прямыми линиями, образующими сложные ломаные линии, которые, однако, отнюдь не представляют истинных путей частичек. В действительности, каждая из прямых, составляющих ломаную линию, сама представляет примерно такого же характера сложную ломаную линию. Подробное изложение истории вопроса о броуновском движении можно найти

в книге G. L. de Haas-Lorentz, «Die Brown'sche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen», Braunschweig («Die Wissenschaft», Band 52), 1913.

Перейдем к формуле Эйнштейна. Представим себе, что мы в течение долгого времени следили за движением одной или, лучше, весьма многих частиц, отмечая их положения через равные промежутки времени τ_1 , и что мы измерили все те прямые линии, из которых слагаются пути частичек; примеры таких путей мы видим на рис. 2. Пусть, далее, Δx — проекции этих прямых на какое-либо направление, играющее роль координатной оси. Обозначим через $\overline{\Delta x^2}$ среднее значение квадратов всех величин Δx ,

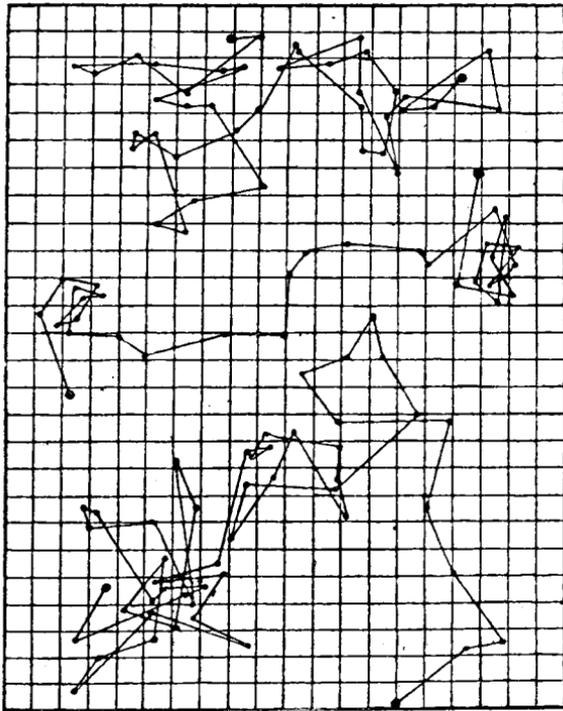


Рис. 2,

число которых мы принимаем громадным. Ясно, что в этом случае $\overline{\Delta x^2}$ должна быть вполне определенной величиной, зависящей только от свойств и состояния среды и движущихся в ней частиц. Формула Эйнштейна имеет следующий вид:

$$\overline{\Delta x^2} = 2 \frac{RT}{NK} \tau \dots \dots \dots (20)$$

Заметим, что формула, которую дал Smoluchowski, отличается от формулы Эйнштейна только тем, что вместо множителя 2 стоит множитель $\frac{64}{27}$. Здесь R — газовая постоянная для грамм-молекулы, т.е. $0,8315 \cdot 10^8$; T — абсолютная температура; N — постоянная Авогадро; K — величина, зависящая от коэффициента внутреннего трения η среды и от размеров движущейся в ней частицы. Если частица под действием силы F движется со ско-

ростью v , то K есть коэффициент в формуле $F = Kv$. Если формула Stokes'a приложима к рассматриваемому движению, то аналогично (19), где F становится на место силы mg , мы имеем $F = 6\pi\eta av$, а потому

$$K = 6\pi\eta a \dots \dots \dots (20, a)$$

где a — радиус шаровидной частицы. Вставив (20,а) в (20), получаем

$$\frac{\overline{\Delta x^2}}{2} = \frac{RT}{3N\pi\eta a} \tau \dots \dots \dots (20, b)$$

В этом виде формула и была впервые выведена Эйнштейном. Упрощенный вывод дал Langevin (1908). Ввиду важности формулы (20, b) для дальнейшего, мы приводим этот вывод.

На основании общей кинетической теории вещества мы знаем, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна $3RT : 2N$. Рассматривая движения только по одному направлению x , мы имеем

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{RT}{2N} \dots \dots \dots (21)$$

где $\left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ должно изображать среднее значение квадрата скорости молекул. Но эта же величина должна, как показывает кинетическая теория, равняться также и среднему квадрату скорости частицы, совершающей броуновское движение, так что x будет обозначать переменную координату этой частицы. Это движение вызывается толчками молекул окружающей среды. Пусть X сумма слагаемых по направлению x всех толчков, которым частица подвергается в данный момент. Сопротивление среды принимаем пропорциональным скорости $v = \frac{dx}{dt}$ частицы и кладем ее равной Kv , где K определяется формулой (20, а), вместо которой можно было бы принять и более сложную

$$K = \frac{6\pi\eta a}{1 + A\frac{v}{a}}, \dots \dots \dots (21, a)$$

точность которой доказывается выше рассмотренными исследованиями Millikan'a. Уравнение движения частицы принимает вид

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -K \frac{dx}{dt} + X \dots \dots \dots (22)$$

Так как направление, т.-е. знак движений, в нашей задаче никакой роли не играет, мы вводим вместо x новую переменную x^2 . Для этого мы умножаем (22) на x и вставляем

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

Тогда получается

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{K}{2} \frac{d(x^2)}{dt} + xX \dots \dots \dots (22, a)$$

Вообразим себе это уравнение написанным для огромного числа частиц, одинаковых между собой, сложим их и возьмем среднее значение. Положим

$$\frac{d(x^2)}{dt} = z \dots \dots \dots (22, b)$$

Подставим (21) вместо второго члена и примем во внимание, что среднее значение величины xX равно нулю, так как сила X столь же часто может иметь как одно, так и противоположное направление. Таким образом получается для z уравнение

$$\frac{1}{2}m \frac{dz}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{K}{2}z \dots \dots \dots (22, c)$$

или

$$\frac{dz}{z - \frac{2RT}{N}} = -\frac{K}{m} dt.$$

Интегрируем между пределами $t = 0$ и $t = \tau$; получаем

$$z = \frac{2RT}{NK} + Ce^{-\frac{K}{m}\tau} \dots \dots \dots (22, d)$$

Если взять достаточно большое τ (порядка 10 сек), то вторым членом, в котором C постоянная интегрирования, можно пренебречь. Действительно, для K можно принять выражение (20,а), в котором радиус a должен быть не больше 10^{-4} см, чтобы броуновское движение было вообще заметно. Отсюда получается, что $K : m$ — величина порядка 10^5 . Формулы (22, b) и (22, d) дают теперь

$$\frac{d(\bar{x}^2)}{dt} = \frac{2RT}{NK}$$

Если $\Delta \bar{x}^2$ — изменение величины \bar{x}^2 за время τ , то

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{2RT}{NK} \tau, \dots \dots \dots (22, e)$$

а это и есть формула (20) Эйнштейна.

Первое, точное исследование броуновского движения в газах было начато в 1910 г. в лаборатории Millikan'a Н. Fletcher'ом и затем продолжено самим Millikan'ом. Оно привело к новому определению величины N_e , а так как полученный при этом результат оказался в весьма хорошем согласии с ранее найденным, то в этом заключалась и первая, точная проверка теории броуновского движения, а следовательно и, можно сказать, окончательное подтверждение справедливости основ нашего молекулярно-кинетического миропонимания. Оба названных ученых весьма удачно скомбинировали выводы теории броуновского движения с результатами тех опытных исследований, которые были описаны в §§ 1 и 2.

Мы имеем формулу (7); пишем в пей e вместо e_n . Вспоминая то, что было сказано о величине K , см. (20, а), мы видим, что $mg = Kv_1$; поэтому (7) может быть написано в виде [см. текст перед формулой (11)]:

$$e = \frac{K}{F}(v_1 + v_2)_0 \dots \dots \dots (23)$$

Если отсюда взять K и подставить в (20), то получается

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT(v_1 + v_2)_0\tau}{FNe} \dots \dots \dots (24)$$

Чтобы избежать необходимости вычисления всех $(\Delta x)^2$, можно ввести среднее $\overline{\Delta x}$ всех абсолютных значений величин Δx . В кинетической теории газов (т. II) была указана связь между среднюю арифметическую скоростью газовых частиц и среднюю квадратичную, когда скорости распределены по закону Максвелла. Тот же закон должен относиться и к смещениям Δx частиц при броуновском движении. Упомянутая связь дает

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \overline{\Delta x^2}}.$$

Вставив сюда (24), получаем выражение для $\overline{\Delta x}$, которое дает

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0\tau}{\pi F(\overline{\Delta x})^2} \dots \dots \dots (25)$$

Здесь в числителе стоит квадрат среднего значения всех Δx , между тем как в (24) мы имеем среднее значение квадратов всех Δx .

Н. Fletcher начал было производить наблюдения, измеряя величины Δx для взвешенных капель: но затем он перешел к следующему остроумному новому методу. В окуляре зрительной трубы, служащей для наблюдений, помещен ряд горизонтальных, равноотстоящих друг от друга нитей. Пусть τ —то время, в течение которого частица опускается от одной нити до какой-либо другой, когда броуновское движение не существует, и пусть d —расстояние нитей. При наличии броуновского движения, частица пройдет кроме пути d еще некоторый путь Δx , который мы будем пока считать положительным по направлению вверх. Поэтому частица опустится на расстояние d во время $\tau + \Delta t$, где Δt и Δx имеют одинаковые знаки. Когда Δx мало сравнительно с d (напр., $\Delta x = 0,1d$), а следовательно и Δt мало по сравнению с τ , то можно положить $\Delta x = v_1\Delta t$, где v_1 —средняя скорость под влиянием одной только силы тяжести. Если наблюдать весьма большое число времен $\tau + \Delta t$ падения частицы, то их среднее значение и будет равно τ . Вычитая это среднее из всех наблюдаемых времен падения, обозначим теперь через Δt независимое от знака отступление времени падения от среднего значения. Тогда остается в силе равенство $\Delta x = v_1\Delta t$, в котором Δx , как и в (25), независимое от знака смещение частицы. Очевидно

$$(\overline{\Delta x})^2 = v_1^2(\overline{\Delta t}) \dots \dots \dots (25, a)$$

Теперь (25) дает

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0\tau}{\pi Fv_1^2(\overline{\Delta t})^2} \dots \dots \dots (26)$$

Fletcher наблюдал (1911) девять капель и всего 1735 значений времени Δt . Он нашел

$$Ne = 2,88.10^{14} \text{ эл.-ст. ед.},$$

между тем как электролиз дает, см. (1), $2,896.10^{14}$ эл.-ст. единиц; результат превосходный.

§ 4. Вопрос о существовании суб-электронов. Говоря о заряде e электрона, мы предполагаем, что он, как вполне определенная величина, действительно существует, т.-е. что все электроны имеют одинаковый заряд; это значит, что величина e представляет одну из так назыв. мировых постоянных. Однако, этот вопрос подвергся сомнению в 1909 г., когда появилась первая из сюда относящихся работ **F. Ehrenhaft'a** в Вене, который заключил, что должны отдельно существовать и такие частицы отрицательного электричества, заряд которых значительно, или даже во много раз меньше того заряда $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. единиц, который, на основании опытов многих ученых и в особенности **Millikan'a**, см. (18), принимается как «заряд электрона», т.-е. всех существующих в мире отдельных электронов. С этого 1909 г. начался ожесточенный «спор об электроне», который продолжается уже 16 лет, и до сих пор нельзя утверждать, чтобы этот спор был окончательно решен в ту или другую сторону, т.-е. чтобы все без исключения ученые примкнули к одному из двух возможных решений вопроса. Положение представляется довольно странным. За эти 16 лет появились многие десятки экспериментальных исследований, а также критических разборов тех или других работ. В окончательном итоге можно сказать, что огромное число ученых твердо держится мнения, что кроме электронов, заряд которых равен вышеприведенной величине e , других самостоятельных частиц электричества, заряд которых был бы меньше e , т.-е. суб-электронов, не существует. Однако, небольшая группа ученых, состоящая почти только из **Ehrenhaft'a** и его учеников, с поразительной настойчивостью защищает мысль о существовании суб-электронов. На статьи, в которых приводится новый экспериментальный материал, говорящий в пользу единого заряда e , или указывается на источники ошибок в их наблюдениях, **Ehrenhaft** и его ученики отвечают новыми, иногда весьма обширными исследованиями экспериментального или чисто полемического характера, в которых они стремятся вновь и вновь доказать существование суб-электронов, опровергнуть ту критику, которая была против них направлена, а иногда даже, как бы переходя в наступление, показать, что существование суб-электронов может быть доказано на основании экспериментальных работ их противников. Как сказано, в настоящее время, повидимому, немногие верят в непостоянство величины e ; но каждая новая статья венских ученых все-таки не может не произвести известного впечатления, особенно на не-специалиста; она вызывает колебания и сомнения, не всегда вполне исчезающие при появлении очередного опровержения. Продолжительность этого спора и необычайная важность вопроса заставляют нас несколько остановиться на этом, можно сказать, пресловутом вопросе.

Мы видели, каким образом **Millikan** перешел от наблюдения поверхности тумана к наблюдению отдельных капель. Великая заслуга **Ehrenhaft'a** заключается в том, что он, независимо от **Millikan'a**, и совершенно иным путем пришел к наблюдению отдельных взвешенных частиц. Еще в 1907 г. он опубликовал интересные наблюдения над броуновским движением металлических частиц в газах, произведенные при помощи ультрамикроскопа. Когда **de Broglie** в 1908 г. тем же способом исследовал движения частиц дыма и при помощи электрического поля доказал, что они

несут на себе заряды, Ehrenhaft поместил в той камере, в которой находились ультрамикроскопические частицы металлов, вертикальный плоский конденсатор; для наблюдений он пользовался ультрамикроскопом. Он определил (1909) для большего числа частиц движение под влиянием электрического поля и, затем, также для большего числа частиц, их свободное падение под влиянием силы тяжести. Из этих наблюдений он вычислил заряд частицы и нашел его для частиц серебра и цинка равным $4,5$ до $4,7 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. в хорошем согласии с числами, известными в то время, и даже с ныне принятым числом $4,774$. Недостаток метода заключается в том, что два рода измерений производились над различными частицами, и что окончательное число представляет среднюю величину заряда для многих частиц, а не результат измерения заряда одной определенной частицы. Только в 1910 г. Ehrenhaft перешел к наблюдению действий поля конденсатора и силы тяжести на одну и ту же частицу. В этой работе он упоминает исследования Millikan'a, за которым остается приоритет в этом вопросе. Он также установил пластинки конденсатора горизонтально; наблюдениям подвергались частицы Au, Pt и Ag. Радиус a частиц колебался между $0,35$ и $2,83 \cdot 10^{-5}$ см. На этих частицах он нашел заряды, величина которых колебалась в весьма широких пределах. Так, он на частицах Ag ($a = 2,83$ до $0,60 \cdot 10^{-5}$ см) нашел заряды от $26,6$ до $0,9 \cdot 10^{-10}$, при чем оказалось, что заряд тем меньше, чем меньше размер частицы. Для всех металлов заряды делаются меньше $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$, т.-е. начинают получаться суб-электроны, когда радиус a делается меньше, примерно, $1,0 \cdot 10^{-5}$ см. Заметим, что Ehrenhaft вычислял радиус a по простой формуле Stokes'a. В 1911 г. он опубликовал вторую работу, в которой он дает как среднее значение заряда частицы серебра $1,7 \cdot 10^{-10}$, золота $1,0 \cdot 10^{-10}$, т.-е. величины, которые гораздо меньше e . Отсюда он заключает, что заряд частицы тем меньше, чем меньше ее емкость, и что мы можем познать наименьший возможный заряд, только исследуя наименьшие, заметные в ультрамикроскоп, частицы. Отметим, что в приборе Millikan'a хотя и была осуществлена идея ультрамикроскопа, но он наблюдал частицы в зрительную трубу, небольшое увеличение которой не давало ему возможности исследовать частицы столь малых размеров, какие наблюдал Ehrenhaft. И размеры приборов были совершенно различные у этих двух ученых. У Millikan'a, как мы видели, радиус пластинок конденсатора 20 см, расстояние $1,6$ см и путь движения частиц 1 см; у Ehrenhaft'a те же числа суть 14 мм, $1,8$ мм и несколько десятых долей миллиметра. Радиус частиц у Millikan'a не опускался ниже $2,5 \cdot 10^{-5}$ см. Таким образом области, в которых наблюдали эти ученые, неодинаковы и только соприкасаются между собой. Ehrenhaft не отрицает атомной структуры электричества, так как и он наблюдал изменение заряда частицы одинаковыми скачками, когда она находилась в ионизированном газе, но он утверждает, что заряд атома электричества порядка $0,1 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. единиц.

Эти первые работы Ehrenhaft'a вызвали возражения со стороны Millikan'a, считающего применение описанного метода к столь малым частицам принципиально недопустимым. Чем меньше частица, тем больше должна быть поправка к формуле Stokes'a; когда радиус a частицы очень

мал, то нет возможности что-либо сказать о виде этой поправки; см. формулу (12, а). Кроме того, влияние броуновского движения на результаты непосредственного наблюдения должны увеличиваться с уменьшением размеров частиц. С другой стороны, Ehrenhaft упрекает Millikan'a в том, что последний вводит поправку, т.-е. величину A в формуле (13), численное значение которой он искусственно подбирает так, чтобы для e получилась желаемая величина. Этот упрек нельзя признать справедливым. Вид поправки обоснован теоретически. Без нее получаются, вместо e , величины e_1 , растущие с уменьшением размеров частицы. Весь вопрос, очевидно, сводится к тому, возможно ли подобрать такое численное значение величины A , при введении которого все величины e_1 делаются между собою равными, т.-е. независимыми от размеров частиц. Оказывается, что это возможно, и этим удовлетворены все требования, которые можно поставить рационально обоснованной и логически построенной теории, соединенной с осторожно и обдуманно поставленным опытом. И в опытах Millikan'a попадались непогнне отдельные капельки, дававшие слишком большие или слишком малые значения для e . Но Millikan объясняет эти редкие исключения тем, что те капельки состояли не из одного чистого масла, или что к ним пристали пылинки из воздуха.

Мы упомянули, что Ehrenhaft производил также наблюдения в ионизированном воздухе, при чем каждая частица приобретала и теряла электричество равными между собой количествами, которые оказывались, однако, тем меньше, чем меньше размеры частицы. Millikan указывает на невозможность допущения, чтобы в ионизированном воздухе одновременно находились заряды всевозможных величин, при чем каждая частица выбирает себе из них как раз те заряды, которые соответствуют ее размерам.

Рассмотрев первые работы Ehrenhaft'a, обратимся к исследованиям некоторых других ученых. В Америке J. Lee произвел в лаборатории Millikan'a опыты с твердыми шариками шеллака, при чем он получил $e = 4,764 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. В Вене D. Konstantinowsky наблюдал еще меньшие капли, чем Ehrenhaft (до $a = 0,2 \cdot 10^{-3}$ см), при чем он находил на них заряды, которые оказывались в 200 раз меньше e , что заставляет его вообще сомневаться в атомной структуре электричества. Но важнее исследования беспристрастных, посторонних лиц. Regener в Берлине произвел исследования по методу Ehrenhaft'a, т.-е. при помощи ультрамикроскопа, но с каплями масла и раствора едкого кали. Он нашел только заряды, равные или кратные (до четырех) от $e = 4,86 \cdot 10^{-10}$; но на серебряных частицах, полученных, по методу Ehrenhaft'a, высасыванием воздуха из вольтовой дуги, горящей между металлическими электродами, он простых закономерностей найти не мог. Przibram исследовал частицы фосфорного тумана, а E. Weiss частицы серебра; оба подтвердили результаты Millikan'a. То же самое можно сказать об опытах А. Ф. Иоффе, наблюдавшего фотоэлектрический эффект на мельчайших взвешенных частичках; эту работу мы рассмотрим впоследствии.

В работах этих и других ученых встречаются дальнейшие возражения против метода Ehrenhaft'a. Сюда относится указание, что частицы, кото-

рые последний наблюдал, не имели формы шаров. Затруднения исчезают, если им приписать малую плотность, полагая, напр., что они состоят из окисла и имеют неправильную, лоскутковую форму и пористое, губкообразное строение. Тогда Ehrenhaft заставлял вольтовую дугу гореть в чистом азоте, пользуясь электродами из благородных металлов. Кроме того, он произвел обширные исследования с распыленной ртутью, при чем для сравнительно больших капель металлический характер и шаровидная форма могли быть непосредственно наблюдаемы. Нет причины думать, чтобы то же самое могло не относиться к частицам меньших размеров; однако и в этом случае он получил те же прежние результаты. Чтобы опровергнуть возражение, относящееся к влиянию броуновского движения, Ehrenhaft и Konstantinowsky производили наблюдения, принимая во внимание это движение. При этом все-таки получались при весьма малых каплях значения заряда, доходившие до $0,1 e$. Любопытно, что Ehrenhaft еще одним способом старался подтвердить правильность своего метода определения размеров частичек. Он освещал пылинки и по цвету рассеянных лучей определял их размеры, пользуясь формулой, которую дал G. Mie. При этом получились те же размеры, как и на основании формулы Stokes'a, снабженной особым поправочным членом, между тем как формулы броуновского движения дают слишком большие величины для размеров частиц.

Не останавливаемся на работах, которые производили Schidlof и его ученики Targonski и др. в Женеве, подтвердившие результаты Millikan'a. Parankiewicz, ученица Ehrenhaft'a, пашла на некоторых частицах заряды в $3 \cdot 10^{-3}$ эл.-ст. единиц, составляющие $\frac{1}{2000} e$; O. W. Silvey (1916), J. B. Derieux (1918), K. Wolter (1921), E. Radel (1920) и E. Schmid (1920) получили результаты, согласные с выводами Millikan'a. Любопытно, что E. Radel и E. Schmid наблюдали по способу Ehrenhaft'a, т.-е. пользовались ультрамикроскопом. Критику метода наблюдения окраски рассеянного света дала E. Norst. Много споров вызвал вопрос о плотности частиц. Некоторые ученые находили для металлических частиц поразительно малые, а иногда и большие плотности, например: 0,2 до 8,5 для Pt (вместо 21,4), 0,5 до 4,0 для селена (4,45), 4,8 для золота и т. д.

Мы, конечно, не имели возможности приводить все детали этого бесконечного спора. Ограничимся указанием, что одну из последних сюда относящихся работ опубликовал R. Vär (1922). Его тщательные исследования привели его к результату, что зарядов, которые меньше e , не существует, и что малая плотность частиц и малые значения заряда, получаемые путем вычислений, объясняются губковидным строением и весьма неправильной формой частиц. Однако Th. Sexl (1924) и F. Wasser (1924) опровергают эти выводы и вновь подтверждают выводы Ehrenhaft'a. Некоторые авторы указывают, что слой сжатого газа, покрывающий поверхность частицы, может вызвать кажущееся уменьшение ее плотности. Мы можем только повторить, что венская группа ученых не сдается. Обширную сводку своих работ и всестороннее освещение всех сюда относящихся вопросов дал Ehrenhaft в 1918 г.

§ 5. Удельный заряд электрона. В заключение главы об электро-
не мы возвратимся еще раз к вопросу об удельном заряде $e:m$, где m —
масса электрона. В начале § 1 уже был указан важнейший способ опреде-
ления величины $e:m$, и была упомянута обширная монография А. *Bestel-*
meyer'а, в которой рассмотрены все 45 определений, вообще произведен-
ные до 1913 г. (статья вышла в 1919 г.). Как наиболее вероятное значе-
ние, *Bestelmeyer* дает число

$$\frac{e}{m_0} = 1,76 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн.}$$

с возможною ошибкой в $\pm 1^0\%$. Здесь m_0 есть масса покоящегося элек-
трона. Как это принято, мы опускаем знак (—), хотя по существу $e:m_0$
очевидно величина отрицательная. Масса m электрона зависит от его ско-
рости v . Мы видели (т. V), что для этой зависимости были предложены
две функции: первая Н. А. *Lorentz*'ом и А. Эйнштейном, вторая —
М. *Abraham*'ом. Для решения возникшего отсюда спора был произведен
ряд экспериментальных исследований, из которых могло быть определено
также и значение величины $e:m$ при $v=0$, т.-е. величина $e:m_0$. В 1914 г.
появилась новая, весьма тщательно произведенная работа *G. Neumann*'а,
а в 1916 г. добавление к ней *Cl. Schäfer*'а. Одним из ее результатов
оказалось число

$$\frac{e}{m_0} = 1,765 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн.} \dots \dots \dots (27)$$

Затем *F. Paschen* (1916) нашел, на основании спектрометрических
измерений, с теорией которых мы познакомимся впоследствии,

$$\frac{e}{m_0} = 1,7649 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн.} \dots \dots \dots (27, a)$$

Однако *L. Flamm* (1917) разобрал критически вычисления *Paschen*'а,
ввел некоторые поправки и нашел

$$\frac{e}{m_0} = (1,7686 \pm 0,0029) 10^7 \text{ эл.-магн.} \dots \dots \dots (27, b)$$

С тех пор можно считать общепринятым число

$$\frac{e}{m_0} = 1,769 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн.} = 5,307 \cdot 10^{17} \text{ эл.-ст.} \dots \dots (28)$$

В 1923 году появилась работа *H. D. Babcock*'а, который произвел
новое определение величины $e:m_0$ путем исследования явления *Zeemann*'а
(т. V). Теория этого явления приводит к формуле

$$\frac{e}{m_0} = \frac{4\pi c' \Delta\lambda}{H \lambda^2}, \dots \dots \dots (29)$$

где H — напряженное магнитного поля, λ — длина волны исследуемой спектраль-
ной линии, $\Delta\lambda$ соответствует смещению боковой линии нормального триплетта
от среднего положения, и c' — скорость света в той среде, в которой изме-
ряются величины λ и $\Delta\lambda$. До 1913 г. было сделано разными учеными до

девяти определений величины $e : m_0$ на основании формулы (29). Н. Д. Вав-
соек исследовал, главным образом, линии хрома. Он находит

$$\frac{e}{m_0} = 1,761 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн.}$$

Принимая для e число Millikan'a $4,774 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст., мы находим на
основании (28) для массы покоящегося электрона

$$m_0 = 0,8996 \cdot 10^{-27} \text{ гр.} \dots \dots \dots (30)$$

и

$$\frac{m(\text{H})}{m_0} = 1840, \dots \dots \dots (31)$$

где $m(\text{H})$ — масса одного атома водорода.

ЛИТЕРАТУРА.

К §§ 1 и 2.

Townsend. Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, p. 244, 345, 1898; Phil. Mag. (5) 45, p. 125
469, 1898.

J. J. Thomson. Phil. Mag. (5) 46, p. 528, 1898; (6) 5, p. 354, 1903.

C. T. R. Wilson. Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, p. 333, 392, 1898; Proc. R. Soc. 61,
p. 240, 1897.

H. A. Wilson. Phil. Mag. (6) 5, p. 429, 1903.

R. A. Millikan. Phys. Rev. 26, p. 198, 1908; Phil. Mag. 19, p. 209, 1910. Phys. Rev.
30, p. 560, 1909; 31, p. 92, 1910; 32, p. 349, 1911; 33, p. 366, 1911; (2) 2, p. 109, 1913;
Phil. Mag. (6) 34, p. 1, 1917; Phys. Ztschr. 1910, p. 1097; 1911, p. 161; 1913, p. 736.

К § 3.

Rob. Brown. Phil. Mag. 4, p. 161, 1828; Annal. d. Phys. & Chem.

Thirion. Revue des quest. scientif., Löwen 7, p. 5, 1880. 14, p. 294, 1828.

A. Einstein. Ann. d. Physik (4) 17, p. 549, 1905; 19, p. 371, 1906; 22, p. 569, 1907.

M. Smoluckowski. Ann. d. Physik. (4) 21, p. 756, 1906; Phys. Ztschr. 1916, p. 557, 585.

J. Perrin. C. R. 146, p. 967, 1908; 147, p. 475, 530, 594, 1908; 152, p. 1380, 1569,
1911; Ann. de chim. et de phys. (8) 18, p. 5, 1909; нем. перевод J. Dopau, Dresden, 1910;
Les atomes, несколько изданий; русск. перевод И. А. Соколова (1923); немецк. перевод:
Lottemoser'a, 1914.

Langevin. C. R. 146, p. 530, 1908.

H. Fletcher. Phys. Rev. 33, p. 81, 1911; Phys. Z. 1911, p. 202; Le Radium 8, p. 279;
1911; Phys. Rev. (2) 4, p. 442, 1914.

R. Millikan. Phys. Rev. (2) 1, p. 218, 1913; Le Radium 10, p. 15, 1913.

К § 4.

F. Ehrenhaft. Wien. Ber. 112, p. 181, 1903; 114, p. 1115, 1905; 116, p. 1175, 1907;
Wien. Anz. 1909, № 7; Wien. Ber. 118, p. 321, 1909; 119, p. 815, 1910; 123, p. 53, 1914;
Phys. Ztschr. 1904, p. 387; 1910, p. 619, 940; 1911, p. 94; 1914 p. 608, 952; 1915, p. 227, 952.
1917, p. 352; 1920, p. 675, 759; Ann. d. Phys. (4) 44, p. 657, 1914; 56, p. 1 — 80, 1918.

D. Konstantinowsky. Ann. d. Phys. (4) 46, p. 261, 1914; 48, p. 57, 1915; 49, p. 881, 1916;
die Naturwiss. 1918, p. 429, 448, 473, 488; Phys. Ztschr. 1915, p. 369.

J. Parankiewicz. Phys. Ztschr. 1917, p. 567; 1918, p. 280; Ann. d. Phys. (4) 53,
p. 551, 1917; 57, p. 489, 1918; Wien. Ber. 126, p. 1249, 1917.

- K. Przibram.* Wien Ber. 121, p. 949, 1912; 122, p. 1895, 1913; Phys. Ztschr. 1912, p. 106.
- A. Joffé.* Sitzber. bayr. Akad. Febr. 1913.
- E. Regener.* Phys. Ztschr. 1911, p. 133, 263; Berl. Ber. 1909, p. 948; 1920, p. 632.
- E. Meyer u. W. Gerlach.* Ann. d. Phys. (4) 45, p. 177, 1914; 47, p. 227, 1915; Arch. de Gen. 35, p. 398, 1913.
- G. Mie.* Ann. d. Physik (4) 25, p. 377, 1908.
- F. Zerner.* Phys. Ztschr. 1915, p. 10; 1916, p. 165; 1919, p. 546.
- W. König.* Die Naturwiss. 1917, p. 373.
- De Broglie.* C. R. 144, p. 1338, 1907; 146, p. 624, 1010, 1908; 148, p. 1316, 1909.
- C. F. Eyring.* Phys. Rev. (2) 5, p. 412, 1915.
- E. Weiss.* Wien. Ber. 120, p. 1021, 1911; Phys. Ztschr. 1911, p. 630.
- R. Millikan u. H. Fletcher.* Phys. Ztschr. 1911, p. 161; Phys. Rev. 32, 394; 1911, (2), p. 117, 198, 1919.
- H. Fletcher.* Phys. Rev. 33, p. 107, 1911; La Radium 8, p. 279, 1911; Phys. Ztschr. 1915, p. 316.
- R. Pohl.* Jahrb. der Rad. u. Elektroton. 8, p. 131, 1911.
- Schidlof et Karpowicz.* C. R. 158, p. 279, 1912, 1914; Arch. de Gen. 41, febr. 1916.
- R. Millikan.* Ann. d. Phys. 50, p. 730, 1916; Phys. Ztschr. 1910, p. 1097.
- A. Targonski.* Arch. de Gen. 41, p. 181, 269, 357, 1916.
- A. Schidlof.* Arch. de gen. 43, p. март, 1917; 45, март, 1918; Phys. Ztschr. 1916, p. 376.
- F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky.* Ann. d. Phys. (4) 63, p. 58, 199, 1919; 779, 1920.
- E. Norst.* Verh. d. d. phys. Ges. 1920, p. 68.
- E. Schmid.* Wien. Ber. 129, p. 813, 1920; Z. f. Phys. 5 p., 27, 1921.
- R. Bär.* Annal. d. Phys. 57, p. 161, 1918; 59, p. 393, 1919; 67, p. 157, 1922; Phys. Ztschr. 1918; p. 373. Die Naturwiss. 1922, p. 322, 344.
- R. Millikan.* Das Elektron, p. 149 — 168, 1922.
- R. Bär u. F. Luchsinger.* Phys. Ztschr. 1921, p. 225.
- O. W. Silvey.* Phys. Ztschr. 17, p. 43, 1916.
- A. Schidlof u. J. Murzinowska.* C. R. 156, p. 304, 1913.
- E. Radcl.* Ztschr. f. Phys. 3, p. 63, 1920.
- K. Wolter.* Ztschr. f. Phys. 6, p. 331, 1921.
- A. Schidlof u. A. Targonski.* Phys. Ztschr. 1916, p. 376.
- J. B. Derieux.* Phys. Rev. (2) 11, p. 203, 1918.
- R. Fürth.* Ann. d. Phys. 63, p. 521, 1919.
- Th. Seel.* Ztschr. f. Phys. 16, p. 34, 1923; 26, p. 371, 1924. Sitzungsber. Wien. Akad. 132, p. 139, 1923.
- E. Wasser.* Ztschr. f. Phys. 27, p. 203, 226, 1924.

K § 5.

- G. Neumann.* Annal. d. Phys. (4) 45, p. 529, 1914.
- Cl. Schaefer.* Annal. d. Phys. (4) 49, p. 943, 1916.
- F. Paschen.* Annal. d. Phys. (4) 50, p. 901, 1916.
- L. Flamm.* Phys. Ztschr. 1917, p. 515.
- H. D. Babcock.* Astrophys. J. 58, p. 149, 1923.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Учение о квантах.

§ 1. Возникновение учения о квантах. В главе «Термодинамика лучистой энергии» (т. V) были подробно рассмотрены не только история возникновения учения о квантах, но и целый ряд применений этой теории к различным физическим явлениям; однако, самый термин «кванта» в этой главе не упоминается, так как он вошел во всеобщее употребление позже, чем эта глава была написана. Мы могли бы ограничиться простым указанием, что та величина

$$\varepsilon = h\nu \text{ эрг, } \dots \dots \dots (1)$$

которая играет в этой главе столь важную роль, и получила название кванты, или, точнее, кванты лучистой энергии. Здесь ε , т.-е. кванта, представляет элементарное количество, нечто в роде атома монохроматической лучистой энергии, ν — частота колебаний, характерная для этой энергии. Так называемая постоянная Планк'a h есть величина того же размера, как и величина, называемая в механике «действием», а именно размера энергия \times время, так как ν размера (время)⁻¹. Таким образом размер величины h

$$[h] = \frac{ML^2}{T} \dots \dots \dots (2)$$

В С. G. S. системе ε выражается в эргах, ν есть число колебаний в одну секунду и h выражается в эрг-секундах. Мы увидим, что в настоящее время наиболее вероятным считается число

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ эрг-сек. } \dots \dots \dots (3)$$

На величину h можно смотреть как на элементарное количество действия; ее иногда называют квантой действия. Укажем на одну величину, которая того же размера, как и h . Положим, что материальная точка, масса которой m , движется со скоростью v ; пусть O какая-либо заданная неподвижная точка, и a длина перпендикуляра, опущенного в данный момент из O на направление скорости v . Мы знаем, что mv называется количеством движения (т. I); произведение $mv a$ называется моментом

количества движения относительно точки O . Так как размер v равен LT^{-1} , то ясно, что размер

$$[mva] = \frac{ML^2}{T} = [h], \quad \dots \dots \dots (4)$$

т.е. тот же, что и размер h . Мы впоследствии познакомимся с обобщением формулы (4).

Как сказано, мы, в виду обширного материала, помещенного в вышеупомянутой главе, могли бы ограничиться этими строками. Однако, мы считаем более правильным, хотя бы в самом сжатом и элементарном виде, напомнить, каким путем Планк пришел к тому открытию величины h , которое произвело глубокие перевороты почти во всех отделах физики и в настоящее время стремится уничтожить всю теорию лучистой энергии, как распространяющегося колебательного движения.

Теоретические исследования Планк'а над лучеиспусканием абсолютно черного тела (т. II) начались в 1896 г. и привели в 1900 г. к открытию величины h . Их целью было определение той функции $E(\lambda, T)$ от длины волны λ и абсолютной температуры T , которая определяет распределение энергии в спектре черного тела. Планк предположил, что лучеиспускание происходит в определенных точках тела, в которых совершается какое-то движение, вызывающее в пространстве, окружающем эти точки, электромагнитное возмущение. Он принял, что в этих точках происходят колебательные движения электронов. Важно отметить, что, как впоследствии оказалось, характер движения, происходящего в лучеиспускающих центрах, не имеет значения для дальнейших теоретических выводов. Такой центр мы называем осциллятором, вибратором или радиатором; положим, что в нем совершаются ν колебаний, вследствие чего от него исходят лучи той же частоты и длины волны λ . Осциллятор испускает лучистую энергию насчет энергии своих колебательных движений, и если эта последняя не поддерживается притоком новой энергии, она должна исчерпаться, и движение осциллятора прекратиться. В этом случае вся его энергия перешла в энергию электромагнитного излучения. Однако, приток энергии к осциллятору всегда существует, если, как мы допускаем, внутри данного тела находится огромное число одинаковых осцилляторов (одинаковой частоты ν). Тогда все междуатомное пространство наполнено лучистой энергией частоты ν , которая со всех сторон как бы льется на те же осцилляторы и ими поглощается. Мы имеем здесь простой резонанс, при чем каждый из осцилляторов играет в то же время роль резонатора, который раскачивается падающими на него электромагнитными колебаниями. Ясно, что должно установиться такое равновесное состояние всей совокупности осцилляторов и резонаторов, при котором весь их запас энергии не меняется со временем, если, конечно, не меняется физическое состояние самого тела. Они, в течение любого промежутка времени, все вместе столько же испускают лучистой энергии частоты ν , сколько они в то же время поглощают. Допустим, далее, что в рассматриваемом теле находятся осцилляторы всевозможных частот ν , при чем в каждой группе осцилляторов, частоты которых находятся между ν и $\nu + \Delta\nu$, число их весьма велико. Оказывается, что при устойчивом

равновесии (максимальной энтропии) все группы осцилляторов находятся при одной и той же температуре, и испускаемая лучистая энергия как раз соответствует черному лучеиспусканию $E(\lambda, T)$, так что $E(\lambda, T)\Delta\lambda$ есть энергия, испускаемая в единицу времени той группой, частота колебаний которых находится между λ и $\lambda + \Delta\lambda$; здесь λ и ν связаны равенством $\lambda\nu = c$, где c — скорость света в той среде, в которой измеряется длина волны λ .

Пусть N число осцилляторов рассматриваемой группы, и пусть вся их энергия равна J ; при достигнутом равновесии эта величина уже не меняется. Энергия U какого-либо одного осциллятора есть величина непрерывно меняющаяся в зависимости от случайной интенсивности падающего на него потока лучистой энергии; эта энергия то возрастает, то убывает, смотря по тому, что в данный момент случайно больше, испускание или поглощение. Но средняя энергия U одного осциллятора за небольшой промежуток времени есть величина вполне определенная, очевидно равная $J:N$. Та же величина равна средней энергии всех осцилляторов данной группы в произвольный момент времени. Она представляет функцию от λ и T ; это значит, что она различна для различных групп осцилляторов и зависит от температуры. Planck, прежде всего, вывел важную формулу

$$E(\lambda, T) = 2\pi \frac{\nu^2}{c^2} U \dots \dots \dots (5)$$

где c — скорость света. Остается найти U . Для этого Planck сперва предположил, что энергия каждого из осцилляторов может с течением времени принимать всевозможные значения, в зависимости от случайной обстановки, как было сказано выше. Однако, исходя из этого, столь естественного и, казалось бы, несомненно справедливого предположения, Planck получил для $E(\lambda, T)$ такую формулу, которая не оправдывается на опыте, т.е. не соответствует экспериментально установленному распределению энергии вдоль спектра черного излучения.

Тогда Planck'у пришла в голову невероятно смелая мысль — и «в этот момент он мощною рукою повернул рулевое колесо корабля, которое называется физикой, и этот корабль пошел по новому направлению через странное, небывалое в истории его плавания, сочетание яркого солнца и густого тумана; и до сих пор нельзя понять, куда его путь направлен, и когда этот туман рассеется» («Характеристика развития физики за последние 50 лет», 1924 г., стр. 160). Эта мысль заключается в следующем: он предположил, что осциллятор не может обладать произвольной энергией U , но что U всегда должно равняться целому кратному некоторого, вполне определенного, как бы элементарного количества, или атома энергии, величина которого, однако, зависит от группы осцилляторов, т.е. от частоты ν . Обозначим его через ϵ ; тогда U может иметь только значения

$$U = 0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon \dots n\epsilon, \dots \dots \dots (6)$$

где n целое число. Величина ϵ называется, как выше сказано, квантой лучистой энергии. Осциллятор может обладать только целым числом

квант энергии. Отсюда следует, что осциллятор не может ни испускать, ни поглощать лучистую энергию непрерывной струей, но что испускание и поглощение энергии происходит целыми квантами; энергия U осциллятора меняется скачками. Впоследствии Планк изменил свою мысль, допустив, что осциллятор испускает лучистую энергию квантами, но поглощает ее непрерывною струей. За и против этой мысли говорит многое; спор до сих пор не прекратился, особенно в связи с вопросом о нулевой энергии (т. III, глава о теплоемкости, и т. V). Перевес, повидному, на стороне первоначальной гипотезы, которой мы и будем придерживаться; мы к этому вопросу возвратимся в § 2.

Весь запас J энергии данной группы осцилляторов (данного ν или λ) состоит из J/ϵ квант, которые в каждый данный момент как-то распределены между N осцилляторами, каковое распределение, однако, непрерывно меняется. Пользуясь теорией вероятности, формулами термодинамики и законом смещения Вина (т. II и V), Планк мог доказать, что для различных групп осцилляторов кванты пропорциональны частоте ν . Множитель пропорциональности он обозначил буквою h ; это и есть знаменитая постоянная Планка, царица современной физики; ее численное значение приведено выше, см. (3). Таким образом, кванта $\epsilon = h\nu$, см. (1). Приводим табличку величин квант (в эргах) для лучей различных λ .

λ	$h\nu$ эрг	λ	$h\nu$ эрг
3 км	$6,5 \cdot 10^{-22}$	5000 \AA	$3,92 \cdot 10^{-12}$
3 мм	$6,5 \cdot 10^{-16}$	1000 \AA	$1,96 \cdot 10^{-11}$
300 μ	$6,5 \cdot 10^{-15}$	10 \AA	$1,96 \cdot 10^{-9}$
30 μ	$6,5 \cdot 10^{-11}$	1 \AA	$1,96 \cdot 10^{-8}$
1 μ	$1,96 \cdot 10^{-12}$	$0,072 \text{ \AA}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$

Кванта луча, имеющего наименьшую длину волны, в $43 \cdot 10^6$ раз больше кванты одного из крайних инфракрасных лучей $\lambda = 300 \mu$. Любопытно сравнить кванту с энергией i_0 одной молекулы при 0° . По Millikan'у $i_0 = 5,62 \cdot 10^{-14}$; отсюда следует, что наибольшая из приведенных квант равна энергии пяти миллионов молекул при 0° , и что кванта инфракрасного луча $\lambda = 26 \mu$ равна энергии одной молекулы при 0° . Легко убедиться, что при всякой температуре T энергия i одной молекулы и кванта $\epsilon_m = (h\nu)_m$ луча, обладающего в спектре черного излучения, при той же температуре T , наибольшей энергией, связаны равенством

$$\epsilon_m = (h\nu)_m = 3,4 i \quad \dots \quad (7)$$

Нам нет надобности останавливаться на дальнейшем ходе тех рассуждений и вычислений, которые привели Планк'а к окончательной формуле для $E(\lambda_1 T)$; об этом было подробно сказано в т. V. Приводим только вид этой формулы:

$$E(\lambda_1 T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{c^2 h}{e \frac{ch}{kT\lambda} - 1} \quad \dots \quad (8)$$

или сокращенно

$$E(\lambda_1 T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \dots \dots \dots (8, a)$$

где $c_1 = c^2 h$ и

$$c_2 = \frac{ch}{k}; \dots \dots \dots (8, b)$$

здесь c — скорость света, k — постоянная Boltzmann'a, равная $R:N$, где R — газовая постоянная, N — число Авогадро. Мы привели эти формулы, чтобы добавить результаты некоторых новейших работ.

В 1919 г. W. Nernst и Th. Wulf опубликовали обширное критическое исследование всех тех экспериментальных работ, которые были произведены для проверки формулы (8, а), которую названные ученые сокращенно пишут в виде

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} \dots \dots \dots (8, c)$$

где $C = c_1$, $x = c_2 : \lambda T$. Они принимают $c_2 = 14300$ и находят, что (8, с) должно быть дополнено эмпирической поправкой такого вида:

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} (1 + \alpha) \dots \dots \dots (9)$$

где α зависит от x , т.-е., при данном T , от λ . При $x = 0$ имеем $\alpha = 0$; затем α растет и при $x = 2,5$ достигает наибольшего значения $\alpha = 0,072$. Далее α убывает медленно; при $x = 10$ имеем $\alpha = 0,022$ и только при $x = 20$ получается $\alpha = 0$. Мы видим, что поправка, которую вводят Nernst и Wulf, весьма значительна, достигая 7% всего значения величины $E(\lambda_1 T)$! Эта работа заставила H. Rubens'a, при участии G. Michel'a произвести новую проверку формулы Планка и притом в области больших длин волн, в которой Nernst находил наибольшие отступления. Исследование было произведено для восьми лучей $\lambda = 4,002 - 4,990 - 6,992 - 8,944 - 12,04 - 16,05 - 22,3$ и $51,8 \mu$ и притом в широких пределах температур; напр., для $\lambda = 4,002 \mu$ от $T = 634^\circ$ до 1628° , для наибольших λ от $T = 289^\circ$ до 1831° . В результате оказалось превосходное согласие результатов наблюдений с формулой (8, а) Планка. Отступления не превышают 1%, т.-е. остаются в пределах ошибок наблюдений; они распределены без всякого порядка и притом как в одну, так и в другую сторону. Никакого «хода» в них не заметно. Наиболее вероятным значением для c_2 получается

$$c_2 = 14260 \dots \dots \dots (10)$$

§ 2. Кванты энергии и кванты действия. Нулевая энергия. Мы видели, что мысль о квантах появилась при разработке теории одного определенного и довольно специального явления, а именно испускания лучистой энергии находящимися в телах осцилляторами. Как было указано, строение осциллятора и происходящие в нем движения существенной роли не играют, хотя сам Planck и предположил, что осциллятор есть колеблющийся электрон. Мы можем, прежде всего, несколько обобщить основную мысль.

совершенно отделив ее от вопроса об испускании и поглощении лучистой энергии. Допустим, что существуют такие системы, вся энергия E (кинетическая и потенциальная) которых не может иметь значения, составляющие непрерывный ряд, по что E должно обладать одним из значений $E_1, E_2 \dots E_k \dots$, которые мы располагаем в возрастающий ряд.

$$E = E_1, E_2, E_3 \dots E_k \dots \dots \dots (11)$$

Промежуточные величины невозможны; число возможных значений энергии оставляем неопределенным, оно теоретически может быть и бесконечно большим. Каждому E_k соответствует определенное состояние системы, зависящее от относительного расположения частей системы, если таковые существуют, и от тех движений, которые в ней происходят. Соответственно значениям энергии, мы будем говорить о первом, втором, третьем ... k -том и т. д. состояниях системы. Переход системы от какого-либо одного в какое-либо другое состояние, напр., от k -того в i -тое, может совершаться только скачком, при чем энергия системы меняется также скачком. Обозначим изменение энергии при таком скачке через ΔE . Тогда

$$\Delta E = E_i - E_k \dots \dots \dots (12)$$

Если $i > k$, то $\Delta E > 0$ и самый переход системы из одного состояния в другое должно сопровождаться или даже вызываться притоком энергии извне; если же $i < k$, то $\Delta E < 0$, и перемена состояния системы сопровождается потерей энергии, связанной с возникновением, вне системы, эквивалентного количества энергии, того же, или какого-либо иного рода.

Мы имеем специальный случай, когда величины E_k составляют арифметическую прогрессию, и мы можем положить $E_k = k\varepsilon$. В этом случае

$$\Delta E = (i - k)\varepsilon \dots \dots \dots (12, a)$$

Такой случай мы имеем, когда рассматриваемая система сводится к материальной точке, совершающей гармонические колебательные движения; пусть ее масса m . Если эта точка есть электрон, то мы имеем осциллятор Planck'a. Уравнение движения напишем в виде

$$x = a \sin 2\pi\nu t, \dots \dots \dots (13)$$

где a — амплитуда, ν — частота колебаний, равная $1/T$, где T — период колебаний. Скорость v точки равна

$$v = 2\pi\nu a \cos 2\pi\nu t,$$

а скорость v_0 при прохождении через среднюю точку, т.е. при $t = 0$, равна

$$v_0 = 2\pi\nu a \dots \dots \dots (13, a)$$

Для энергии E имеем общее выражение

$$E = \frac{1}{2} m v_0^2 = 2m\pi^2 \nu^2 a^2 \dots \dots \dots (13, b)$$

Предположим, что ν есть величина данная, характерная для рассматриваемой системы; она равна (т. II)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{c}, \dots \dots \dots (13, c)$$

где c — коэффициент в выражении силы $f = -ctx$, действующей на массу m . Различные возможные состояния системы могут отличаться только амплитудами, и пусть a_k — амплитуда в k -том возможном состоянии, при котором энергия равна E_k . Тогда (13, b) и условие $E_k = k\varepsilon$, введенное Планск'ом для осциллятора, дают

$$E_k = 2m\pi^2\nu^2 a_k^2 = k\varepsilon \dots \dots \dots (14)$$

Этим равенством определяется k -тая возможная амплитуда. Допустим теперь, что $E = h\nu$, где h — постоянная Планск'а. Тогда (14) дает

$$2m\pi^2\nu a_k^2 = kh, \dots \dots \dots (15)$$

откуда

$$a_k^2 = \frac{h}{2m\pi^2\nu} k \dots \dots \dots (15, a).$$

$$E_k = kh\nu \dots \dots \dots (15, b)$$

Перейдем к квантам действия, идею о которых Планск высказал вскоре после того, как он ввел понятие о квантах энергии. Выясним мысль Планск'а на только-что рассмотренном примере колеблющейся массы m , т.е. осциллятора. Координате x соответствует количество движения или, как эту величину еще называют, импульс (т. I) p , равный

$$p = m \frac{dx}{dt} = mv = 2\pi\nu ma \cos 2\pi\nu t = b \cos 2\pi\nu t, \dots \dots \dots (16)$$

где $b = 2\pi\nu ma$ импульс при $t=0$. Из (13) и (16) получается

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1 \dots \dots \dots (17)$$

Состояние движения колеблющейся массы m определяется, в каждый момент времени t , величинами x и p . Возьмем на плоскости декартовы координаты и отложим на них величины x и p . Тогда состоянию нашей системы в момент t будет соответствовать определенная точка на плоскости, которая меняет свое положение, когда меняется состояние движения или «фаза» системы. Мы назовем эту точку фазовой точкой; она движется по фазовой плоскости. Когда m совершит полное колебание, x и p примут прежние значения, и фазовая точка возвратится к прежнему месту. Отсюда следует, что в данном случае фазовая точка описывает на фазовой плоскости замкнутую фазовую кривую. Формула (17) показывает, что эта кривая есть эллипс. Площадь S этого эллипса равна πab или, см. (16) и (13, b)

$$S = \pi ab = 2\pi^2\nu ma^2 = \frac{E}{\nu} \dots \dots \dots (18)$$

Итак, площадь S есть мера энергии E колеблющейся массы m . Всевозможным значениям энергии (при неизменном ν) E соответствует бесконеч-

ное число эллипсов, подобных друг другу (конечно, не конфокальных), так как отношение осей, см. (16),

$$\frac{b}{a} = 2\pi\nu m \dots \dots \dots (18, a)$$

есть величина для всех эллипсов одинаковая. На рис. 3 изображен ряд таких эллипсов; каждому из них соответствует определенное «состояние» рассматриваемой, простой системы.

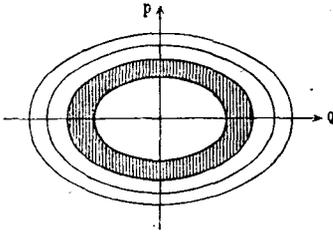


Рис. 3.

Идея Планска принимает теперь такую форму: не все эллипсы возможны, т.-е. соответствуют возможным состояниям системы. Возможен только ряд определенных эллипсов, которые мы и будем считать изображенными на рис. 3; они определяются тем, что площади кольцеобразных фигур, ограниченных двумя соседними эллипсами, должны быть равны между собой и равны величине h .

Пусть $S_1, S_2 \dots S_k \dots$ площади, ограниченные первым, вторым и т. д. эллипсами. Тогда идея Планска, имеющая характер аксиомы, может быть написана в виде

$$S_k - S_{k-1} = h \dots \dots \dots (18, b)$$

В простом, рассматриваемом здесь случае площадь S_1 первого эллипса равна h , и мы имеем

$$S_k = kh \dots \dots \dots (18, c)$$

Но $S_k = \pi a_k b_k$; далее, см. (16), $b_k = 2\pi\nu m a_k$ и след. $S = 2\pi^2\nu m a_k^2$. Теперь условие (18, c) дает

$$2\pi^2\nu m a_k^2 = kh \dots \dots \dots (18, d)$$

Отсюда получаются те же возможные амплитуды (15, a), которые мы получили, исходя из предположения, что энергия $E_k = k\varepsilon = kh\nu$. Само собой разумеется, что теперь общая формула (13, b) для кинетической энергии колеблющейся массы m дает, если подставить $a = a_k$ из (18, d) и E_k вместо E , формулу (15, b), т.-е. $E_k = kh\nu$.

Условие (18, b) может быть написано в виде

$$\iint dpdx = h, \dots \dots \dots (19)$$

где интеграл распространен на упомянутую кольцеобразную площадь. Если при постоянном x интегрировать по p и крайние значения p обозначить через p_k и p_{k-1} , то (19) переходит в

$$\int (p_k - p_{k-1}) dx = h \dots \dots \dots (19, a)$$

Условие (18, c) дает

$$\int p_k dx = kh \dots \dots \dots (19, b)$$

Планск постулирует, что формула вида (18, b) или (19, b) должна быть справедлива для всякой механической периодической системы, которая

обладает одною степенью свободы. В этом случае движение, совершающееся в системе, определяется одною переменною величиною, которая является функцией времени t ; обозначим ее через q . В рассмотренном, частном случае колеблющейся массы m мы имеем, см. (13), $q = x = a \sin 2\pi\nu t$ (на рис. 3 абсцисса уже обозначена через q). Пусть E кинетическая энергия движения; из механики известно, что импульс p , соответствующий координате q , определяется формулой

$$p = \frac{dE}{dq}, \dots \dots \dots (20)$$

где $q' = \frac{dq}{dt}$. Допустим, что движение периодическое. Принимая q и p за декартовы координаты точки на плоскости, мы получаем на ней фазовую линию, соответствующую определенному состоянию системы с определенной энергией E . По постулату Planck'a только те состояния системы возможны, для которых, соответственно (19, b),

$$\int p_k dq = kh \dots \dots \dots (21)$$

Интеграл берется для всех значений величины q , соответствующих одному полному периоду. Для случая осциллятора мы имеем $q = x$, $q' = v$, $E = \frac{1}{2}mv^2$, а потому

$$p = \frac{\partial E}{dq'} = \frac{dE}{dv} = mv \dots \dots \dots (21, a)$$

согласно (16).

Рассмотрим еще один пример только-что изложенного, а именно ротатор, т.-е. материальную частицу массы m , равномерно движущуюся со скоростью v по окружности радиуса a . Угол φ , который составляет радиус a с каким-либо начальным его положением, мы примем за координату, так что $q = \varphi$. Тогда скорость

$$v = a \frac{d\varphi}{dt} = a\varphi' \dots \dots \dots (22)$$

Для кинетической энергии имеем

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}ma^2\varphi'^2 \dots \dots \dots (22, a)$$

Формула (20), в которой $q' = \varphi'$, дает импульс

$$p = ma^2\varphi' \dots \dots \dots (22, b)$$

(22) и (22, b) дают

$$p = mva \dots \dots \dots (22, c)$$

Сравнивая (22, c) с (4), мы видим, что p есть момент количества движения массы m относительно центра окружности, по которой она движется. Для энергии E имеем выражение

$$E = \frac{1}{2}p\varphi' \dots \dots \dots (22, d)$$

Обозначим через ν число оборотов в единицу времени. Тогда $\varphi' = 2\pi\nu$ и

$$E = \pi r \nu \dots \dots \dots (22, e)$$

Радиус a орбиты оставался до сих пор совершенно неопределенным; различные a определяют различные состояния системы. Положим теперь, что не все состояния системы возможны, но лишь те, которые удовлетворяют квантовым условиям (21). Это значит, что движение может происходить только по определенным окружностям, радиусы которых мы обозначим через $a_1, a_2, a_3 \dots a_k \dots$; скорости обозначим соответственно через $v_1, v_2, v_3 \dots v_k \dots$. Тогда (22, e) дает

$$p_k = m v_k a_k \dots \dots \dots (22, f)$$

Вставив (22, f) и $q = \varphi$ в (21), мы должны взять интеграл в пределах от $\varphi = 0$ до $\varphi = 2\pi$. Тогда получаем

$$\int_0^{2\pi} m v_k a_k d\varphi = k h$$

или

$$2\pi m v_k a_k = k h,$$

откуда получается

$$m v_k a_k = p_k = k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (23)$$

Момент количества движения должен быть целым кратным от $\frac{h}{2\pi}$. Для радиусов a_k возможных орбит мы формулы получить не можем, так как неизвестна та зависимость скорости v от радиуса a , которая определяется механическими условиями системы. Для энергии E_k на k -той возможной орбите имеем, см. (22, e) $E_k = \pi p_k \nu_k$; вставив p_k из (23), получаем

$$E_k = \frac{1}{2} k h \nu_k \dots \dots \dots (23, a)$$

Если назвать $h\nu_k$ квантой, то энергия равна целому числу полуквант. Но такое название здесь не имеет смысла, ибо нет аналогии с квантой $h\nu$ осциллятора, для которого ν есть данная, характерная для него величина, см. (13, c). Для ротатора же ν_k , хотя и аналогично ν , но имеет для каждой орбиты свое специальное значение.

Если в (22, a) подставить φ' из (22, b), то получается

$$E = \frac{p^2}{2ma^2} \dots \dots \dots (23, b)$$

Но (23) дает

$$p = \frac{kh}{2\pi},$$

а потому

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m a^2} \dots \dots \dots (23, c)$$

Энергия растет пропорционально квадрату квантового числа.

Как уже было сказано, формула вида (18, b) или (19, b) должна быть приложима ко всякой системе, которая обладает одною степенью свободы и имеет периодическое движение. Для такой системы существует только одна пара переменных величин q и p . Допускается, что система может существовать только в одном из ряда определенных состояний, которым соответствуют значения E_k энергии. Эти состояния определяются основной формулой

$$\int pdq = kh \dots \dots \dots (24)$$

Здесь интеграл распространен на один полный период движения. Определение возможных состояний системы при помощи условия (24) называется квантованием системы. Впоследствии было показано, каким образом следует производить квантование, когда система обладает несколькими степенями свободы, а также когда ее движение не периодическое. Мы этот вопрос рассмотрим в следующем параграфе.

В заключение этого параграфа скажем несколько слов по вопросу о нулевой энергии, тесно связанному с учением о квантах. Этот вопрос был рассмотрен в т. III (гл. 4, о теплоемкости, § 16); он возник в связи со второй гипотезой Планка, допускающей, что осциллятор испускает лучистую энергию целыми квантами, но поглощает ее непрерывной струей. Оказывается, что в этом случае осциллятор обладает при абсолютном нуле температуры остаточной энергией, равной $\frac{h\nu}{2}$. Спор о существовании такой нулевой энергии до сих пор нельзя считать решенным. Настойчивым ее защитником является W. Nernst (1916), который в ряде работ проводил мысль, что световой эфир содержит в себе колоссальные запасы энергии, которые и поддерживают в каждом из колеблющихся элементов материи нулевую энергию, когда температура падает до $T=0^\circ$. Основываясь на некоторых соображениях, Nernst находит, что в 1 куб. см эфира содержится запас энергии порядка 10^{16} малых колорий.

За существование нулевой энергии говорят разного рода явления, в особенности магнитные. Теория Langevin'a (т. IV) и др. предполагает, аналогично старой теории Ampère'a, что ферро-, пара- и диамагнетизм вызывается движением электронов по круговым орбитам; она находит опору в опытах A. Einstein'a и W. J. de-Haas'a, которые были описаны в т. IV. Магнетизм не исчезает при самых низких, достижимых температурах, откуда следует, что движение не перестает существовать, и нет указаний, которые заставляли бы предположить, что оно исчезает при абсолютном нуле температуры. Из новейших упомянем о работе K. Bannwitz'a и F. Simon'a (1923), которые двумя путями приходят к заключению о существовании нулевой энергии. Во-первых, они, основываясь на идеях F. A. Lindemann'a (1910) о плавлении тел, приведшей к формуле для числа ν «собственных» колебаний твердого тела (т. III, гл. 4, § 19), находят, что для водорода существование нулевой энергии обладает значительною степенью вероятности. Во-вторых, они рассматривают отступления семи газообразных веществ от правила Trouton'a (т. III) и находят, что эти отступления исчезают, т.-е.

постоянная Trouton'a приближается к нормальной величине 20 — 22, если принять во внимание нулевую энергию. Оказывается, что последняя, сравнительно со скрытой теплотой плавления (22 по Nernst'y), весьма велика у гелия. Возможно, что в этом заключается причина незатвердевания жидкого гелия даже при 0,9° абс. температуры. Независимость радиоактивных явлений от температуры также говорит в пользу существования нулевой энергии, как указывает Планк.

§ 3. Квантование. Адиабаты. В предыдущем параграфе мы ввели понятие о квантовании данной системы, обладающей одной степенью свободы. Это значит, что энергия E системы может быть представлена как функция одной переменной координаты q , которая, с своей стороны, есть функция времени. Ей соответствует импульс p , определяемый формулой (20), т. е.

$$p = \frac{\partial E}{\partial q} \dots \dots \dots (25)$$

Для осциллятора $q = x$, $p = mv$ и формула (24), т. е.

$$\int pdq = kh, \dots \dots \dots (25)$$

в которой интеграл распространен на одно полное колебание, дает условие (15) или (18, d) для возможных амплитуд. Для ротатора $q = \varphi$, импульс (вернее импульсная координата, или момент импульса) $p = mva$, см. (22, e), и интеграл (26), распространенный на полный оборот, дают условие (23) для радиусов возможных орбит.

Вопрос усложняется, когда мы имеем дело с системой, обладающей двумя или большим числом степеней свободы. Мы должны здесь ограничиться весьма немногими намеками, так как при более подробном изложении пришлось бы пользоваться такими формулами механики, которые в нашем «Курсе Физики» не встречались, и вообще выйти из тех рамок, которых мы до сих пор держались.

Приходится различать разные случаи, начиная от более простых и переходя к более сложным. Вопрос, как и для случая системы с одной степенью свободы, сводится к определению возможных состояний системы и соответствующих им значений E_1, E_2, E_3 и т. д. ее энергии. Такое определение мы назвали квантованием системы. Для системы с одной степенью свободы, в которой происходит строго периодическое движение, задача решается формулой (26), при чем k называется квантовым числом. Для более сложных случаев вопрос сводится к отысканию тех правил, согласно которым должно быть произведено, в каждом частном случае, квантование.

Мы имеем первый случай усложнения, когда квантованию должна подвергаться система с двумя степенями свободы, при чем, однако, совершающееся в ней движение, как и в предыдущем, простейшем случае, строго периодическое. Для такой системы Sommerfeld (1916) дал простое правило квантования, которое заключается в следующем. Состояние системы определяется двумя переменными координатами q_1 и q_2 , которым соответствуют две импульсные координаты, или просто импульсы p_1 и p_2 ,

которые определяются по схеме формулы (25), при чем предполагается, что каждый из импульсов есть функция только той координаты, которой он соответствует. В этом случае следует написать два квантовых условия вида (26)

$$\int p_1 dq_1 = k_1 h \quad \int p_2 dq_2 = k_2 h, \quad \dots \quad (27)$$

при чем пределы интегралов должны быть выбраны так, чтобы каждая из координат q_1 и q_2 проходила весь цикл значений, однозначно определяющих все фазы состояния системы. Это правило Зоммерфельд и приложил к случаю, когда круговая орбита рассмотренного нами ротатора заменяется орбитой эллиптической. Введем обычные полярные координаты r (радиус вектор) и азимутальный угол φ , взяв начало координат в одном из фокусов эллипса. Если соответствующие импульсы обозначить через p_r и p_φ , то квантовые условия примут вид

$$\int p_\varphi d\varphi = k_\varphi h \quad \int p_r dr = k_r h \quad \dots \quad (27, a)$$

где k_φ и k_r два целых числа. Пределы первого интеграла очевидно 0 и 2π . Второй интеграл следует взять от наименьшего значения r_{min} (перигелий) до наибольшего r_{max} (афелий) и опять назад к r_{min} . Число k_φ называется азимутальным, k_r — радиальным квантовыми числами. С вопросом о квантовании эллиптического движения мы еще встретимся в одной из следующих глав, где он будет изложен с большою подробностью. Мы увидим впоследствии, как Н. Вohr видоизменил правило Sommerfeld'a, т.е. условия (27, а).

Сказанное о системе с двумя степенями свободы может быть распространено и на систему с произвольным числом n степеней свободы, если мы имеем n координат $q_1, q_2 \dots q_n$ и n импульсов $p_1, p_2 \dots p_n$, при чем $p_i = f(q_i)$, т.е. каждый импульс есть функция только одной соответствующей ему координаты. Мы имеем в этом случае, по Sommerfeld'y, n квантовых условий вида

$$\int p_i dq_i = k_i h \quad (i = 1, 2, 3 \dots n) \quad \dots \quad (27, b)$$

В этом случае говорят, что переменные q отделяются, и система называется (см. Sommerfeld, «Atombau und Spektrallinien», 4-е изд., стр. 104, 1924 г.) условно периодической. Вопрос о том, как следует поступать, когда условие $p_i = f(q_i)$ не удовлетворено, т.е. переменные не отделяются, еще не решен.

Условно периодическим является и тот случай, когда, напр., в системе с двумя степенями свободы координаты q_1 и q_2 хотя и колеблются периодически между двумя постоянными пределами, но продолжительности периодов неодинаковые у q_1 и q_2 . Такой случай мы имеем, когда частица движется по эллипсу, обладающему прецессией, т.е. вращающемуся вокруг одного из своих фокусов, вследствие чего, напр., перигелий перемещается по окружности, в центре которого находится этот фокус. При этом, очевидно, орбита частицы не замкнута. Но и в этом случае можно, как говорит Sommerfeld, произвести квантование, если взять координаты,

которые меняются периодически, каковыми и являются полярные координаты r и φ . Но периоды их неодинаковые. Если перигелий смещается по направлению движения частицы, то период радиуса r очевидно больше периода азимута φ ; если движение перигелия совершается в обратную сторону, то период радиуса меньше периода угла φ .

Когда является задача квантования какой-либо системы, то возникает весьма важный и трудный вопрос о выборе координат q , когда число степеней свободы больше одного. Дело в том, что величина pdq инвариантна для системы с одной степенью свободы, т.-е. не зависит от выбора координат. Но при большем числе степеней свободы отдельные величины $p_i dq_i$ не инвариантны, и потому равенства (25, b) дают различные результаты в зависимости от выбора координат. Между тем задача о квантовании системы, т.-е. об определении ее возможных состояний, очевидно может иметь только одно решение. Вот и спрашивается: какие же надо выбрать координаты, чтобы получить верное решение? На этот вопрос ответили К. Schwarzschild (1916), P. S. Epstein (1916) и А. Einstein (1917). Изложение их работ выходит из рамок этой книги. Заметим только, что А. Einstein исходит из того факта, что, хотя величина $p_i dq_i$ не инвариантна, но сумма

$$\sum_1^n p_i dq_i = \text{const}, \dots \dots \dots (28)$$

т.-е. инвариантна, не зависит от выбора координат.

Нам остается сказать об одной из наиболее важных глав учения о квантах и о квантовании. Ее значение непрерывно возрастает, над ее детальной разработкой трудятся иностранные и русские (Ю. А. Крутков и др.) ученые, расширяется круг проблем, для решения которых она указывает возможные пути. Однако содержание этой главы слишком тесно связано с целым рядом таких вопросов, разбором которых мы здесь не сочли возможным заняться, как слишком выходящих за пределы тех рамок, которые поставлены общему характеру этой книги. Мы имеем в виду главу об адиабатических инвариантах или о гипотезе адиабат (Adiabatenhypothese), как ее называет ее автор Р. Ehrenfest (1914); N. Bohr дает этому учению название: «принцип возможности механического преобразования» (Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit). По указанным причинам мы должны ограничиться немногими словами.

Состояние системы определяется в каждый данный момент координатами q (функциями времени) и, кроме того, некоторыми параметрами, которые постоянны, т.-е. от времени не зависят. Последние определяются внутренним устройством системы, напр., существующими в ней связями, или внешними влияниями; к последним могут относиться напряжения полей тяготения, магнитного или электрического. Предположим, что система находится в одном из «возможных» состояний, определяемых квантовыми условиями, и что мы хотя бы один из параметров начинаем весьма медленно менять, строго говоря — бесконечно медленно, так что за время очень малого изменения Δs параметра s в системе происходит весьма большое число

присущих ей периодических движений. Изменение параметра s представляет процесс чисто механического характера. Такой процесс Р. Ehrenfest называет адиабатическим обратимым, по аналогии с обратимыми адиабатическими процессами в термодинамике. В этих последних процессах величины, определяющие тепловое движение, не подвергаются непосредственному воздействию, но лишь косвенному, напр., при изменении объема; так, и в процессах, введенных Эренфестом, на движение системы непосредственно влияния не производится. В обоих случаях мы имеем бесконечно медленные, обратимые процессы, каждый из элементов которого соответствует равновесному состоянию. Те величины, которые остаются неизменными при таком процессе, называются адиабатическими инвариантами. Их отыскание для данной системы и представляет одну из важных задач современной физики. В замечательной статье Ю. А. Круглова (1921) рассмотрено большое число примеров отыскания адиабатических инвариантов. Мы должны ограничиться одним знаменитым примером маятника.

Положим, что маятник состоит из невесомой нити длины l , к нижнему концу которой прикреплена масса m . Верхний конец некрепко зажат в тисках, через которые можно тянуть нить вверх, вследствие чего длина l будет постепенно уменьшаться. Здесь мы имеем внешнее воздействие на длину l , которая и играет роль параметра, постоянного во время периодических движений маятника, совершающихся при отсутствии внешнего воздействия. Полагаем, что за время, пока происходит малое изменение dl длины нити ($dl < 0$), маятник успевает совершить большое число колебаний, частота которых ν равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} \dots \dots \dots (29)$$

Пусть φ —переменное отклонение маятника, играющее здесь роль координаты q . Натяжение F нити в данный момент очевидно равно

$$F = mg \cos \varphi + ml \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \dots \dots \dots (29, a)$$

(сила тяжести и центробежная сила). Угловую амплитуду обозначим через φ_0 , полагая, что это величина малая, так как маятник совершает гармонические колебания движения:

$$\varphi = \varphi_0 \sin 2\pi \nu t \dots \dots \dots (29, b)$$

Чтобы уменьшить длину нити на величину dl , приходится совершить положительную работу $dR = -\bar{F}dl$, где \bar{F} среднее значение натяжения за целый период качания. Таким образом, см. (29, a),

$$dR = -\bar{F}dl = -mg \overline{\cos \varphi} + ml \overline{\left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2} \dots \dots \dots (29, c)$$

Здесь и дальше черты обозначают средние значения. Полагая, что φ малая величина, так что можно принять $\cos \varphi = 1 - \frac{1}{2} \varphi^2$, легко найти, что, см. (29),

$$\overline{\cos \varphi} = 1 - \frac{\varphi_0^2}{4} \quad \text{и} \quad \overline{\left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2} = \frac{g \varphi_0^2}{l \cdot 2}$$

Отсюда
$$dR = -mg dl - mg \frac{\varphi_0^2}{4} dl \dots \dots \dots (30)$$

Первый член выражает работу поднятия груза mg на высоту dl ; второй член, т.-е. работа

$$dR' = -\frac{1}{4} mg \varphi_0^2 dl \dots \dots \dots (30, a)$$

равна приращению энергии E маятника. При гармоническом колебательном движении энергия равна $E = \frac{1}{2} mv_0^2$, где v_0 — скорость массы m при $\varphi = 0$, так что $v_0 = 2\pi\nu l \varphi_0$. Это дает, если вместо ν вставить (29),

$$E = \frac{1}{2} mgl\varphi_0^2 \dots \dots \dots (30, b)$$

Отсюда

$$dE = \frac{1}{2} mg\varphi_0^2 dl + mgl\varphi_0 d\varphi_0 \dots \dots \dots (30, c)$$

Из равенства $dE = dR'$ мы получаем, см. (30, a), после сокращения на $mg\varphi_0$,

$$-\frac{3}{4} \varphi_0 dl = l d\varphi_0 \dots \dots \dots (31)$$

Интегрирование (переменные отделяются) дает, если C постоянное,

$$l^3 \varphi_0 = C \dots \dots \dots (32)$$

Отсюда видно, что адиабатическое уменьшение длины нити вызывает увеличение амплитуды колебаний; линейная же амплитуда $l\varphi_0$ при этом уменьшается. Если подставить φ_0 из (32) в (30, b), то получается

$$E = \frac{Cmg}{2\sqrt{l}} \dots \dots \dots (32, a)$$

Энергия увеличивается, когда l уменьшается и притом обратно пропорционально \sqrt{l} . Если в (32, a) подставить l из (29), то получается $E:\nu = C\pi m\sqrt{g}$, т.-е. постоянная величина. Средняя кинетическая энергия \bar{E}_k за время $T = 1:\nu$ полного качания равняется $\frac{1}{2} E$ (т. I). Кроме того,

$$\bar{E}_k = \frac{1}{T} \int_0^T E_k dt \dots \dots \dots (32, b)$$

Таким образом мы можем написать

$$2 \int_0^T E_k dt = T \bar{E}_k = 2 \frac{\bar{E}_k}{\nu} = \frac{E}{\nu} = \text{const} \dots \dots \dots (33)$$

Эта формула показывает, прежде всего, что при адиабатическом изменении состояния маятника его энергия и частота колебаний растут друг другу пропорционально. Наиболее важный результат заключается, однако, в следующем. Величина $E_{kin} dt$ представляет элементарное «действие».

И мы видим, что интеграл наименьшего действия, распространенный на целый период, есть адиабатический инвариант. Другой пример представляет тело, одна из точек которого закреплена неподвижно, так назыв. асимметрический волчок, адиабатическое изменение состояния которого произойдет, если бесконечно медленно изменять его три главных момента инерции. Мы не приводим дальнейших примеров таких инвариантов, которые, как сказано, можно найти в статье Ю. А. Круткова.

Рассмотренный пример облегчит понимание сущности учения П. Эрнфеста о той роли, которую играют адиабатические инварианты при квантовании системы. Сам Эрнфест формулирует свой принцип примерно такими словами: «Если подвергнуть систему адиабатическому обратимому процессу, исходя из возможного ее состояния, т.е. такого, которое удовлетворяет квантовым условиям, то она переходит в новое состояние, которое оказывается также возможным». Обратное: вообразим себе системы в некотором состоянии движения; если оказывается возможным перевести их при помощи адиабатического и обратимого процесса в такое состояние, возможность которого уже доказана путем квантования, то мы в праве заключить, что исходное состояние также было возможно, т.е. удовлетворяет квантовым условиям. Широкое применение получил этот метод при изучении влияния магнитного и электрического полей на разного рода системы. Расширение учения об адиабатических инвариантах дал К. Försterling (1924).

§ 4. Предварительное о световых квантах. В т. X, глава 9, части третьей (переменное магнитное поле) § 11, п. IV, было кратко сказано об идеях А. Einstein'a (1905), относящихся к вопросу о строении лучистой энергии; термин «световые кванты» там не был упомянут. Мы намерены во второй части посвятить этому вопросу особую главу и показать, что борьба за световые кванты представляется наиболее жгучим, интересным и важным вопросом современной физики, и что эта борьба, чреватая великими возможностями, заставляет думать, что физика близка к новому, грандиозному перевороту в области ее наиболее важных и основных представлений. Сейчас мы ограничимся кратким напоминанием основной мысли А. Einstein'a и добавим лишь некоторые общие соображения.

А. Einstein исходит из первоначальной гипотезы Planck'a, согласно которой лучеиспускающие центры испускают и поглощают лучистую энергию целыми квантами энергии, из которых каждая содержит количество $h\nu$ эргов. Итак, из одного тела *A* вылетают кванты (не добавляем слова «энергии», так как в этом параграфе речь будет идти только о квантах энергии, а не о квантах действия); другое тело *B*, находящееся на произвольном расстоянии от *A*, поглощает кванты. Спрашивается: что же мы имеем в промежуточном между *A* и *B* пространстве? Эйнштейн высказал бесконечно смелую мысль, что и поток лучистой энергии состоит из отдельных квант, не связанных между собой и летящих со скоростью *c* света. Они представляют нечто в роде атомов лучистой энергии и их называют световыми квантами, хотя мысль Эйнштейна, понятно, относится ко всем случаям лучистой энергии, а не только

к видимому свету. Здесь мы имеем явное возвращение к теории Ньютона истечения света, с тою, однако, существенной разницей, что частицы света, или, вернее, лучистой энергии, могут содержать беспредельно различные количества энергии в зависимости от характерной для каждого рода частиц величины ν . Однако, мы знаем, что огромное число разнообразных световых явлений весьма легко и всесторонне объясняется гипотезой, что свет, или вообще лучистая энергия, есть распространяющееся в пространстве колебательное движение, при чем величина ν и связанная с нею величина $\lambda = c:\nu$ имеют простое, удобопонятное и реальное значение числа колебаний в одну секунду и длины волны. Сейчас для нас даже безразлично, принимать ли старую теорию упругих колебаний частиц эфира или электромагнитную теорию света. Волновая теория объясняет отражение и преломление, интерференцию и диффракцию, поляризацию всех видов, двойное лучепреломление и т. д., и т. д. световых лучей. Не видно, чтобы теория световых квант могла дать сколько-нибудь простое и удобопонятное объяснение какого-либо из перечисленных явлений, кроме, пожалуй, отражения. Из них наиболее типичное — интерференция лучей, возникновение которой очень трудно себе представить иначе как только сочетанием нескольких колебательных движений. Но далее: летящая в пространстве кванта характеризуется содержащимся в нем запасом $h\nu$ энергии. Но величина ν ведь взята из учения о колебательном движении, где ее смысл прост и понятен. Но какой же смысл имеет буква ν в теории световых квант? Летит клочок лучистой энергии, содержащий энергию $h\nu$. Тут ν является как бы простым численным коэффициентом, различным для различных существующих сортов квант, при чем совершенно отсутствует представление о числе, которое показывало бы, сколько раз некоторое событие совершается в единицу времени, и, тем более, такое событие, фаза которого периодически и непрерывно меняется. Однако, уже в т. V (см. выше) был указан ряд таких явлений, которые громко и убедительно говорят за теорию световых квант, а с точки зрения волновой теории столь же непонятны, как интерференция с точки зрения световых квант.

Дальнейшее, широкое развитие всех сюда относящихся вопросов, а также многочисленные теоретические и поразительные новые экспериментальные открытия мы надеемся рассмотреть в особой главе. Здесь мы ограничимся лишь немногими общими соображениями. Впрочем, в конце следующего § 5 мы еще раз возвратимся к этому вопросу. Таковые соображения были высказаны А. А. Logent'ом в 1910 г. Они заключаются в следующем. Мы знаем, что два луча могут только в том случае интерферировать, когда они когерентны, т.-е. исходят от одного и того же лучеиспускающего центра. При этом один луч может быть значительно сдвинут относительно другого, т.-е. их разность хода может достигать 1 — 2 миллионов длин волн, что соответствует сдвигу порядка одного метра. Трудно себе представить, чтобы кванты, исходящие последовательно и независимо друг от друга от данного испускающего центра, могли обладать, в какой-либо форме, тем свойством, которое играло бы роль когерентности лучей в теории колебательного движения. Это наводит на мысль, хотя и не очень ясно обоснованную, что продольные

размеры кванты, считааемые по направлению ее движения, должны быть весьма велики, т.-е. порядка одного метра. Но нечто подобное относится и к поперечным размерам кванты, к их толщине, считааемой перпендикулярно к направлению ее движения. Дело в том, что если покрыть одну из половин хорошего объектива зрительной трубы, то изображение звезды получается несколько больших размеров, чем в том случае, когда обе половины объектива открыты. Это происходит от того, что некоторые части изображения звезды исчезают вследствие интерференции лучей, соответствующих двум разным половинам объектива. Опять приходится предположить, что интерференция, от чего бы она ни происходила, при квантовом строении лучистой энергии, возможна только в том случае, когда то, что интерферирует, принадлежит одной и той же кванте. Отсюда следует, что и поперечные размеры кванты должны быть не малы. Но в таком случае непонятно действие огромных квант на наш глаз, когда мы видим звезду, и кванты должны проходить через сравнительно крошечный зрачок глаза. Приходится ввести более или менее произвольные дальнейшие гипотезы относительно способности квант разделяться на части, которые затем в глазу вновь соединяются в целые кванты, действующие на сетчатую оболочку глаза, которая способна отличать друг от друга различные кванты по характерному для них числу ν .

Эти затруднения, указанные Н. А. Lorentz'ом, старались разными способами обойти. Так, напр., М. Wolfke (1913) предположил, что поток лучистой энергии, т.-е. распространяющееся колебательное движение, только тогда распадается на кванты, когда плотность его энергии делается весьма малою. В этом случае можно себе представить, что некоторое число квант, расположенных рядом или друг за другом, сохраняют некоторую внутреннюю связь, когерентность, и потому способны интерферировать.

В той же статье Н. А. Lorentz указывает на затруднения, к которым приводит мысль о поглощении лучистой энергии целыми квантами. Ведь может случиться, что лучистая энергия, которая, начиная с определенного момента, напр., после того, как уже была поглощена кванта, притекает к поглощающему центру, прекращается, прежде чем до центра доходит новая целая кванта. Тогда этот центр и не должен начать поглощение. «Но—спрашивает Н. А. Lorentz—откуда же центр может знать, сколько времени приток лучистой энергии еще будет продолжаться? Приходится допустить, что частица временно удерживает протекающую энергию, пока не накопится целая кванта, и выпускает эту энергию, когда такого накопления не происходит». Вот это-то затруднение и заставило Planck'a перейти к гипотезе о поглощении лучистой энергии непрерывной струей. Дальнейшее развитие вопроса о световых квантах, в особенности за самое последнее время, т.-е. с 1922 года, надеемся рассмотреть в особой главе.

§ 5. Вывод А. Einstein'a формулы Planck'a для черного излучения.

В т. V было изложено учение Planck'a о лучеиспускании абсолютно черного тела, приведшее к важной формуле, которую мы можем написать в виде

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (34)$$

Здесь u_ν —количество лучистой энергии, которое содержится в единице объема и частоты которой заключаются между ν и $\nu + d\nu$, так что вся энергия J в единице объема равна

$$J = \int_0^\infty u_\nu d\nu.$$

Это—та величина, которая по закону Стефана (т. II и V) пропорциональна T^4 , где T —абсолютная температура. Предполагается, что пространство наполнено черным излучением. Далее, в формуле (34) α и h —постоянные и k —постоянная Больцманна, равная $R : N$, где R —газовая постоянная, N —число Авогадро (т. II).

А. Einstein дал в 1916 г. поразительно простой вывод формулы (34) в работе, которая, кроме этого вывода, содержит еще другие важнейшие новые мысли. В этом выводе А. Einstein пользуется законом смещения Вина (т. II и V), также относящимся к черному излучению. Этот закон гласит, что зависимость u_ν , во всяком случае, должна быть видна

$$u_\nu = \nu^3 \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right), \dots \dots \dots (35)$$

где φ —знак функциональной зависимости, остающейся неопределенной. Предположим, что некоторое пространство наполнено черным излучением, и что в нем же находятся, в огромном количестве, частицы, которые способны испускать и поглощать лучистую энергию частоты ν , при чем ν может принимать всевозможные значения от нуля до бесконечности, если рассматривать совокупность всех частиц. Для каждой частицы существует ряд определенных, возможных состояний, которые мы символически обозначим через S_1, S_2, S_3 и т. д., им соответствуют определенные запасы внутренней энергии E_1, E_2, E_3 и т. д. Частица может переходить от одного состояния в другое, с потерей или с поглощением энергии, смотря по направлению перехода. Положим, что S_n и S_m суть два возможных состояния, которым соответствуют энергии E_n и E_m и пусть

$$E_n < E_m, \dots \dots \dots (36)$$

так что переход $S_n \rightarrow S_m$ сопровождается поглощением, переход $S_m \rightarrow S_n$ испусканием энергии. Когда вся рассматриваемая система частиц и черного излучения находится в стационарном состоянии, весь запас E энергии есть величина постоянная. В какой-либо данный момент времени эта энергия распределена между всеми частицами, при чем число N_m частиц, обладающих в этот момент энергией E_m , легко определяется по методу статистической механики (т. V), дающему

$$N_m = p_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \dots \dots \dots (37)$$

Здесь T —абсолютная температура системы, k —постоянная Больцманна и p_m —коэффициент, зависящий от рода частиц и от их состояния, но не зависящий от T . Аналогичная формула дает число N_n частиц, находящихся, в тот же момент, в состоянии S_n ; вместо p_m и E_m будут стоять

величины p_n и E_n . Рассмотрим переходы между состояниями S_m и S_n . Прежде всего ясно, что самопроизвольно, т.е. без внешнего воздействия, возможен только переход

$$S_m \rightarrow S_n, \dots \dots \dots (37, a)$$

при чем частица теряет энергию $E_m - E_n$; допускаем, что она переходит в энергию лучистую, т.е. что частица при этом переходе лучеиспускает. Обозначим через dw_m вероятность того, что такой переход действительно совершится за время dt . Ясно, что dw_m пропорционально dt , так что можно написать

$$dw_m = A_m^n dt, \dots \dots \dots (38)$$

где A_m^n постоянная, численное значение которой должно зависеть от избранных двух состояний S_m и S_n . Формулы (37) и (38) дают число частиц, в которых за время dt действительно совершается переход $S_m \rightarrow S_n$; она равна

$$N_m dw_m = p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \dots \dots \dots (39)$$

Под внешним влиянием лучистой энергии, окружающей частицы, могут происходить переходы в обоих направлениях; в одном случае с испусканием энергии $E_m - E_n$, в другом — с поглощением того же количества энергии. Вероятность каждого из этих переходов должна быть пропорциональна dt . Einstein вводит простейшее допущение, что она пропорциональна величине плотности u_ν лучистой энергии. Для переходов $S_m \rightarrow S_n$ и $S_n \rightarrow S_m$ мы, соответственно, имеем вероятности

$$B_m^n u_\nu dt \text{ и } B_n^m u_\nu dt, \dots \dots \dots (40)$$

где B_m^n и B_n^m коэффициенты, аналогичные A_m^n в (38). Число молекул, подвергающихся, за время dt , этим двум превращениям, равно, аналогично (39),

$$u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \text{ и } u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} dt \dots \dots \dots (40, a)$$

Полагая, что настало стационарное состояние, т.е. что величина N_m , см. (37), не меняется, мы должны иметь равенство чисел частиц совершающих за время dt переходы $S_m \rightarrow S_n$ и $S_n \rightarrow S_m$, т.е.

$$u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} = u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} + p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} \dots \dots \dots (41)$$

Когда температура T беспредельно растет, все три показательные функции делаются равными единице, так что (41) приближается к виду

$$u_\nu (p_n B_n^m - p_m B_m^n) = p_m A_m^n \dots \dots \dots (42)$$

Однако несомненно, что, вместе с T , и величина u_ν делается бесконечно большою. Отсюда следует, что величина в скобках должна равняться нулю, т.е. что

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \dots \dots \dots (43)$$

Вставив это в первый член равенства (41) и сократив на p_m , находим

$$u_\nu = \frac{(A_m^n : B_m^n)}{e \frac{E_m - E_n}{kT} - 1} \dots \dots \dots (44)$$

Сравним (44) с формулой (35) Вина, которая выведена (т. V) на твердых основах механики и термодинамики, ничего гипотетического в себе не содержит и потому должна соответствовать действительности. Мы видим, во-первых, что числитель в (44) должен быть пропорционален ν^3 ; обозначим коэффициент пропорциональности через α , т.-е. положим

$$A_m^n : B_m^n = \alpha \nu^3 \dots \dots \dots (45)$$

Во-вторых, числитель в (44) должен быть функцией от $\frac{T}{\nu}$, откуда следует, что $E_m - E_n$ пропорционально ν ; обозначим коэффициент пропорциональности через h , так что

$$E_m - E_n = h\nu \dots \dots \dots (46)$$

Вставив (45) и (46) в (44), получаем

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e \frac{h\nu}{kT} - 1} \dots \dots \dots (47)$$

т.-е. как раз формулу (34) Планка. Этот вывод дал нам, как бы мимоходом, еще одну из важнейших формул современной физики, фундаментальное значение которой выяснится в следующей главе, а именно формулу (46). Она нам говорит, что при всяком переходе системы из одного возможного состояния в другое испускается или поглощается как раз одна кванта лучистой энергии. Понятно, что это относится к рассмотренному случаю стационарного состояния между системами и окружающей их лучистой энергией.

Как уже было сказано, статья А. Einstein'a содержит еще дальнейший, пожалуй не менее важный, научный материал. Einstein указывает, что при описанном взаимодействии между материей и лучистой энергией должен происходить между ними также и обмен импульсов. Этот обмен не должен изменить того распределения скоростей систем, которое устанавливается само собою вследствие взаимных столкновений между системами. А. Einstein доказывает, что это возможно только в том случае, когда испускание энергии $E_m - E_n$ при переходе системы из состояния S_m в состояние S_n происходит не в виде шаровых волн, т.-е. равномерно во все стороны, но лишь по одному определенному направлению, определяемому статистически по законам случайных событий. Такое одностороннее испускание называется в немецких сочинениях точечным (Punktsahlung) или булавочным испусканием (Nadelstrahlung). Особенно важно указание Einstein'a, что такой взгляд на

испускание и поглощение лучистой энергии с необходимостью приводит к учению об атомном строении этой энергии, т.-е. к той теории световых квант, о которой в предыдущем § 4 были даны некоторые предварительные сведения.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 1.

- W. Nernst* u. *Th. Wulf*. Verh. d. d. phys. Ges. 1919, p. 294.
H. Rubens u. *G. Michel*. Berl. Ber. 1921, p. 590; Phys. Ztschr. 1921, p. 569.
G. Michel. Ztschr. Phys. 9, p. 285, 1922.
W. Nernst. Verhandl. d. d. phys. Ges. 18, p. 83, 1916.

К § 2.

- A. Eucken*. Phys. Chem. 100, p. 92, 1922.
K. Bennewitz u. *F. Simon*. Ztschr. f. Phys. 16, p. 183, 1923.
F. A. Lindemann. Ph. Ztschr. 1910, p. 609.

К § 3.

- A. Sommerfeld*. Ann. der Phys. (4) 51, p. 1, 1916.
P. S. Epstein. Ann. der Phys. (4) 50, p. 489, 1916; 51, p. 168, 1916.
K. Schwarzschild. Berl. Ber. 4 май 1916 (работа появилась 11 мая, в день смерти ее автора).
A. Einstein. Verh. d. d. phys. Ges. 1917, p. 82.
P. Ehrenfest. Proc. Acad. Amsterdam 16, p. 501, 1914; 19, p. 576, 1916; Phys. Ztschr. 1914, p. 657; Ann. der Phys. (4) 51, p. 327, 1916; Phil. Mag. 33, p. 500, 1917.
K. Försterling. Ztschr. f. Phys. 25, p. 253, 1924.
Ю. А. Крютков. Ж.Р.Ф.-Х.О. 50, Физ. Отд., p. 83 — 171. Берлин (sic!), 1921.

К § 4.

- A. Einstein*. Ann. der Phys. (4) 17, p. 133, 1905; 20, p. 199, 1906; Arch. Sc. phys. 29, p. 525, 1910.
H. A. Lorentz. Phys. Ztschr. 1910, p. 349.
M. Wolfke. Verh. d. d. Phys. Ges. 1913, p. 1123, 1215; 1914, p. 4.

К § 5.

- A. Einstein*. Mitteil. der Phys. Ges. Zürich 1916, № 18; Verhandl. d. d. Phys. Ges. 1916, p. 318; Ztschr. f. Phys. 1917, p. 121.
-

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Строение атома.

§ 1. Порядковое число элемента. Эту главу мы посвящаем одному из важнейших вопросов современной физики, целиком возникшему и широко развившемуся в текущем XX столетии. Главный толчок, от которого и началось это развитие, новое учение получило в 1913 г., благодаря гениальным работам датского ученого Niels Bohr'a. Стремясь к познанию той закулисной стороны физических явлений, в которой скрыты недоступные нашему наблюдению первоисточники этих явлений, наука, еще в древние времена, поставила вопрос о строении материи. Она сперва выяснила, что материя состоит, в общем случае, из молекул, а молекулы из атомов. В течение столет она изучала детали этого строения материи и, можно сказать, вся работа была совершена химией. Только в текущем столетии наука смело решилась на дальнейший шаг, поставив вопрос о строении атома, при чем, и это весьма знаменательно, вся работа была выполнена физикой. Ею были открыты и изучены те разнообразные явления, которые сперва привели к постановке вопроса о строении атома, а затем и к его решению, и ею же были раскрыты все те следствия, к которым приводит новое учение об атоме, и тем самым были найдены объяснения многочисленных фактов и явлений, которые до того оставались загадочными и не поддавались попыткам уложить их в рамки какой-либо логически построенной теории.

Нам нет надобности останавливаться на тех, отчасти давно изученных, фактах и явлениях, которые, как сказано, заставили научную творческую мысль обратиться к вопросу о строении или «структуре» атомов химических элементов. Все эти явления одинаково указывали, что атомы содержат электрические заряды. Сюда относятся, прежде всего, электролиз, ионизация газов и радиоактивные превращения. Эти явления были рассмотрены в различных томах «Курса физики», и к некоторым из них нам придется возвратиться в этой книге.

Считаем необходимым прежде всего обратить внимание читателей на замечательную книгу мюнхенского профессора A. Sommerfeld'a «*Atombau und Spektrallinien*», четвертое издание которой вышло в 1924 г.; первое издание вышло в 1920 г.; четвертое имеет 862 страницы. Мы будем цити-

ровать эту книгу так: «Sommerfeld. A. & S.». В ней с величайшей подробностью изложены все вопросы, связанные с учением о строении атомов, и нам в дальнейшем придется весьма часто на нее ссылаться.

Напомним о некоторых вопросах, которым нам в дальнейшем придется посвятить еще много места, но которые, хотя бы отчасти весьма кратко, уже были затронуты в предыдущих томах. Сюда относится порядковое число элемента. В т. V (глава о радиоактивных явлениях) оно было названо атомным числом и обозначено буквой *A*; мы его будем обозначать через *Z*. Лишь в немногих словах было в т. V упомянуто, что эти числа были определены почти для всех элементов в конце 1913 г. английским молодым ученым Moseley (убитым на войне). Способ, которым было достигнуто это определение, мы рассмотрим в шестой главе, а теперь мы лишь напомним, в чем тут дело.

Когда Д. И. Менделеев, в конце шестидесятих годов истекшего столетия, впервые составил свою периодическую таблицу химических элементов и тем покрыл себя и русскую науку вечною славой, он мог бы занумеровать все элементы, от водорода до урана, при чем он вероятно считал бы и все те элементы, которые еще не были открыты, но существование которых он предвидел, и все же общее число элементов оказалось бы при этом значительно меньше числа ныне известных. Ясно, что нумерация элементов не имела бы никакого значения, так как номера должны были бы меняться каждый раз, когда открывался новый элемент, помещаемый в соответствующее ему место постепенно удлинявшегося ряда элементов. Номер элемента, который мы ныне называем его порядковым числом, никакого теоретического значения иметь не мог, особенно для элементов, расположенных в последних периодах. Порядковое число урана должно было меняться при каждом открытии нового элемента. Как сказано, в 1913 г. произошла внезапная перемена, когда Moseley показал, что исследование рентгеновых лучей, испускаемых данным элементом, может служить для точного определения порядкового числа этого элемента. Эти исследования и их теория будут рассмотрены в главе VI, а пока мы примем как факт, что порядковые числа элементов могут быть определены совершенно независимо от числа элементов, которые в данный момент известны. При этом оказалось, что до урана (включительно) существуют 92 различных элемента.

В предыдущих пяти томах система Менделеева не играла почти никакой роли, и мы ее вовсе не приводили, ибо это была химия. Теперь это — физика, а потому мы ее печатаем в том виде, в котором она представляется в настоящее время (1925 г.), и нам необходимо сказать о ней несколько слов. Семь периодов расположены горизонтальными рядами; восемь групп и группа пулевая представлены вертикальными столбцами. Если идти последовательно вдоль всех периодов, то элементы оказываются расположенными почти вполне правильно в порядке возрастающих атомных весов (исключения см. ниже). В каждом периоде элементы распределены в порядке, определяемом их химическими свойствами, одно из которых характеризуется, напр., формулой высшего окисла, возможного для данного элемента. При выборе элементов, стоящих в начале периодов (первая

Периодическая система элементов (1925 г.) Д. И. Менделеева.

Периоды	Ряды	Группа I		Группа II		Группа III		Группа IV		Группа V		Группа VI		Группа VII		Группа VIII	(0)
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
I	1	1 H 1,008															2 He 4,00
II	2	3 Li 6,94		4 Be 9,01		5 B 10,82		6 C 12,00		7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00			10 Ne 20,2
III	3	11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 27,1		14 Si 28,06		15 P 31,04		16 S 32,07		17 Cl 35,46			18 Ar 39,88
IV	4	19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,1		22 Ti 48,1		23 V 51,0		24 Cr 52,0		25 Mn 54,93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55,84 58,97 58,68	
	5	29 Cu 63,57		30 Zn 65,37		31 Ga 69,72		32 Ge 72,5		33 As 74,96		34 Se 79,2		35 Br 79,92			36 Kr 82,9
V	6	37 Rb 85,45		38 Sr 87,63		39 Y 88,7		40 Zr 90,6		41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43 Ma		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101,7 102,9 106,7	
	7	47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 Jn 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,5		53 J 126,92			54 X 130,2
VI	8	55 Cs 132,8		56 Ba 137,4		57 La 138,9		58 Ce 59 Pr 140,2 140,9		60 Nd 144,3		61* 62 Sm 150,4 152,0		63 Eu 64 Gd 157,3 159,2		65 Tb 66 Dy 159,2 162,5	
	9	67 Ho 68 Er 163,5 167,7		69 Tu 70 Yb 71 Lu 169,4 173,5 170,0		72 Hf 179 ± 1		73 Ta 181,5		74 W 184,0		75 Re		76 Os 77 Jr 78 Pt 190,9 193, 195,2			
	10	79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po (210,0)		85*			86 Em (222,0)
VII	11	87* —		88 Ra 226,0		89 Ac (226)		90 Th 232,1		91 Pa (230)		92 U 238,2					

группа), возможен некоторый произвол. В настоящее время обычно начинают период со щелочного металла и кончают его благородным газом. Первый период играет особую роль; в него входят только два элемента: водород и гелий. Второй период содержит элементы от лития до неона, третий — от натрия до аргона, при чем каждый период обнимает 8 элементов. Четвертый период (от калия до криптона) и пятый (от рубидия до ксенона) содержат по 18 элементов. Шестой период обнимает 32 элемента от цезия до эманации; в его состав входят 14 так назыв. редких земель, от церия (Ce 58) до лутеция (Lu 71). Наконец, седьмой период содержит только 6 элементов, но возможно, что он неполон, что существуют (или существовали) еще, в него входящие, элементы, атомный вес которых больше, чем у урана. Любопытно, что числа 2, 8, 18, 32 могут быть представлены в виде $2n^2$, т.-е. $2 \cdot 1^2, 2 \cdot 2^2, 2 \cdot 3^2, 2 \cdot 4^2$, или, что то же самое ($2n^2 = n \cdot 2n$) в виде 1, 2, 2, 4, 3, 6, 4, 8. Числа, помещенные в таблице под знаками элементов, представляют атомные веса A , определенные чисто химическими способами. Числа, поставленные в таблице слева от знаков элементов, суть порядковые числа Z этих элементов, определенные чисто физическими способами.

В четырех местах таблицы мы замечаем, что увеличение порядкового числа на единицу соответствует не увеличению, но уменьшению атомного веса, именно: аргон ($Z = 18, A = 39,88$) и калий ($Z = 19, A = 39,10$), кобальт ($Z = 27, A = 58,97$) и никкель ($Z = 28, A = 58,68$), теллур ($Z = 52, A = 127,5$) и йод ($Z = 53, A = 126,92$), торий ($Z = 90, A = 232,15$) и протактиний ($Z = 91, A = 230$). Из 92 элементов, которые должны существовать, до 1925 г. были известны только 87, а остальные пять, с порядковыми числами 43, 61, 75, 85 и 87 были неизвестны. Весною 1925 г. берлинские ученые W. Noddack, Ida Tacke и O. Berg открыли два гомолога марганца, которые они назвали мазурий (Masurium, Ma) и рений (Rhenium, Re); их порядковые числа 43 и 75. Остальные три (если они вообще существуют на Земле) еще не открыты; их порядковые числа, отмеченные в табличке звездочками, суть: 61, 75 и 87. При $Z = 72$ стоял прежде элемент тулий II; но в 1922 г. был открыт в Копенгагене датскими учеными Paneth и Nevesy новый элемент, который по латинизированному названию Копенгагена, Hafnia, был назван гафний (Hafnium, Hf). Для него $Z = 72$; он по химическим свойствам очень близок цирконию Zr; тулий II не существует. Сравнивая атомные веса A с порядковыми числами Z , мы видим, что при небольших Z приблизительно, а иногда и вполне точно, порядковое число Z равно половине атомного веса A , так что мы имеем

$$Z = \frac{1}{2}A; \dots \dots \dots (1)$$

см., напр., C, N, O, Ne, Mg, Li, S и Ca. Чем больше Z и A , тем более атомный вес A превосходит число $2Z$; для урана мы имеем уже $A = 2,6Z$.

Значение периодической системы не заключается только в том, что химические свойства элементов суть периодические функции атомного веса. Оказывается, что и целый ряд физических свойств эле-

ментов находится в явной связи с распределением этих элементов в периодической системе. Но тут следует отличать друг от друга два случая такой связи, имеющие совершенно различный характер. В первом случае рассматриваемое свойство элемента подвержено некоторой, более или менее ясно выраженной периодичности, идущей параллельно периодам таблицы Менделеева. Сюда относятся атомный объем, т.-е. объем грамм-атома элемента, коэффициент объемного сжатия, коэффициент теплового расширения, величина $1 : T$, где T абсолютная температура плавления, электропроводность, магнитная восприимчивость (т. IV) и еще некоторые другие физические величины. Во втором случае мы не замечаем ни малейших следов периодичности в свойствах элементов. Физические величины, характеризующие эти свойства, меняются более или менее плавно, если идти вдоль ряда элементов по направлению возрастающих (или убывающих) порядковых чисел. Мы впоследствии увидим, в чем заключается истинная причина этой глубокой разницы между зависимостями двух групп физических свойств элементов от положения последних в периодической системе Менделеева.

§ 2. Некоторые предварительные вопросы. В § 1 было сказано, что нам необходимо напомнить о некоторых вопросах, которые хотя и были упомянуты в предыдущих томах, но слишком кратко. Один из них—вопрос о порядковом числе элемента—был только-что рассмотрен. Теперь мы перейдем к остальным.

I. Изотопы. В главе о радиоактивности (т. V) было уже сказано об изотопах, хотя это название не было приведено. Мы там познакомились с законом смещения при радиоактивных превращениях, который одновременно открыли Fajans и Soddy. Согласно этому закону, выделение частицы α сопровождается уменьшением порядкового числа элемента на две единицы, а выделение частицы β —увеличением этого числа на одну единицу. Это дало возможность определить порядковые числа Z всех радиоактивных элементов; оказалось, что для них Z имеет различные значения от $Z = 81$ до $Z = 92$, при чем для $Z = 85$ и 87 пока не найдено соответствующего вещества. Таким образом должны в 10 клеточках периодической системы разместиться кроме Tl, Pb, Bi, Th и U еще 37 радиоактивных, а всего 42 элемента. Ясно, что в одной и той же клетке, т.-е. под одним и тем же порядковым номером Z , должны находиться по несколько (до семи или даже до восьми) различных веществ. Вещества, обладающие одним и тем же порядковым номером Z , называются изотопами. Этим термином отнюдь не выражается какое-либо свойство этих веществ, но лишь характеризуется их принадлежность к одной группе, которая иногда еще называется плеядой. В каждой плеяде наиболее долговечное вещество считается как бы главным представителем; таковыми оказываются Tl, Pb, Bi, Po, Em Ra, Ra, Ac, Th, Pa и U. Принято говорить об изотопах талия, свинца, висмута и т. д. Все изотопы данной плеяды обладают вполне одинаковыми химическими свойствами, так что отделить их друг от друга химическими методами невозможно. Но они отличаются друг от друга атомными весами A , т.-е. их атомы обладают различными массами. Эта разница может быть весьма значительна; так

изотопы свинца, для которых $Z = 82$, атомные веса колеблются от $A = 206,2$ (Rad G) до $A = 214$ (Rad B), между тем, как для обыкновенного свинца $A = 207,2$. Физические свойства изотопов, повидимому, также все совершенно одинаковы, за исключением тех свойств, которые зависят от массы атома. Рядом с изотопами, имеющими одинаковые Z , но разные A , мы теперь находим такие элементы, которые имеют одинаковые атомные веса, но различные Z и потому обладают совершенно различными химическими свойствами, как, напр., Po ($Z = 84$) и Rad D ($Z = 82$), для которых $A = 210$. Но Po относится к VI группе, а Rad D (изотоп свинца) к IV группе, так что они химически примерно столь же различны, как кислород и углерод.

Длительный, но теперь, повидимому, наконец решенный спор был вызван вопросом о том, следует ли отдельные изотопы данной плеяды считать за различные элементы или за разновидности одного и того же элемента. Fajans держался еще в 1921 г., в третьем издании своей книги «Радиоактивность», первого решения; но в четвертом издании (1922 г.) он уже принимает второе решение, которое защищали Paneth и др. и которое, повидимому, ныне принято всеми учеными. Sommerfeld в 1922 г. в третьем издании A. & S. весьма резко высказался за первое решение; в четвертом издании соответствующее место просто выпущено, и Sommerfeld совсем не упоминает об этом спорном вопросе. Итак, мы должны и теперь повторить, что от H до U существует 92 элемента, но для некоторых из них существуют разновидности, составляющие плеяды изотопов.

В настоящее время открыты изотопы для многих нерадиоактивных элементов. Этот важный вопрос мы впоследствии подробно рассмотрим.

II. Закономерности в спектрах. В главе о дисперсии (т. II) мы посвятили особый параграф вопросу о закономерностях в спектрах светящихся газов. К этой главе мы и отсылаем читателей, не желая повторять здесь всего того, что там было изложено. Напомним лишь о немногих основных положениях, имея пока в виду только линейчатые спектры. За характеристику спектральной линии мы принимаем длину волны λ или частоту (число колебаний в 1 секунду) ν . Добавим теперь, что вместо ν мы часто будем пользоваться так называемым волновым числом n , т-е. числом волн, укладываемых на длине одного сантиметра. Длину волны λ обычно выражают в ангстремах (в т. II мы писали ангстремы), которые обозначаются знаком \AA (норвежская буква, которая выговаривается как O); теоретически $1 \text{\AA} = 10^{-8}$ см. Ныне часто пользуются обозначением $J. \text{\AA}$, означющим «интернациональные ангстремы», величина которых раз на всегда определена тем, что длина волны λ красной кадмевой линии равна

$$\lambda = 6438,4696 J. \text{\AA} \dots \dots \dots (2)$$

В видимой части спектра длины волн и ныне часто выражают в единицах длины $\mu = 0,001 \text{ мм} = 10^{-4} \text{ см} = 10^4 \text{\AA}$; в инфракрасной части спектра всегда пользуются величиной μ . Длины волн рентгеновых лучей стали в последнее время измерять новой единицей

$$X = 10^{-3} \text{\AA} = 10^{-10} \text{ мм} = 10^{-11} \text{ см} \dots \dots \dots (2, a)$$

Волновое число n очевидно равно

$$n = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \dots \dots \dots (2, b)$$

где c —скорость света; здесь λ должно быть выражено в сантиметрах, если, как обычно, принимать $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек. Если же λ выражено в ангстремах, то

$$n = \frac{10^8}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

В видимой части спектра волновое число n меняется примерно от 13000 (красный конец) до 25000; для далекого ультрафиолетового луча $\lambda = 0,1\mu = 1000\text{Å}$, имеем $n = 100000$. Для инфракрасного луча $\lambda = 10\mu = 10^5\text{Å}$, получается $n = 1000$, а для крайнего луча $\lambda = 300\mu$, имеем $n = 33$.

То, что в т. II было сказано о сериях спектральных линий и о сериальных формулах, мы повторять не будем. Приведем лишь некоторые основные факты, которые в этой главе окажутся особенно для нас важными. Для волнового числа и всех линий одной серии имеем формулы вида

$$n = F(i) - F(k), \dots \dots \dots (4)$$

где F —знак некоторой функции; i есть целое число, равное 1, 2 или 3, редко больше трех. Для всех линий одной серии $F(i)$ постоянное число. Далее, k также целое число, которое для различных линий одной и той же серии принимает значения

$$k = i + 1, i + 2, i + 3 \text{ и т. д. } \dots \dots \dots (4, a)$$

При $k = \infty$ имеем $F(k) = 0$ и $n = F(i)$, так что $F(i)$ есть волновое число конца серии со стороны малых длин волн (предел хвоста серии). Далее

$$n = F(i) - F(i + 1) \dots \dots \dots (4, b)$$

определяет волновое число начала серии, т.е. первой или головной ее линии.

Волновое число n оказывается равным разности двух чисел, которые называются термами. Итак, каждая спектральная линия определяется двумя термами, разность которых дает нам волновое число, а следовательно, и длину волны этой линии. Напомним еще некоторые данные, относящиеся к спектрам водорода и гелия.

Отличают два различных спектра водорода, а именно — малолинейный, или обыкновенный, и многолинейный. Первый получается, когда центрами испускания лучистой энергии являются атомы водорода, между тем как второй возникает, когда такими центрами оказываются недиссоциированные молекулы водорода. Нас сейчас интересует только первый, который мы назвали малолинейным только потому, что в видимой части он состоит всего из четырех линий, которые обычно обозначаются через H_α , H_β , H_γ , H_δ . Они входят в состав серии Бальмера (Balmer), которая в ультрафиолетовом содержит, теоретически говоря, бес-

конечное число членов. Общая формула (4) принимает для серии Бальмера вид

$$n = R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Здесь R называется постоянной Ридберга (Rydberg), при чем для водорода

$$R(H) = 109677,69 \dots \dots \dots (5, a)$$

Сравнивая (5) и (4), мы видим, что для этой серии $i = 2$. При $k = 3, 4, 5$ и 6 мы получаем упомянутые четыре видимые линии; $k > 6$ дает n для ультрафиолетовых линий. При $k = \infty$ имеем волновое число края всей серии $n = R : 4$, откуда $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$. Нередко желательно иметь формулу не для волновых чисел n спектральных линий одной серии, но для чисел ν колебаний в одну секунду, где, см. (2, b), $\nu = cn = 3 \cdot 10^{10} n$. Если вообще для n имеется формула вида

$$n = R \{ f(i) - f(k) \}, \dots \dots \dots (5, b)$$

то для ν получается

$$\nu = R' \{ f(i) - f(k) \}, \dots \dots \dots (5, c)$$

где

$$R' = cR = 3 \cdot 10^{10} R \dots \dots \dots (5, d)$$

Для водорода

$$R' = 3,29 \cdot 10^{15} \dots \dots \dots (5, e)$$

Сравнивая (5) и (4), мы, далее, видим, что для серии Бальмера

$$F(k) = \frac{R}{k^2} \dots \dots \dots (5, f)$$

Вместо (5), мы можем написать общую формулу

$$n = R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

при чем для серии Бальмера $i = 2$. Если заменить $i = 2$ другим целым числом, и затем, удерживая его постоянным, придавать k значения $i + 1, i + 2$ и т. д., то получаются волновые числа других серий спектральных линий водорода. Таких серий найдены три; им соответствуют числа $i = 1, i = 3$ и $i = 4$. Первая определяется формулой

$$n = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots k = 2, 3, 4 \dots \dots (6, a)$$

Эта серия вся расположена в ультрафиолетовой части; ее головная (первая) линия $\left(k = 2, n = \frac{3}{4} R \right)$ находится при $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$; предел серии ($k = \infty, n = R$) имеет $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$. Вторая ($i = 3$), т.е. всего третья водородная серия:

$$n = R \left\{ \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots k = 4, 5, 6 \dots \dots (6, b)$$

Она находится в инфракрасной части спектра. Первые две линии ($k = 4$ и $k = 5$) нашел Paschen; их длины волн 18751,3 Å и 12817,5 Å (1,87513 μ и 1,28175 μ). Предел серии находится при $n = \frac{1}{9}R$, т.е. $\lambda = 8205,75 \text{ Å}$. Три или четыре дальнейшие линии этой серии нашел F. S. Brackett (1922); он же открыл первые две линии четвертой ($i = 4$) водородной серии

$$n = R \left\{ \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 5, 6 \dots \dots \dots (6, c)$$

Для $i = 4, k = 5$ имеем $\lambda = 4,05 \mu$, для $i = 4, k = 6$ оказалось $\lambda = 2,63 \mu$. Предел серии находится при $n = \frac{1}{16} R$, т.е. $\lambda = 1,459 \mu$.

В спектре гелия удалось все наблюдаемые линии разместить по сериям. Одна из них определяется формулой

$$n = 4 R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 3, 4, 5 \dots \dots \dots (7)$$

вполне аналогичной (5). Сравнивая (5) и (7), мы видим, что водородные линии (5) должны совпадать с теми линиями серии (7) гелия, для которых k четное число. Действительно, полагая $k = 3, 4, 5 \dots$ в (5), мы получаем те же n , какие дает (7) при $k = 6, 8, 10$ и т. д. Однако, оказывается, что полного совпадения линий не наблюдается, как видно из следующей таблички, в которой даны длины волн в онгстремах:

k	He	k	H	} \dots \dots \dots (8)
6	6560,1	3	6562,8(H α)	
8	4859,3	4	4861,3(H β)	
10	4338,7	5	4340,5(H γ)	
12	4100,0	6	4101,7(H δ)	

Линии гелия немного сдвинуты к фиолетовому концу спектра относительно линий серии (5) Бальмера. Это происходит от того, что постоянная Ридберга R для гелия несколько больше числа $R(H)$, см. (5, а) для водорода; оказывается, что

$$R(He) = 109722,14 \dots \dots \dots (8, a)$$

(5, а) и (8, а) дают

$$\frac{R(He)}{R(H)} = 1,00041 \dots \dots \dots (8, b)$$

Мы увидим, какое огромное значение для теории имеет формула (8, b). Ради полноты приведем еще предельное, чисто теоретическое число

$$R = R_\infty = 109737,11, \dots \dots \dots (8, c)$$

значение и способ вычисления которого будут рассмотрены ниже. Общий вид серийных формул гелия

$$u = 4R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = i + 1, i + 2 \dots \dots (9)$$

Rydberg сделал весьма важное открытие, что число $R = R_{\infty}$ входит множителем во все сериальные формулы, относящиеся к спектрам каких бы то ни было элементов; поэтому оно и названо постоянной Ридберга. Однако, оказывается, что термы, из которых слагаются сериальные формулы вида (4), имеют только для H и He простой вид (4) и (9). Для других элементов сериальные формулы имеют более сложный вид; для него в разное время были предложены различные формулы. Из них особенно важны формы термов, которые предложили Rydberg и Ritz. В эти формы входят, кроме целого числа i (или k), еще другие постоянные, которые мы обозначим через μ и σ . Самые термы мы символически напишем в виде (i, μ) и (i, μ, σ) ; они имеют следующий вид:

$$\text{Rydberg} \dots F(i) = (i, \mu) = \frac{R}{(i + \mu)^2} \dots \dots \dots (10)$$

$$\text{Ritz} \dots F(i) = (i, \mu, \sigma) = \frac{R}{\{i + \mu + \sigma(i, \mu)\}^2} \dots \dots \dots (11)$$

В последней формуле весь терм $F(i) = (i, \mu)$ входит во второй добавочный член знаменателя. Sommerfeld обобщил формулу Ritz'a в виде

$$(i, \mu) = \frac{R}{\{i + \mu + \sigma(i, \mu) + \sigma'(i, \mu)^2 + \dots\}} \dots \dots \dots (11, a)$$

Повторим то, что в т. II было сказано о принципе комбинации термов, который нашел (1908) Ritz (принцип Ритца). Его мысль заключается в том, что каждый отдельный терм имеет как бы самостоятельное существование и значение, так что можно взять два терма из двух различных серий и, образовав их разность, получить волновое число n спектральной линии, которая, как оказывается, во многих случаях, но не всегда, действительно существует. Таким образом могло быть объяснено происхождение многих отдельных линий, не укладывающихся в какие-либо серии; такие линии называются комбинационными. Ниже мы познакомимся с истинным физическим смыслом термов, а это выяснит нам происхождение принципа комбинации.

Вопросы о разного рода сериях, главной, первой побочной или диффузной и второй побочной или резкой, о сериях, состоящих из простых линий, из дублетов и триплетов, о связях между этими сериями, о группах серий и о способах их символического обозначения, были рассмотрены в т. II, к которому мы и отсылаем читателей.

То же самое относится к интереснейшему вопросу о спутниках спектральных линий, относительно которых читатели найдут достаточно полные указания в т. II. Наличие спутников представлялась явлением совершенно загадочным, пока A. Sommerfeld (1916) не нашел их теоретического объяснения, хотя только для двух частных случаев, которые и будут нами подробно изложены.

III. Масса и энергия движущегося тела. В главе о принципе относительности (т. V) были приведены некоторые формулы, относящиеся к массе движущегося тела. Для удобства приводим эти формулы.

Пусть m_0 —масса покоящегося тела, m —его масса в некоторой системе, в которой он движется со скоростью v , и притом безразлично, будет ли это движение прямолинейное или криволинейное; через c обозначим скорость света. В таком случае

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \dots \dots \dots (12)$$

где

$$\beta = \frac{v}{c} < 1 \dots \dots \dots (12, a)$$

Кинетическая энергия тела E_k определяется формулой

$$E_k = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Когда v весьма мало сравнительно с c , то (13) переходит в формулу старой механики

$$E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2 \dots \dots \dots (13, a)$$

Всякая энергия E , напр., лучистая, обладает массой μ , величина которой определяется формулой

$$\mu = \frac{E}{c^2} \dots \dots \dots (14)$$

и, наоборот, всякая покоящаяся масса m_0 эквивалентна колоссальному количеству энергии

$$E = m_0 c^2 \dots \dots \dots (14, a)$$

(13) и (14,а) дают для полного запаса E энергии движущегося тела

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \dots \dots \dots (14, b)$$

которая при $v = 0$, см. (12, а), переходит в (14, а).

IV. Потенциальная энергия двух зарядов. В дальнейшем мы постоянно будем иметь дело с зарядами положительного и отрицательного электричества. Необходимо отметить, что мы при этом будем пользоваться несколько иными обозначениями, чем те, которые встречались в т. IV (постоянное электрическое поле). Соответственно и некоторые формулы примут, можно сказать, несколько непривычный вид. В т. IV мы обозначили заряд, напр., буквой η и приписывали ей мысленно знак соответствующего электричества, так что η могло быть числом как положительным, так и отрицательным. Здесь мы уже в первой главе обозначали заряд электрона буквою e , численное значение которой дано в (18) главы первой. Хотя электрон есть заряд отрицательного электричества, мы считали e за число положительное, выражающее, сколько эл.-ст. или эл.-магн. единиц отрицательного электричества заключается в заряде одного электрона. В даль-

нейшем мы отрицательные заряды будем выражать в электронах, т. е. в виде qe , где q —целое число. Положительные заряды мы будем обозначать буквою E , которая также представляет положительное число, при чем мы за единицу будем принимать такой положительный заряд, который эквивалентен одному электрону. Такой заряд получил ныне название протона. Если мы будем писать $E = qe$, где q —целое число, то E и e суть числа положительные, и наше равенство обозначает, что положительный заряд E эквивалентен q электронам. Обращаем внимание читателей на то, что в английских и американских статьях и книгах (напр., Millikan «Электрон») термин «электрон» употребляется одинаково, как для отрицательного элементарного заряда, так и для положительного.

Потенциальная энергия P двух притягивающихся зарядов E и e (где E и e обозначают положительные числа), находящихся на расстоянии r друг от друга, общепринято писать в виде

$$P = -\frac{Ee}{r} \dots \dots \dots (15)$$

Эта величина, как и должно быть, уменьшается вместе с расстоянием r . Она равна той отрицательной работе, которую необходимо затратить, чтобы один из зарядов перевести из бесконечности до занимаемого им положения. Логичнее было бы писать

$$P = C - \frac{Ee}{r}, \dots \dots \dots (15, a)$$

где C —потенциальная энергия зарядов, бесконечно друг от друга отдаленных. Практически отбрасывание члена C не имеет значения, так как он сокращается при вычислениях изменения энергии системы.

V. Модели атома, предложенные до 1913 г. В § 1 этой главы был упомянут ряд явлений, несомненно доказывающих, что атомы химических элементов имеют сложную структуру, и что в их состав входят электрические заряды, между прочим в виде электронов. Было предложено не мало различных гипотез относительно строения атомов, или, как принято говорить, «моделей атома». Мы здесь укажем только три модели, которые были предложены в текущем столетии до 1913 г. Первое из них принадлежит Lord'у Kelvin'у (1902), который предположил, что атом имеет вид сферы, равномерно наполненной положительным электричеством; внутри ее находится такое число электронов, которое как раз эквивалентно заряду самого шара. Эта модель была затем широко разработана J. J. Thomson'ом; она, в течение некоторого времени, пользовалась большим успехом. J. J. Thomson изучил условия равновесия различных групп электронов внутри положительного шара, размер которого он принял равным размерам атома, т. е. порядка 10^{-8} см. Мы знаем (т. I), что частица, находящаяся внутри сплошного, однородного шара, подвержена силе, которая направлена к центру шара и прямо пропорциональна расстоянию частицы от этого центра. Отсюда следует, что электроны, находящиеся внутри положительного шара, могут совершать гармонические колебательные движения и тем самым вызывать испускание атомом лучистой энергии, дающей резкую спектральную линию.

Между прочим J. J. Thomson нашел, что число электронов в атоме должно приблизительно равняться половине атомного веса. Н. А. Lorentz'y удалось построить теорию явления Земана (т. V), исходя из модели J. J. Thomson'a. Однако эта модель не могла объяснить закономерностей в спектрах, хотя бы простейшую из них, формулу Бальмера для водорода; далее, она оказалась бессильной всесторонне объяснить явление Stark'a (расщепление спектральных линий в электрическом поле). Наконец, она в вопросе о прохождении частиц α (т. V) через материю давала иной результат, чем знаменитые исследования, которые произвели Geiger и Marsden (1909 и 1913). Эти исследования мы напомним подробно рассмотреть впоследствии; отметим пока только, что частица α претерпевает внутри материи отклонения, которые могут превышать 90° . Вот эти-то опыты и другие соображения привели E. Rutherford'a (1911) к построению иной модели атома. По мысли этого ученого, атом состоит из ядра положительного электричества, вокруг которого вращаются электроны, наподобие того, как планеты вращаются вокруг солнца. Ядро имеет весьма малые размеры (порядка 10^{-12} см), но в нем сосредоточена почти вся масса атома. Заряд E ядра эквивалентен заряду всех электронов, вращающихся вокруг ядра. Если число последних есть z , то $E = ze$. Van der Broek (1913) первый высказал мысль, что $z = Z$ (см. § 1 этой главы), что число электронов, вращающихся вокруг ядра атома, равно порядковому числу элемента. Отметим, что модель Rutherford'a не может объяснить возникновения отдельных и резких (тонких) спектральных линий.

§ 3. Первоначальная теория Бора. Возможные орбиты. В 1913 г. появились три статьи датского ученого Бора (Niels Bohr), в которых излагалась новая, гениальная теория строения атома, и с этого момента началась новая эра в истории физики, возникли идея о квантовании, которая была рассмотрена в предыдущей главе, и вся та необъятная наука, которой посвящена книга Зоммерфельда A. & S. Учение о строении атома составляет одно нераздельное целое с учением о возникновении спектров, как это будет видно из дальнейшего. Теория Бора 1913 года подверглась, с течением времени, разнообразным изменениям; от некоторых даже из основных черт этой теории пришлось отказаться. Мы считаем, однако, необходимым сперва изложить основы теории Бора в том виде, в котором она была создана в 1913 г., тем более, что из первоначальной ее формы исходил Moseley в своей бессмертной работе определения порядковых чисел элементов, о которой уже было упомянуто в главе первой, и которую мы подробно рассмотрим в главе VI о рентгеновых лучах.

Бор всецело принимает модель атома, предложенную Rutherford'ом с дополнением Van der Broek'a: атом элемента, порядковое число которого Z состоит из ядра, положительный заряд E которого равен

$$E = Ze \dots \dots \dots (16)$$

Вокруг этого ядра вращаются Z электронов, когда атом находится в нейтральном состоянии, т.е. не потерял и не присоединил к себе ни

одного электрона. Таким образом, вокруг ядра атома водорода вращается только один электрон и заряд ядра $E = e$; в атоме гелия вращаются два электрона и $E = 2e$; в атоме лития три электрона и $E = 3e$ и т. д. Вокруг ядра атома урана вращаются 92 электрона и заряд ядра $E = 92e$. Однако, это не значит, что в ядрах находятся только эти количества $E = e, 2e, 3e \dots 92e$ положительного электричества. Только в атоме водорода $E = e$; в атомах других элементов количество положительного электричества E' должно быть больше E , и вот по какой причине. Так как масса электрона весьма мала, см. (31) главы первой, то приходится допустить, что почти вся масса A (атомный вес) атома сосредоточена в его ядре. В атоме водорода $E' = E = e$; его ядро содержит единичный заряд положительного электричества, т. е. один протон, заряд которого равен, вернее эквивалентен, заряду электрона, но масса которого примерно в 1840 раз больше массы электрона, ибо она почти равна массе атома водорода. Положим теперь, что мы имеем элемент, атомный вес которого A ; по причине, с которой мы познакомимся впоследствии (статья об изотопах нерадиоактивных веществ), мы в настоящее время имеем право считать все атомные веса A за целые числа. Чтобы ядро атома обладало массой A , оно должно содержать количество E' положительного электричества, равное A протонам, так что мы имеем

$$E' = Ae \text{ протон} \dots \dots \dots (16, a)$$

Но действующий наружу заряд E ядра, нейтрализующий Z электронов, вращающихся вокруг ядра, равен Ze , где Z равно или меньше $\frac{1}{2}A$. Отсюда следует, что в ядре должен находиться еще заряд E'' отрицательного электричества, при чем

$$E'' = (A - Z)e \text{ электрон} \dots \dots \dots (12, b)$$

Так, для атома гелия $A = 4, Z = 2$; отсюда следует, что ядро атома гелия содержит 4 протона и 2 электрона. Они, очевидно, как-то особенно крепко между собою связаны, ибо они составляют частицу α , которая, представляет нечто весьма стойкое целое. Итак, частица α состоит из 4 протонов и 2 электронов. Приведем еще один пример: ядро атома хрома ($A = 52, Z = 24$) содержит 52 протона и 28 электронов. Сказанное здесь о составе ядра атома не содержится в статьях Бора; но мы остановились на этом вопросе, чтобы дать более законченную картину состава атома. Общее число, как электронов, так и протонов в атоме равно атомному весу A .

Приняв общий вид модели Rutherford'a, Бор ввел три гипотезы, которые, впрочем, правильнее назвать постулатами, одинаково новые по существу и одинаково поразительные по своей смелости; с этими постулатами мы и должны теперь познакомиться. Бор предполагает, прежде всего, что электроны вращаются по круговым орбитам. Так как их движение происходит вследствие их взаимодействия с ядром, по закону Кулона, по форме, тождественной с законом всемирного тяготения, то, в общем случае, следовало бы ожидать движения по эллиптическим орбитам, и мы ниже увидим, какую огромную роль сыграла впоследствии замена круговых орбит эллиптическими, а пока мы остаемся при орбитах круговых.

Бор вводит понятие о возможных и невозможных орбитах. Движение электронов по первым более или менее устойчивое, а иногда и вполне устойчивое, могущее продолжаться произвольно долгое время. Движение по другим орбитам никогда не происходит. Радиусы $a_1, a_2, a_3, \dots, a_k, \dots$ возможных орбит определяются следующей первой гипотезой.

Постулат первый: Движение электронов может происходить только по таким орбитам, на которых момент количества движения электрона равен целому кратному от $\frac{h}{2\pi}$, где h постоянная Планка. Это дает равенство

$$mv_k a_k = k \frac{h}{2\pi}, \dots \dots \dots (17)$$

где m —масса электрона, v_k —его скорость на k -той возможной орбите. Формула (17) тождественна с формулой (23) главы второй, но, конечно, не следует забывать, что самая мысль о квантовании почти не существовала до 1913 г. и что формула (17) Бора представляет первый пример сознательного выбора, путем квантования, возможных состояний системы. Число k в (17) мы будем называть порядковым номером орбиты, считая последние от ближайшей к ядру, радиус которой a_1 ; если $k > i$, то $a_k > a_i$.

Классическая электродинамика учит, что электрон, движущийся с ускорением, безразлично—тангенциальным или нормальным (т. 1), должен непрерывно испускать лучистую энергию, затрачивая на нее энергию своего движения, которое, в конце концов, должно прекратиться. Бор вводит следующий постулат:

Постулат второй. Когда электрон движется по одной из возможных орбит, удовлетворяющих условию (17), то он вовсе не излучает. Законы классической электродинамики к нему не приложимы! До сих пор не удалось, хотя бы чем-нибудь обосновать эту смелую гипотезу.

Бор предполагает, далее, что отдельные электроны могут переходить или, как часто говорят, перескакивать от одной из возможных орбит к другой. Мы увидим, что весь запас энергии J атома зависит от той орбиты, на которой находится электрон, и что энергия тем больше, чем больше порядковый номер орбиты. Обозначив энергии, соответствующие i -той и k -той орбитам через J_i и J_k , мы имеем при

$$k > i \dots J_k > J_i \dots \dots \dots (17, a)$$

Электрон может сам собою, т.е. без воздействия внешней причины, перескочить от одной орбиты к произвольной другой, лежащей ближе к ядру, напр.: от k -той к i -той, при чем весь запас энергии атома уменьшается на величину $J_k - J_i$. Переход электрона в противоположном направлении, при чем он удаляется от ядра, сопровождается увеличением энергии, а потому он может быть вызван только внешним на электрон воздействием, при чем извне должна к атому притечь приобретаемая им энергия $J_k - J_i$. Чем больше разница $k - i$ при данном i , тем энергичнее должно происходить внешнее воздействие, и тем больше должна быть притекающая и поглощаемая

мая атомом энергия. Наибольшее воздействие требуется, чтобы электрон совершенно выбросить из пределов атома; это есть случай ионизации атома, после которой заряд ядра уже не нейтрализуется окружающими его электронами и весь атом представляется электризованным положительно, и притом зарядом, эквивалентным одному электрону. Самая большая работа должна быть совершена при удалении электрона от орбиты a_1 , ближайшей к ядру, за пределы атома.

Третья гипотеза Бора относится к самопроизвольному перескоку электрона от k -той возможной орбиты к i -той, где $k > i$, при чем теряется энергия $W_{k,i} = J_k - J_i$. Бор предполагает, что эта энергия переходит в лучистую энергию такой частоты $\nu_{k,i}$, что возникает как раз одна кванта $h\nu_{k,i}$. Таким образом получается:

Постулат третий. Когда электрон перескакивает от одной возможной орбиты к другой, лежащей ближе к ядру атома, то потерянная атомом энергия переходит в одну кванту лучистой энергии, испускаемой атомом в этот момент. Итак,

$$W_{k,i} = J_k - J_i = h\nu_{k,i} \dots \dots \dots (18)$$

Это равенство может служить для определения частоты колебаний $\nu_{k,i}$, а следовательно и длины волны λ луча, испускаемого данным атомом. Переходя к изложению основ математической части теории Бора, мы должны, прежде всего, указать на одно весьма важное обстоятельство. Когда вокруг ядра вращается один, единственный электрон, мы имеем перед собой элементарную задачу движения одного спутника вокруг центрального тела, т. е. так называемое кеплеровское движение. Но когда мы имеем два электрона, не только находящиеся под влиянием ядра, но и действующие друг на друга, то мы имеем дело со знаменитой задачей небесной механики о трех телах, которая в общем виде решена быть не может. Тем более это относится к случаю 3, 4, 5 и т. д. до 92 электронов. Следует сказать, что даже вопрос о строении нейтрального атома гелия до сих пор не решен. Дальнейшие наши соображения и вычисления относятся поэтому исключительно только к атому, состоящему из ядра, вокруг которого вращается один единственный электрон. К таким атомам принадлежат: нейтральный атом водорода (H), ионизированный атом гелия, потерявший один электрон и обозначаемый знаком He^+ , дважды ионизированный атом лития, потерявший два электрона, т. е. Li^{++} и т. д. Все подобные атомы называются водородоподобными.

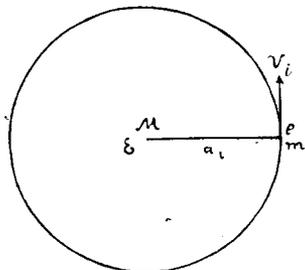


Рис. 4.

Итак, предположим, что вокруг ядра M (рис. 4), заряд которого E , вращается электрон с зарядом e и массой m по i -той возможной орбите (радиус a_i) со скоростью v_i . Заряд $E = Ze$, где Z — порядковое число элемента. Мы сперва допустим, что ядро неподвижно и находится в центре орбиты. Сила, действующая на электрон по закону Кулона, равна $Ee : a_i^2$; она равна

произведению массы m электрона на его нормальное ускорение v_i^2/a_i . Приравняв друг другу эти два выражения силы, имеем

$$\frac{Ee}{a_i^2} = m \frac{v_i^2}{a_i} \dots \dots \dots (18, a)$$

или

$$\frac{Ee}{a_i} = mv_i^2 \dots \dots \dots (19)$$

Это первое из основных уравнений теории Бора. Второе уравнение дает нам условие (17), в котором пишем i вместо k :

$$mv_i a_i = i \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (20)$$

Вместо линейной скорости v_i мы можем ввести угловую скорость ω_i , где

$$v_i = a_i \omega_i \dots \dots \dots (20, a)$$

Тогда (19) и (20) дают

$$Ee = ma_i^3 \omega_i^2 \dots \dots \dots (20, b)$$

$$ma^2 \omega_i = i \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (20, c)$$

Можно также ввести время одного оборота τ_i , где

$$v_i \tau_i = 2\pi a_i \dots \dots \dots (20, d)$$

или число n_i оборотов в одну секунду, где $n_i \tau_i = 1$ и, следовательно,

$$v_i = 2\pi a_i n_i \dots \dots \dots (20, e)$$

Уравнения (19) и (20) дают радиусы a_i возможных орбит и соответствующие скорости v_i движений электронов:

$$\left. \begin{aligned} a_i &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} i^2 \\ v_i &= \frac{2\pi E e}{h} \cdot \frac{1}{i} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (21)$$

Радиусы возможных орбит относятся между собой как квадраты последовательных порядковых чисел орбит, а линейные скорости обратно пропорциональны этим числам. Для угловой скорости ω_i на i -той орбите, см. (20, a), имеем

$$\omega_i = \frac{8\pi^3 m e^2 E^2}{i^3 h^3} \dots \dots \dots (21, a)$$

Число оборотов, см. (20, e),

$$n_i = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{i^3 h^3} \dots \dots \dots (21, b)$$

Во всех формулах можно вставить $E = Ze$, см. (16). Для водорода $Z = 1$, т. е. $E = e$. Радиус первой орбиты водорода, с которым мы будем сравнивать радиусы орбит в других атомах, обозначим через a_0 . Мы

его получим, а также соответствующую скорость v_0 электрона, если мы в (21) положим $i = 1$ и $E = e$. Итак,

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \dots \dots \dots (22)$$

$$v_0 = \frac{2\pi e^2}{h} \dots \dots \dots (23)$$

Введем еще величину $\alpha = v_0 : c$, где c — скорость света, так что

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch} \dots \dots \dots (24)$$

С этой величиной мы встретимся в учении о спутниках спектральных линий. Если в (22), (23) и (24) подставить численные величины e , $m (= m_0)$ и h , см. (18) и (30) главы I и (3) главы II, получаем

$$a_0 = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ см} \dots \dots \dots (24, a)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{v_0}{c} = \alpha = 7,29 \cdot 10^{-3} \\ \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (24, b)$$

$$v_0 = 2,19 \cdot 10^8 \frac{\text{см}}{\text{сек}} = 0,00729 c \dots \dots \dots (24, c)$$

Мы видим, что в атоме водорода скорость v_0 электрона на ближайшей к ядру орбите не очень мала сравнительно со скоростью c света.

§ 4. Первоначальная теория Бора. Энергия и излучение. Обозначим через J_i энергию атома, когда электрон движется по i -тому возможному пути. Она состоит из кинетической энергии L_i и потенциальной P_i , так что $J_i = L_i + P_i$. Из (19) следует

$$L_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{Ee}{2a} \dots \dots \dots (25)$$

Для P_i имеем, см. (15),

$$P_i = -\frac{Ee}{a_i} = -2L_i \dots \dots \dots (25, a)$$

Эта формула показывает, что если электрон переходит из бесконечности на одну из возможных орбит, то его кинетическая энергия движения по этой орбите равняется половине потенциальной энергии, потерянной при этом переходе, или половине той работы, которую произвела при этом переходе сила притяжения, действующая между электроном и ядром атома. Спрашивается: куда же девалась вторая половина исчезнувшей потенциальной энергии или вторая половина произведенной работы? Теория Бора говорит, что она перешла в энергию лучистую. Здесь перед нами первый пример иллюстрации той общей мысли об источнике лучистой энергии, которая в более общем и более полном виде выражена в третьем постулате Бора. Формулы (25) и (25, а) дают для всей энергии J_i атома

$$J_i = L_i + P_i = -\frac{Ee}{2a_i} \dots \dots \dots (25, b)$$

Вставляя сюда a_i из (21) и полагая $E = Ze$, имеем

$$J_i = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 i^2} Z^2 \dots \dots \dots (26)$$

Когда электрон движется по k -той орбите, то энергия J_k атома

$$J_k = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 k^2} Z^2 \dots \dots \dots (26, a)$$

Если электрон, приближаясь к ядру, перескакивает от k -той орбиты к i -той, где $k > i$, то потерянная энергия атома равна

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (27)$$

По третьему постулату Бора, эта энергия превращается в одну кванту лучистой энергии, см. (18). Это дает для частоты $\nu_{k,i}$ и для волнового числа $n_{k,i}$, см. (2, b), излучаемой энергии основные формулы Бора в их первоначальном виде:

$$\nu_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (28)$$

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\}, \dots \dots \dots (28, a)$$

где c —скорость света. Введем, прежде всего, в последние формулы одну поправку, которая не встречается в первых

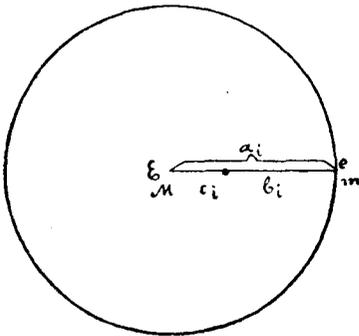


Рис. 5.

статьях Бора 1913 года, но на необходимость которой было тотчас же указано многими учеными, в том числе и самим Бором. Мы до сих пор предполагали, что ядро (масса M , заряд E) остается неподвижным в центре круговой орбиты радиуса a_i , по которой движется электрон (масса m , заряд e). Однако в действительности, ядро и электрон вращаются с одинаковой угловой скоростью ω_i вокруг их общего центра инерции, который лежит на радиусе Mm (рис. 5); его расстояние от M и m обозначим через c_i и b_i , так что $a_i = c_i + b_i$: и

$$c_i = a_i \frac{m}{M+m}, \quad b_i = a_i \frac{M}{M+m} \dots \dots \dots (28, b)$$

Скорость электрона равна $\omega_i b_i$, скорость ядра $\omega_i c_i$. Для момента количества движения имеем, вместо (20), если еще ввести угловую скорость

$$mb_i^2 \omega_i + Mc_i^2 \omega_i = m\omega_i a_i^2 \frac{M}{M+m} = i \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (28, c)$$

В (18, a) левая сторона (закон Кулона) остается без изменения; в правой следует теперь подставить b_i вместо a_i и $\omega_i b_i$ вместо v_i , так что получается

$$\frac{Ee}{a_i^2} = m\omega_i^2 a_i \frac{M}{M+m} \dots \dots \dots (28, d)$$

Теперь (28, с) и (28, d) дают вместо (21) и (21, а),

$$a_i = \frac{h^2 i^2}{4\pi^2 m E e} \frac{M}{M+m} \dots \dots \dots (29)$$

$$\omega_i = \frac{8\pi^3 m E^2 e^2}{i^3 h^3} \frac{M}{M+m} \dots \dots \dots (29, a)$$

Живая сила L_i всего атома равна, см. (28, b),

$$L_i = \frac{1}{2} m \omega_i^2 b_i^2 + \frac{1}{2} M \omega_i^2 c_i^2 = \frac{1}{2} \omega_i a_i^2 \frac{Mm}{M+m} \dots \dots \dots (29, b)$$

Сравнивая это с (28, d), мы вновь получаем равенство (25). Не меняются формулы (25, а) и (25, b). Вставив в (25, b) величину a_i из (29), мы прежним путем найдем, вместо (27), (28) и (28, а),

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (29, c)$$

$$v_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (30)$$

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{ch^3} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (30, a)$$

Мы видим, что, принимая во внимание движение ядра атома, нам пришлось в (28) и (28, а) добавить множитель $M:(M+m)$, который даже для водорода, где $M=1840 m$, весьма мало отличается от единицы. Для элементов с атомным весом A имеем

$$M = 1840 mA \dots \dots \dots (30, b)$$

Отсюда видно, что добавочный множитель быстро приближается к единице, когда атомный вес A атома растет, ибо

$$\frac{M}{M+m} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1840 A}} \dots \dots \dots (30, c)$$

Приложим выведенные формулы к водороду, для которого $Z=1$ и $M=1840 m$, или в (30, с) $A=1$. Формула (30, а) дает

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \cdot \frac{1840}{1841} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (31)$$

Сравнивая (31) с (6, а), мы замечаем, что обе формулы по виду совершенно одинаковы, и что, таким образом, теория Бора вполне объясняет происхождение всех сериальных формул обыкновенного (малолинейного) спектра водорода. Одинаковость вида формул (31) и (6, а), конечно, говорит в пользу этой теории, но еще не могла бы быть причиной того громадного впечатления, которое она произвела при самом ее появлении и которое основывалось на дальнейших двух фактах, с которыми мы прежде всего и должны познакомиться. Сравни-

вая еще раз (31) с формулой (6, а), в которой $R = R(H)$ есть постоянная Ридберга для водорода, см. (5, а), мы видим, что

$$R(H) = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{1840}{1841} \dots \dots \dots (31, a)$$

Если сюда подставить численные значения величины m , e , c и h , то получается для $R(H)$ как раз число (5, а) Теория Бора объясняет происхождение постоянной Ридберга и дает ее точное численное значение! Вот в этом и заключается первый из только что упомянутых двух фактов, прославивших эту гениальную теорию.

В § 2, II были приведены формулы (5), (6, а), (6, b) и (6, с) четырех серий спектральных линий водорода. Теперь мы можем точно указать происхождение каждой из этих линий. Первая серия (6, а), $i = 1$, $k = 2, 3, 4, \dots$ получается, когда электрон перескакивает на первую орбиту со 2-й, 3-й, 4-й и т. д. Вторая серия (5), $i = 2$, $k = 3, 4, 5, \dots$, при перескоке на вторую с 3-й, 4-й, 5-й и т. д.; это серия Бальмера. Третья серия (Paschen и Brackett) при перескоке на третью орбиту с 4-й, 5-й, 6-й и т. д. Наконец, две линии четвертой (Brackett), когда электрон переходит с 5-й и 6-й орбит на четвертую.

В том же § 2, II были рассмотрены также и серии спектральных линий гелия. Их общий вид дан в (9); специальный вид имеет сериальная формула (7), которую перепишем в виде

$$n = 4R(He) \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 3, 4, 5, \dots \dots \dots (31, b)$$

Общие формулы (30, а) и (30 b) дают для гелия ($Z = 2$, $A = 4$) $M = 4.1840 m$ и

$$n = 4 \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{7360}{7361} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (31, c)$$

Сравнивая (31, с) с (31, b), мы видим, во-первых, объяснение появления множителя 4, который не есть атомный вес $A = 4$ гелия, но квадрат его порядкового числа $Z = 2$. Во-вторых, получается постоянная Ридберга для гелия

$$R(He) = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{7360}{7361} \dots \dots \dots (31, d)$$

(31, а) и (31, d) дают

$$\frac{R(He)}{R(H)} = \frac{7360}{7361} \cdot \frac{1841}{1840} = 1,00041, \dots \dots \dots (31, e)$$

т.е. как раз число (8, b)! В этом заключается второй из двух фактов, которые заставили ученых с восторгом приветствовать появление теории Бора. Она объяснила, почему $R(H)$ не равно $R(He)$ и дала точную величину отношения этих двух значений постоянной Ридберга. Этим же объяснено то неполное совпадение линий водородной серии Бальмера с четными ($k = 6, 8, 10, \dots$) линиями серии $i = 2$ гелия, см. (7), которое

заметно на табличке (8). Наоборот, мы можем теперь сказать, что это опытом установленное несоответствие спектральных линий как бы воочию демонстрирует нам то движение ядра атома, которое для гелия и должно быть меньше, чем для водорода. Для лития Li^{++} это движение еще меньше, и множитель $M : (M + m)$ еще ближе к единице. В пределе, при $M = \infty$, а практически для всех элементов, кроме наиболее легких, мы можем пренебречь массой m электрона сравнительно с массой M ядра. Тогда получается предельное значение R_∞ постоянной Ридберга

$$R = R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} = 109737,11, \dots \dots \dots (32)$$

которое мы предварительно и без объяснений привели в (8, с). На основании чисто спектроскопических наблюдений Paschen дал весьма точные числа (5, а) и (8, с) для $R(\text{H})$ и $R(\text{He})$. Они дают возможность вычислить отношения $m : M(\text{H})$ и удельный заряд $e : m$ электрона. Действительно, мы имеем

$$\frac{R(\text{He})}{R(\text{H})} = \frac{M(\text{He})}{M(\text{He}) + m} : \frac{M(\text{H})}{M(\text{H}) + m} \dots \dots \dots (32, а)$$

Подставив $M(\text{He}) = 4M(\text{H})$, получаем:

$$\frac{m}{M(\text{H})} = \frac{R(\text{He}) - R(\text{H})}{R(\text{H}) - \frac{1}{4} R(\text{He})} \dots \dots \dots (32, б)$$

Далее

$$\frac{e}{m} = \frac{e}{M(\text{H})} : \frac{m}{M(\text{H})} \dots \dots \dots (32, в)$$

Первая формула дает отношение массы m электрона к массе атома водорода. Во второй формуле дробь $e : M(\text{H})$, удельный заряд иона (при электролизе, весьма точно известен см. (1) глава I (точнее 9649,4), а потому она дает величину $e : m$ удельного заряда электрона, а именно то число (28) главы I, которое нами было приведено, как полученное из спектроскопических наблюдений Paschen'a.

В § 3 было сказано, что электрон может переходить от i -той орбиты к k -той, где $k > i$, т.е. удаляться от ядра атома, только под влиянием внешнего воздействия, сопровождающегося притоком энергии к атому. Таким воздействием может служить лучистая энергия, притекающая к атому, но также удар со стороны постороннего электрона или частицы α , прилетающих к атому из окружающего пространства. Вполне устойчивым и естественным мы будем считать нахождение электрона на первой орбите. Если внешнее воздействие перебросило его на одну из остальных орбит, то мы атом будем называть возбужденным; он подготовлен к лучеиспусканию. Когда электрон выброшен за пределы атома, то последний, как уже сказано в § 3, называется ионизованным. Вопрос о том, сколько времени может электрон оставаться на новой орбите, еще не решен. Состояние электрона представляется нам неустойчивым. Он начинает возвращаться к той орбите, на которой его состояние устойчивое; в рассматриваемом случае одного элек-

трона в атоме это есть орбита, ближайшая к ядру. Нет сомнения, что это возвращение может совершаться в несколько приемов, сопровождаясь рядом последовательных излучений. Пока неизвестно, от чего зависит выбор промежуточных станций при переходе электрона на устойчивую орбиту.

Яркость линий одной серии ($i = \text{const}$) убывает по мере увеличения числа k , т.-е. если идти от головной линии по направлению к хвосту. Так, в водородной серии Бальмера ($i = 2$) наиболее яркой является линия H_α , а яркость линий H_β , H_γ , H_δ и следующих за ними постепенно убывает. Это убывание яркости легко объяснить, если принять, во внимание, что наблюдаемая яркость спектральных линий зависит от числа атомов, претерпевших ту степень возбуждения, которая должна подготовить испускание лучей соответствующей длины волны. Слабое возбуждение (k небольшое) более вероятно и потому чаще происходит, чем сильное возбуждение (k большое). Поэтому и число атомов, в которых электрон перебрасывается от первой орбиты на одну из орбит, близких к ней, должно быть больше числа атомов, в которых происходит переход электрона на одну из более удаленных орбит. Этим вполне и объясняется распределение яркостей между линиями одной спектральной серии.

Добавим еще несколько слов относительно общих, выведенных нами формул, в которых мы пренебрегаем множителем $M: (M + m)$. Формулы (21, b), (27) и 28) мы, на основании (32), можем написать в виде (вставляем $E = Ze$)

$$n_i = \frac{2cR}{i^3} Z^2 \dots \dots \dots (33)$$

$$W_{k,i} = J_k - J_i = cRhZ^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (33, a)$$

$$v_{k,i} = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (33, b)$$

Из них (33, a) показывает, что при переходе электрона из бесконечности ($k = \infty$) на i -тую орбиту теряется энергия

$$W_{\infty,i} = \frac{cRh}{i^2} Z^2 \dots \dots \dots (33, c)$$

Этой же величиной определяется та работа, которую необходимо произвести, чтобы электрон, находящийся на i -той орбите, вполне оторвать от атома. Эта работа быстро уменьшается по мере удаления электрона от ядра, ибо она обратно пропорциональна квадрату порядкового номера орбиты. Для первой орбиты водорода ($i = 1, Z = 1$) имеем, см. (5, d),

$$W_{\infty,1}(H) = cRh = R'h \dots \dots \dots (33, d)$$

(33) дает для первой орбиты водорода

$$n_1(H) = 2cR = 2R' \dots \dots \dots (33, e)$$

Сравнивая (33, b) с (33) и с подобной же формулой для n_k , мы находим

$$v_{k,i} = \frac{in_i - kn_k}{2} \dots \dots \dots (34)$$

Эта простая формула связывает число колебаний в испускаемом луче с числами оборотов электрона на тех двух орбитах, между которыми перескок электрона вызывает лучеиспускание.

Когда электрон переходит из бесконечности на i -тую орбиту, то испускается луч, для которого

$$v_{\infty, i} = \frac{1}{2} i n_i \dots \dots \dots (34, a)$$

Когда электрон из бесконечности переходит на первую орбиту, ближайшую к ядру атома, то испускается луч с числом колебаний

$$v_{\infty, 1} = \frac{1}{2} n_1 \dots \dots \dots (34, b)$$

где n_1 число оборотов электрона на этой первой орбите.

§ 5. Атомы, содержащие более одного электрона вне ядра. Молекулы.

Предварительный обзор. В последних двух параграфах мы рассмотрели простейший атом, вокруг ядра которого вращается только один электрон. К таким атомам принадлежат H, He⁺, Li⁺⁺ и т. д. Теперь мы перейдем к атомам, вокруг ядер которых вращаются более одного электрона; мы знаем, что в нейтральном атоме их число равно порядковому номеру элемента и может доходить до 92-х. Уже было упомянуто, что задача точного определения орбит, и вообще законов движения электронов до сих пор не могла быть решена даже для простейшего случая атома гелия, в котором вокруг ядра вращаются два электрона (задача трех тел).

В виду ее исторического значения, мы должны сказать о первоначальной гипотезе самого Бора относительно расположения электронов в тех атомах, для которых порядковое число $Z > 1$, хотя от этой гипотезы пришлось отказаться. Мы имеем в виду гипотезу об электронных кольцах, предполагавшую, что на одной и той же круговой орбите могут двигаться, на равных друг от друга расстояниях несколько электронов. Таких колец может быть целый ряд, и предполагалось, что все кольца расположены в одной плоскости. Вопрос о распределении электронов по различным кольцам вызывал много предположений, имеющих теперь только исторический интерес. Бор полагал, что в атоме гелия два электрона движутся по одной орбите, постоянно оставаясь на противоположных концах диаметра орбиты. В атоме лития Бор допускал, что два электрона движутся на одной орбите, как в атоме гелия, а третий по другой орбите, имеющей больший радиус. В атомах бериллия, бора и углерода на этой второй орбите движутся, соответственно, два, три и четыре равноотстоящих друг от друга электрона. Исходя из такой модели атома, Бор ввел поправку в формулу (33, b), о которой мы вкратце скажем, и то только потому, что она сыграла некоторую роль в классической работе Moseley. Мы исходим из формулы (18, a), выражающей, что на электрон действует только притяжение ядра. Но если на орбите симметрично расположены p электронов, то на каждый из них действует, кроме того, еще отталкивание со стороны

остальных $(p - 1)$ электронов. Оказывается, что вследствие этого множитель Z^2 в (33, b) должен быть заменен множителем $(Z - s_p)^2$, где

$$s_p = \frac{1}{4} \sum_{q=1}^{q=p} \operatorname{cosec} \frac{q\pi}{p} \dots \dots \dots (35)$$

так что, вместо (33, b),

$$\nu_{k,i} = c R \left(Z - s_p \right)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (35, a)$$

Отметим, что при $p = 4$

$$s_p = s_4 = 0,957, \dots \dots \dots (35, b)$$

т.-е. приблизительно $s_4 = 1$.

Как сказано, всю эту картину пришлось оставить. Прежде всего выяснилось (см. § 6), что электроны движутся не по круговым, но, как и планеты вокруг солнца, по эллиптическим орбитам. По одному и тому же эллипсу не может происходить устойчивое движение более одного электрона. Отсюда следует, что каждый электрон имеет, в каждый данный момент, свою орбиту. Далее оказалось невозможным удержать мысль о компланарности орбит, т.-е. о том, что орбиты всех электронов расположены в одной плоскости. Пришлось строить такие модели атомов, в которых орбиты имеют пространственное расположение, т.-е. находятся в различных плоскостях. Мы увидим, что положение этих плоскостей не может быть произвольное, но должно подчиняться определенным квантовым условиям. Понятно, что такие условия могут иметь смысл только в том случае, когда в атоме существует какое-либо направление, играющее особую роль. Таковым может оказаться направление внешнего силового поля, напр., электрического или магнитного, или же направление такого же поля, существующего внутри самого атома. В обоих случаях назовем это направление осевым, и пусть ψ —угол между плоскостью орбиты и этим направлением. Тогда можно угол ψ подвергнуть квантованию и определить возможные положения плоскости орбиты, т.-е. возможные значения угла ψ . Найденные таким образом правила относятся, как мы увидим, к случаю отсутствия внешнего или внутреннего поля. Отметим, что следует различать два спектра гелия, которым соответствуют две разновидности этого элемента: ортогелий и парагелий, атомы которых, по всей вероятности, отличаются друг от друга относительным расположением орбит двух электронов.

Когда мы в периодической системе переходим от одного элемента к следующему (от произвольного Z к $Z+1$), то в атоме прибавляется один электрон. По первоначальной мысли Бора этот электрон присоединяется к наружному электронному кольцу, если оно еще не заполнено присущим ему максимальным числом электронов; в противном случае, с него начинается возникновение нового кольца. Ныне мысль об электронных кольцах заменена довольно туманным представлением об электронных слоях (по-немецки *Schalen*), которые как бы обхватывают друг друга; к каждому слою принадлежит определенное, заполняющее или насыщающее его, число электронов. Когда слой заполнен, начинается постро-

ние следующего. Не следует, впрочем, представлять себе эти слои грубо геометрически, как лежащие один внутри другого, и полагать, что орбиты всех электронов данного слоя целиком расположены внутри этого слоя. Несомненно, что орбиты электронов различных слоев весьма сложным образом переплетаются между собою. Однако, орбиты всех электронов одного слоя представляют нечто цельное, обладающее высокой степенью симметрии, а все электроны одного слоя составляют весьма устойчивую систему.

С увеличением порядкового номера элемента увеличивается общее число электронов и постепенно увеличивается число слоев. Мы увидим, однако, что, бывают и случаи «достройки» слоев, когда после окончания постройки слоя, при переходе к следующим элементам, добавляемые электроны не начинают образовывать новый, наружный слой, но присоединяются к одному из внутренних. Электронные слои, начиная из самого внутреннего, ближайшего к ядру атома, обозначаются буквами *K, L, M, N, O, P, Q*. Слой *K* содержит 2 электрона, слой *L*— 8 электронов, слой *M*— сперва 8 электронов, а после достройки 18 электронов и т. д. Дальнейшие подробности мы пока откладываем. В глаза бросается связь между электронными слоями и периодами системы Менделеева; и этот вопрос мы подробно рассмотрим впоследствии.

Огромное значение имеет число электронов в наружном или, как еще говорят, внешнем слое. Этим числом определяются химические свойства элемента и, прежде всего, его валентность. В одновалентных элементах первой группы (щелочные металлы) мы имеем один электрон в наружном слое, один внешний электрон. Во второй группе (щелочно-земельные металлы)—два внешних электрона и т. д. В восьмой группе элементов, в благородных газах (*He, Ne, Ar, Kr, Xe, Em*) наружный слой заполнен, и в этом заключается причина их химической инертности.

В § 1 было сказано, что существует ряд таких свойств элементов, которые при возрастающем *Z* меняются периодически и притом приблизительно параллельно периодам таблицы Менделеева, между тем как некоторые другие свойства меняются постепенно в одном направлении, не обнаруживая никаких следов периодичности. Теперь это легко объяснить. К свойствам первого рода принадлежат те, которые зависят от числа электронов в наружном слое; к ним принадлежат, прежде всего, свойства химические. Свойства второго рода имеют своим источником внутренние, законченные слои, вполне одинаковые для всех элементов, в атомах которых эти слои уже существуют, если не обращать внимания на упомянутую нами достройку. Здесь, очевидно, периодичности ждать нельзя, но лишь постепенного количественного или качественного (или того и другого) изменения в зависимости от постепенно возрастающей сложности строения атома.

В §§ 3 и 4 мы рассмотрели возникновение спектров *H, He⁺, Li⁺⁺* и т. д., в атомах которых имеется только один электрон. Строгое решение задачи для случая большего числа электронов невозможно. Однако, возможны случаи, когда при наличии большого числа электронов можно ожи-

дать появления спектра, по своему характеру не очень отличающегося от спектра элементов водородоподобных. Представим себе, что внешний слой содержит только один электрон, орбита которого находится далеко от всей остальной массы электронов, принадлежащих к остальным, уже заполненным слоям. Если Z —порядковое число элемента, то число этих электронов $Z - 1$, и их отрицательный заряд равен $(Z - 1)e$. Они, как облако, окружают ядро, положительный заряд которого равен Ze , и как бы заслоняют или маскируют ядро, уничтожая почти все его действие на внешний электрон. Совокупность ядра и окружающего его облака электронов производит на внешний электрон приблизительно такое же действие, какое произвел бы один протон на месте ядра. Нечто подобное мы имеем, когда нейтральный атом содержит во внешнем слое q электронов, из которых $q - 1$ удалены многократной ионизацией, а оставшийся один электрон движется далеко от внутреннего облака электронов, содержащего $Z - q$ электронов, так что ядро вместе с окружающими его электронами действует на внешний электрон приблизительно так, как один положительный заряд qe , находящийся на месте ядра атома. Во всех этих случаях мы вправе ожидать спектры, сходные со спектрами водорода и ионизированного гелия (He^+).

В первоначальной теории Бора соответствует каждой возможной орбите электрона определенный запас энергии атома. Эти орбиты мы можем назвать уровнями энергии данного атома и выразиться так: атом лучеспускает, когда электрон переходит или падает с более высокого уровня энергии на более низкий; атом должен поглотить энергию, чтобы электрон перешел или поднялся в обратном направлении. Такие уровни энергии существуют и в электронных слоях сложного атома, но их физический смысл пока еще представляется неясным, и их нельзя приурочить к определенным электронным орбитам. Мы увидим в учении о рентгеновых лучах, что для объяснения их возникновения необходимо допустить, что в слое K находится один уровень энергии, очевидно минимальный, и что, далее, слой L содержит 3 уровня энергии, слой M —5 уровней, N —7, O —5 и P —3 уровня, всего 24 уровня энергии. Понятно, что это число может иметь все значения от 1 до 24 в зависимости от порядкового числа Z элемента, т.е. от наличного числа электронов и слоев в атоме.

Каждая спектральная линия возникает при падении электрона от одного уровня энергии к другому. Вспомним, что все линии одной серии получаются при переходе электронов на один и тот же уровень энергии от различных вышележащих. На этом основан весьма наглядный способ графического изображения спектральных линий и их возникновения. Для этого изображают различные уровни энергии параллельными горизонтальными линиями, при чем энергия представляется растущей снизу вверх. Спектральные линии символизируются стрелками, направленными вниз и соединяющими те два уровня энергии, между которыми происходят соответствующие им переходы (падения) электрона. На рис. 6, в виде примера, показано такое графическое изображение некоторых из линий четырех спектральных серий водорода. В этом простом случае шесть параллельных прямых

символизируют шесть первых орбит атома водорода. Первые три стрелки слева изображают первые три линии ультрафиолетовой серии ($i=1, k=2, 3, 4$); следующая группа четырех стрелок соответствуют четырем первым линиям серии Бальмера ($i=2, k=3, 4, 5, 6$); две следующие стрелки изображают две линии инфракрасной серии, открытые Пашеном ($i=3, k=4, 5$); наконец, две крайние линии справа соответствуют двум, также инфракрасным линиям, которые нашел F. S. Brackett ($i=4, k=5, 6$).

Скажем несколько слов о поглощении лучистой энергии. Оно происходит, между прочим, когда эта энергия тратится на перенос (поднятие) электрона с одного уровня энергии на другой, более высокий. Закон Кирхгофа (т. II) получается как необходимое следствие нашего представления о строении атома. Нетрудно объяснить и некоторые детали тех явлений, которые обнаруживаются при изучении поглощения лучистой энергии парами элементов. Ограничимся здесь одним из таких явлений. Давно было заме-

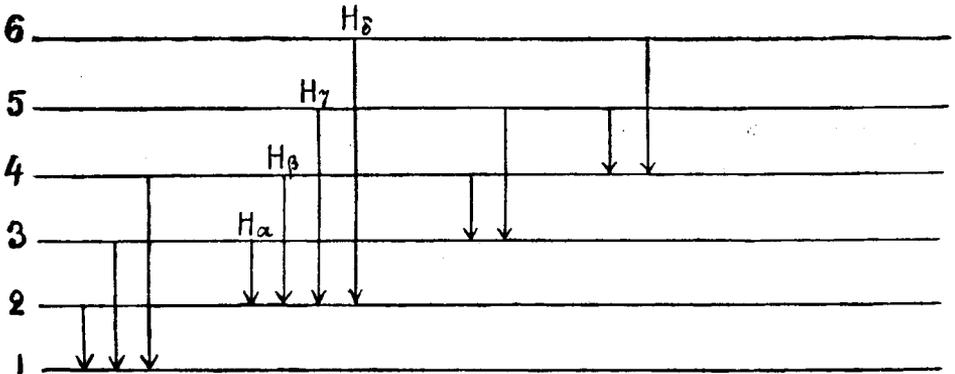


Рис. 6.

чено, что такие пары, при некоторых условиях, поглощают лишь часть линий их спектра испускания, между тем как другие проходят без поглощения. Это явление объясняется следующим образом. Положим, что некоторый луч частоты $\nu_{i,k}$ испускается при переходе электрона по направлению $k \rightarrow i$, т. е. от k -той возможной орбиты к i -той, где $k > i$. Чтобы входящий извне луч $\nu_{i,k}$ был поглощен, должно произойти поднятие электрона по направлению $i \rightarrow k$. Но такой переход возможен только в том случае, когда налицо имеются такие возбужденные атомы, в которых электрон уже находится на i -той орбите. Когда пар находится при обыкновенных условиях, то электрон движется по устойчивой первой орбите. Отсюда следует, что в этом случае пар может поглощать только лучи той серии, которая при лучеиспускании соответствует падению электрона на первую орбиту. Все линии этой серии должны в спектре поглощения сразу явиться, если падающие лучи белые. Лишь при более высокой температуре или под влиянием электрических разрядов, когда большое число атомов подверглось возбуждению, можно ожидать появления линий поглощения других спектральных серий.

Все, что было здесь изложено, относится к модели атома, предложенной и разработанной Бором. Однако, и до настоящего времени появляются,

хотя и не в большом числе, но иногда со стороны наиболее выдающихся ученых, другие модели атома, построенные на совершенно других началах. Между ними есть и модели статические, в которых положительное ядро и электроны вполне неподвижны. Ни одна из этих моделей не привлекла к себе сколько-нибудь широкого внимания.

В предварительном обзоре ряда вопросов, которому посвящен этот параграф, мы говорим только о строении атома. Скажем еще несколько слов по вопросу о строении молекулы. Здесь может идти речь только о простейших, а именно двуатомных молекулах. Отличают молекулы гомополярные, состоящие из двух одинаковых атомов, и молекулы гетерополярные, два атома которых принадлежат различным элементам. Простейшим примером гомополярных представляется молекула H_2 водорода, а гетерополярным, напр., молекула HCl . К сожалению, следует сказать, что до сих пор еще не решен вопрос о строении молекулы водорода. В виду

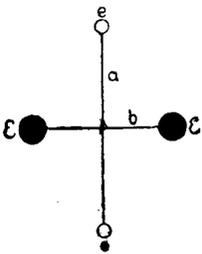


Рис. 7.

исторического ее значения, мы кратко рассмотрим ту модель молекулы H_2 , которую предложил Бор еще в 1913 г. Она заключается в следующем. Два ядра E (рис. 7) находятся на расстоянии $2b$ друг от друга; в плоскости, проходящей через середину прямой EE и перпендикулярной к ней, вращаются два электрона e по круговой орбите, центр которой расположен на прямой EE ; ее радиус мы обозначим через a . Легко определить условия равновесия для такой системы. Каждое из двух ядер E притягивается двумя электронами e и отталкивается другим ядром.

Не приводим элементарных выкладок в виду только исторического интереса, который представляет эта модель. Ядро находится в равновесии при условии

$$b = \frac{a}{\sqrt{3}} \dots \dots \dots (36)$$

На электрон действует притяжение двух ядер и отталкивание другого электрона. Равнодействующая, имеющая направление ee , должна равняться центробежной силе $\frac{mv^2}{a}$, где m —масса и v —скорость электрона. Это дает условие

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{3\sqrt{3}-1}{4} = 1,004 \frac{e^2}{a^2} = \frac{mv^2}{a} \dots \dots \dots (36, a)$$

Кроме того, имеем квантовое условие

$$mva = \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (36, b)$$

(36, a) и (36, b) дают

$$a = 0,95 \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0,95a_0 \dots \dots \dots (36, c)$$

где a_0 —радиус первой орбиты водородного атома, см. (22). Нет надобности останавливаться на дальнейших свойствах этой модели, от которой пришлось отказаться в виду несогласия опытных данных с теми свойствами водорода, которые теоретически ею предсказываются. Исключение составляет прело-

вление света в водороде, которое Debye (1915) вычислил на основании модели Бора и нашел согласным с опытными данными.

§ 6. Эллиптические орбиты. Принцип отбора. А. Sommerfeld первый исследовал (1915, 1916) модель атома Бора, заменив в ней круговые орбиты эллиптическими. Эта замечательная работа составляет одно целое с другой, в которой он дал объяснение возникновения спутников спектральных линий в H и He⁺. Эту вторую работу мы рассмотрим впоследствии. Движение электронов вокруг ядра управляется законом Кулона, по форме одинаковым с законом всемирного тяготения. Отсюда следует, что движение электрона вокруг ядра атома должно происходить совершенно так же, как движение планеты вокруг солнца, т.е. согласно законам Кеплера. В общем случае электрон движется, согласно первому из этих законов, по эллиптической орбите, в одном из фокусов которой находится центр ядра атома. Если ввести полярные координаты r и φ , начало которых находится в ядре, то второй закон Кеплера, закон площадей, выражается формулой

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \text{const.} \dots \dots \dots (37)$$

При движении планет нам ничего неизвестно о каких-либо особых условиях, которым должны удовлетворять размеры эллиптических орбит, напр., большая полуось a , или их форма, определяемая эксцентриситетом

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \dots \dots \dots (37, a)$$

где b —малая полуось орбиты. Но при движении электрона в атоме мы должны ввести квантовые условия, т.е. отобрать те специальные орбиты, которые соответствуют возможным состояниям системы, и которые мы имеем право называть возможными орбитами. Круги Бора вполне определяются одной величиной r и для их выбора достаточно было однократного квантования; но эллиптическое движение определяется двумя величинами и потому, по мнению Sommerfeld'a, необходимы два квантования. Отсюда может казаться, что атом, в котором один электрон движется по эллипсу, представляет систему, обладающую двумя степенями свободы. Однако, мы увидим, что это не так, и что такой атом обладает только одной степенью свободы. Тем не менее, система определяется двумя координатами q (глава II), и требуется двукратное квантование. Здесь перед нами случай выродившейся системы (глава II, § 3); мы к этому вопросу еще возвратимся.

Соответственно двум координатам r и φ , мы имеем теперь два квантовых условия, см. (27) и (27, a) главы II,

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = i_1 h, \quad \int p_r dr = i_2 h \dots \dots \dots (38)$$

Импульсы p_φ и p_r мы определили по общей формуле (20) глава II, а именно (мы ставим L вместо E):

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \dots \dots \dots (38, a)$$

где L —кинетическая энергия и $q' = \frac{dq}{dt}$ (t —время). В полярных координатах

$$L = \frac{1}{2} m \left\{ (r')^2 + r^2 (\varphi')^2 \right\} \dots \dots \dots (38, b)$$

Теперь (38, а) дает

$$\left. \begin{aligned} p_\varphi &= mr^2 \varphi' = mr^2 \frac{d\varphi}{dt} \\ p_r &= mr' = m \frac{dr}{dt} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (38, c)$$

Сравнив (38, с) с (37), мы видим, что p_φ есть величина постоянная, равная произведению удвоенной массы электрона на постоянную площадей $\left(\frac{1}{2} r^2 \varphi'\right)$, поэтому мы отбросим значок и напомним p вместо p_φ . Теперь первое из равенств (38) дает

$$p = i_1 \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (39)$$

как первое квантовое условие, которому должны удовлетворять возможные эллиптические орбиты. Здесь i_1 —произвольное целое положительное число.

Как уже было сказано в главе II после формулы (27, а), мы должны второй квантовый интеграл (38) взять от наименьшего значения радиуса вектора r до наибольшего и опять назад до наименьшего. Мы под интегралом введем вместо r угол φ из уравнения $r = f(\varphi)$ эллипса в полярных координатах, и тогда пределы интеграла будут 0 и 2π . Уравнение эллипса имеет вид

$$r = a \frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \dots \dots \dots (39, a)$$

Вставив это r , а также полученное отсюда dr во второй интеграл (38), и вычислив его в указанных пределах, мы получаем

$$2\pi p \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right\} = i_2 h, \dots \dots \dots (39, b)$$

где i_2 —произвольное целое, положительное число. Если вместо p вставить (39), то оказывается, что

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{i_1^2}{(i_1 + i_2)^2} \dots \dots \dots (40)$$

Возможными орбитами электрона являются только те эллипсы, которые удовлетворяют условиям (39) и (40), в которых i_1 и i_2 суть целые, положительные числа. Число i_1 называется азимутальным, i_2 —радиальным квантовыми числами. Впрочем, мы несколько ниже введем совершенно другие обозначения, и, отчасти, названия, после чего радиальное квантовое число у нас почти не будет встречаться. Для круговой орбиты $\varepsilon = 0$ и (40) дает $i_2 = 0$; остается формула (60), которая тождественна с (20). Возможны разные пути вычисления полуосей a и b эллипса, соответствующего двум квантовым числам i_1 и i_2 .

Зоммерфельд указывает на следующий простой, хотя и несколько косвенный путь. Обозначим, как прежде, см. (25), кинетическую энергию движения электрона через L ; тогда

$$L = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m \left\{ \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right\} (40, a)$$

Если воспользоваться уравнениями (39, a) и (38, b), то получается

$$L = \frac{p^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left(\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right) (40, b)$$

Для потенциальной энергии имеем, см. (15) и (25, a), если ввести (39, a)

$$P = - \frac{Ee}{r} = - \frac{Ee}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2} (40, c)$$

Весь запас энергии $J = L + P$ не должен зависеть от времени, т.е. от угла φ ; поэтому коэффициент при $\varepsilon \cos \varphi$ в выражении для J следует приравнять нулю. Это дает

$$\frac{p^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} = \frac{Ee}{a (1 - \varepsilon^2)} (40, d)$$

Если вставить p из (39) и $1 - \varepsilon^2$ из (40), то мы получим формулу для большой полуоси a ; затем (37, a) и (40) дают и малую полуось b . Таким образом легко получаются формулы

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 meE} (i_1 + i_2)^2 (41)$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 meE} i_1 (i_1 + i_2) (41, a)$$

Для круговой орбиты $i_2 = 0$; получается $a = b$ и притом одинаковое с (21).

В выражении для $J = L + P$ мы коэффициент при $\cos \varphi$ приравняли нулю. Остается

$$J = \frac{p^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \cdot \frac{1 + \varepsilon^2}{2} - \frac{Ee}{a(1 - \varepsilon^2)} .$$

Вставив сюда (40,d), получаем

$$J = - \frac{Ee}{2a} (41, b)$$

т.е. выражение, тождественное с (25, b), в котором радиус круга замещен большою полуосью эллипса. Формулы (41) и (41,b) дают

$$J = - \frac{2\pi^2 me^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{(i_1 + i_2)^2} (42)$$

Весьма важно, что большая полуось a и энергия J зависят только от суммы $i_1 + i_2$ двух квантовых чисел, азимутального и радиального. Они одинаковы для всех эллиптических орбит, для которых эта сумма имеет одно и то же численное значение. Сравнивая (42) с (26), где поставлено $E = Ze$, мы видим, что энергия J

атома вполне одинаково выражаются как для круга Бора, так и для эллипса Зоммерфельда; роль радиуса в первом случае играет во втором большая полуось. На основании третьего закона Кеплера, времена оборотов зависят от больших полуосей; отсюда легко вывести, что эти времена также одинаковы, когда $i_1 + i_2$ имеет одно и то же значение.

Мы видим, что в наших окончательных формулах (40), (41), (41, а) и (42) содержатся как результат квантования только величины $(i_1 + i_2)$ и i_1 . Это заставляет нас ввести следующие новые, ныне более или менее общепринятые обозначения.

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= k \\ i_1 + i_2 &= k + i_2 = n \\ n - k &= i_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (43)$$

Обозначением i_2 можно было бы и вовсе не пользоваться, но для упрощения некоторых выводов и формул, а также, чтобы подчеркнуть, что в данном случае налицо радиальное квантовое число, мы впоследствии иногда будем писать i_2 вместо $n - k$. Число n мы будем называть **главным квантовым числом**, число $k (= i_1)$, как до сих пор, **азимутальным квантовым числом**. Наши формулы (40), (41), (41, а) и (42) напишутся теперь в виде

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2}{n^2} \dots \dots \dots (43, a)$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} n^2 \dots \dots \dots (43, b)$$

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} n k \\ \frac{a}{b} &= \frac{n}{k} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (43, c)$$

$$J = - \frac{2\pi m e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - \frac{c R h}{n^2} Z^2 \dots \dots \dots (44)$$

В последней формуле мы ввели постоянную Ридберга, см. (32), и порядковое число $Z = E : e$ элемента. Легко видеть, что (44) по форме тождественно с (26), только вместо единственного для круга квантового числа i стоит теперь главное квантовое число n . Таким образом каждая из возможных эллиптических орбит соответствует такой же энергии атома, как одна из круговых орбит Бора. Далее мы видим, что эллиптическая орбита вполне определяется числами n и k . Поэтому принято обозначать определенную эллиптическую орбиту так:

$$\text{орбита } n_k \dots \dots \dots (45)$$

Все орбиты с одинаковыми n имеют одинаковые большие полуоси, и все они оказываются одинаковыми уровнями энергии. От значка k зависит эксцентриситет (или малая полуось) эллипса.

Совокупность эллипсов одинакового n мы назовем группой, характеризованной буквой n ; мы ее будем называть группой n . Другую группу назовем группой m ; смещения этой буквы с буквой m , обозначающей массу

электрона, произойти не может. Рассмотрим ближе все эти группы и входящие в ее состав эллипсы. Так как $n = k + i_2$, см. (42), где все три буквы обозначают целые числа, то ясно, что при данном n , величина k может иметь значения $k = 0 (i_2 = n), 1, 2, 3, \dots (n - 1)$ и $n (i_2 = 0)$. Однако, случай $k = 0$ дает, см. (43, а) и (43, с), $\epsilon = 1$ и $b = 0$. Это значит, что эллипс превращается в прямую линию, проходящую через ядро; такая орбита очевидно невозможна, а потому случай $k = 0$ исключается. В группе n находятся, следовательно, орбиты

$$n_1, n_2, n_3 \dots n_n, \dots \dots \dots (45, а)$$

т.е. всего n эллиптических орбит. Из них n_n есть круг, так как при $k = n$ мы имеем $a = b$, см. (43, b) и (43, с) и $\epsilon = 0$, см. (43, а). Итак, в каждой группе одна из орбит оказывается тождественной с окружностью первоначальной теории Бора. Ее радиус равняется большой полуоси всех остальных, эллиптических орбит той же группы. Таким образом, теория Зоммерфельда, сохраняя все круги теории Бора, добавляет к каждому из них еще $(n - 1)$ эллиптических, возможных орбит. Большую ось, общую всем эллипсам n_k данной группы n обозначим через a_n ; она же равна радиусу круга n_n . Малые оси эллипсов одной группы составляют арифметическую прогрессию, как это видно из формулы (43, с). Рассмотрим несколько ближе хотя бы первые четыре группы.

В первой группе ($n = 1$) мы имеем одну окружность 1_1 с радиусом

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} = \frac{a_0}{Z}, \dots \dots \dots (45, б)$$

где a_0 — радиус для водорода, см. (22), и $Z = E : e$ — порядковое число элемента.

Во второй группе ($n = 2$) имеем круг 2_2 и эллипс 2_1 , при чем

$$a_2 = 4a_1, \quad b = \frac{1}{2} a_2, \quad \epsilon = 1/2 \sqrt{3} \dots \dots \dots (45, в)$$

В третьей группе ($n = 3$) круг 3_3 и два эллипса; $a_3 = 9a_1$;

$$\left. \begin{array}{l} \text{эллипс } 3_2 \dots \dots b = \frac{2}{3} a_3 \quad \epsilon = \frac{1}{3} \sqrt{5} \\ \text{» } 3_1 \dots \dots b = \frac{1}{3} a_3 \quad \epsilon = \frac{1}{3} \sqrt{8} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (45, г)$$

В четвертой группе ($n = 4$) круг 4_4 и три эллипса; $a_4 = 16 a_1$;

$$\left. \begin{array}{l} \text{эллипс } 4_3 \dots \dots b = \frac{3}{4} a_4 \quad \epsilon = \frac{1}{4} \sqrt{7} \\ \text{» } 4_2 \dots \dots b = \frac{2}{4} a_4 \quad \epsilon = \frac{1}{4} \sqrt{12} \\ \text{» } 4_1 \dots \dots b = \frac{1}{4} a_4 \quad \epsilon = \frac{1}{4} \sqrt{15} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (45, е)$$

и т. д. В n -той группе ($n = n$) круг n_n и $(n - 1)$ эллипс;

группы m обозначим через m_i . Здесь число k может иметь n значений $1, 2, 3, \dots, n$, а число l может иметь m значений $1, 2, 3, \dots, m$.

Обозревая все предыдущее, в особенности последние формулы от (46) до (47), мы приходим к выводу, что теория Зоммерфельда, заменившая круги Бора эллипсами, как-будто ничего нового не дала: число, распределение и относительная яркость спектральных линий остались без изменения. Изменились только условия возникновения отдельных линий. По теории Бора, определенная спектральная линия с числом колебаний $\nu_{i,k}$ может возникнуть только при переходе электрона от k -той круговой орбиты к i -той. По теории Зоммерфельда, та же самая спектральная линия, число колебаний которой мы теперь пишем в виде $\nu_{m,n}$, возникает при переходе электрона от любой из m орбит m_i группы m к любой из n орбит n_k группы n . Это является следствием того, что всем орбитам одной и той же группы соответствует один и тот же уровень энергии или, иначе, один и тот же терм. Таким образом, изменилось только число возможностей возникновения данной спектральной линии. Вместо одной возможности мы имеем, как должно казаться, nm возможностей. Возьмем, например, водородную линию H_γ , которая, по Бору, возникает при переходе электрона с пятой орбиты на вторую ($k=5, i=2$). По новой теории эта линия, повидимому, может получиться при $5 \cdot 2 = 10$ различных переходах электрона от любой из пяти орбит $5_i (i=1, 2, 3, 4, 5)$ пятой группы на любую из двух орбит $2_k (k=1, 2)$ второй группы. Однако, мы сейчас увидим, что это не так, и что в действительности число возможных переходов значительно меньше.

Формулы (46, с) и (47) оказались одинаковыми с (28) и (28, а). Добавим, что если принять во внимание движение ядра, то, как в § 3, появляется множитель $M: (M + m)$, и формулы (46, с) и (47) делаются одинаковыми с (30) и (30, а).

В 1918 г. появилась работа А. Rubinowicz'a, в которой впервые был высказан так назыв. принцип отбора (по-немецки *Auswahlprinzip*), показывающий, что далеко не все переходы электрона от орбит m_i к орбитам n_k возможны, но лишь некоторые определенные, отобранные согласно этому принципу. Следует, однако, отметить, что этот принцип в том виде, который ему придал А. Rubinowicz, а также те соображения, которыми он пользовался, в настоящее время отчасти уже потеряли прежнее значение, так как новый, важнейший принцип соответствия или, как некоторые его называют, принцип аналогии (по-немецки *Korrespondenzprinzip*), открытый Бором, приводит к еще более точной формулировке того же принципа отбора. С принципом соответствия мы познакомимся впоследствии. Мы не можем здесь дать изложения теоретических основ, приводящих к принципу отбора, и ограничиваемся его простою формулировкой; заметим, что он не только указывает на возможные переходы электрона, но и на род поляризации тех лучей, которые испускаются при этом переходе.

Речь идет о переходе электрона между орбитами m_i и n_k , при чем дано только, что $m > n$. Так как энергия растет вместе с порядковым числом группы орбит, и так как при переходе электрона, который не вызван внешними причинами (приток энергии, удар) и сопровождается лучеиспусканием,

энергия атома непременно должна уменьшиться, то ясно, что переход электрона может совершаться только по направлению

$$m_l \rightarrow n_k \dots \dots \dots (47, a)$$

Вопрос может касаться только азимутальных квантовых чисел l и k . Так как при данных m и n всем числам $l = 1, 2, 3 \dots m$, и всем числам $k = 1, 2, 3 \dots n$ соответствуют одни и те же уровни энергии (одни и те же термы), то ясно, что l может быть и больше, и меньше k . Принцип отбора говорит:

Абсолютное значение разности $|l - k|$ не может быть больше единицы. Так как l и k числа целые, то ясно, что для $l - k$ существуют только три возможных значения

$$l - k = +1, 0 - 1 \dots \dots \dots (48)$$

Когда $l - k = +1$ или -1 , то испускаемый луч поляризован по кругу; когда $l - k = 0$, т.е. $l = k$, то он поляризован прямолинейно (т. II). Однако, упомянутая, более точная формулировка приводит к результату, что случай $l - k = 0$, при нормальных условиях, также невозможен, так что остаются только два условия возможности перехода

$$l - k = +1 \text{ и } l - k = -1, \dots \dots \dots (48, a)$$

при чем испускаемый луч всегда поляризован по кругу. Эту поляризацию мы в наблюдаемой нами спектральной линии заметить не можем, так как ее свет получается от огромного числа атомов, в которых плоскости кругов могут иметь всевозможные положения в пространстве, вследствие чего наблюдаемое интегральное явление оказывается вполне деполаризованным. Случай $l - k = 0$ делается возможным, когда атом подвержен внешним силам, например, когда он находится в электрическом поле.

Определим те следствия, которые вытекают из принципа отбора для водородной серии Бальмера $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ и H_δ . Луч H_α мог бы возникнуть при переходах от орбит

$$3_3, 3_2, 3_1 \text{ к орбитам } 2_2 \text{ и } 2_1.$$

Вместо $3 \cdot 2 = 6$ мыслимых переходов возможны только три: от эллипсов 3_3 и 3_2 к кругу 2_2 и от эллипса 3_2 к эллипсу 2_1 . Переход от 3_3 к 2_1 невозможен, так как $l - k = 3 - 1 = 2$; переходы от 3_2 к 2_2 и от 3_1 к 2_1 возможны, например, в электрическом поле. Легко видеть, что почти то же самое относится по всем остальным линиям серии Бальмера, для которых общая схема

$$m_l \rightarrow 2_2 \text{ и } 2_1,$$

где $m > 3$. Ясно, что l может равняться только 3, 2 и 1; возможны только переходы от эллипсов m_3 и m_1 к кругу 2_2 и от эллипса m_2 к эллипсу 2_1 . Переход от круга m_m к кругу 2_2 возможен только для линии H_α . Но, напр., в электрическом поле возможны еще два перехода: от эллипса m_2 к кругу 2_2 и от эллипса m_1 к эллипсу 2_1 ; в этом случае для линии H_α остается невозможным только один переход от круга 3_3 к эллипсу. Для полноты мы должны

уже теперь отметить, что в электрическом поле не только делается возможным переход при условии $l - k = 0$, но происходит и другое явление, которое мы сейчас вкратце упомянем; впоследствии мы его рассмотрим подробно. Добавим к предыдущему, что различные переходы электропа от группы m к группе n могут обладать неодинаковою вероятностью, а потому могут неодинаково часто встречаться. Отсюда следует, что совпадающие спектральные линии $m_l \rightarrow n_k$ могут обладать неодинаковою яркостью. Принцип отбора относится не только к атомам с одним электроном (H, He⁺, Li⁺⁺), но и к тем, о которых было сказано в § 5, как это будет видно впоследствии.

Мы видели, что все орбиты одной группы соответствуют одинаковому уровню энергии. Но уже в своей первой работе (1915) Зоммерфельд указал на четыре случая, когда орбиты могут подвергаться таким изменениям, при которых орбиты одной группы перестанут находиться на одном и том же уровне энергии J , так что энергия атома будет зависеть от того, на которой из орбит данной группы движется электрон. Иначе говоря, энергия J будет функцией не только главного квантового числа n , но и азимутального k . Тогда различным переходам электрона от орбит группы m к орбитам группы n будут соответствовать не вполне одинаковые количества потерянной энергии W , см. (46, а), а потому и не одинаковые числа ν колебаний в возникающих квантах лучистой энергии, см. (46, с). Величины W и ν будут функции не двух величин m и n но четырех: m , n , l и k . В этом случае совпадающие спектральные линии о которых мы говорили в § 6, перестанут совпадать: произойдет расщепление спектральной линии. Четыре случая, на которые указал Зоммерфельд, суть следующие:

1. Атом находится в электрическом поле, под влиянием которого орбиты одной группы искажаются неодинаково, вследствие чего и уровень энергии меняется различно. Расщепление спектральных линий в этом случае и представляет то явление Stark'a (1913), о котором уже было сказано в т. V.

2. Магнитное поле также должно влиять на движущиеся электроны, исказить их орбиты и, по тем же соображениям, вызывать расщепление спектральных линий. В этом и заключается явление Земана (Zeemann, 1896), подробно рассмотренное в т. V.

3. В атомах, содержащих более одного электрона, могут существовать внутренние электрические и магнитные поля, влияющие на орбиты внешнего электрона (§ 5), переходы которого от одной возможной орбиты к другой, вызывают спектральные линии в видимой и в ультра-фиолетовой частях спектра. Этим объясняется расщепление серии Бальмера на ряд серий в спектрах различных элементов.

В указанных трех случаях существует в атоме некоторое преимущественное направление, а именно направление силы поля. Ко всем трем случаям относится поэтому то, что в § 5 было сказано о пространственном квантовании. Таким образом, в формулах появляются три квантовых числа.

4. Четвертый случай мы рассмотрим в следующем параграфе.

§ 7. Объяснение Зоммерфельдом спутников спектральных линий водорода и ионизированного гелия. В т. II, в учении о лучистой энергии, глава VII, § 9, было довольно подробно сказано о спутниках спектральных линий, и нам нет надобности возвращаться к этому вопросу. Достаточно напомнить, что расстояние спутников друг от друга или от главной линии, если таковая существует, иногда измеряется сотыми долями онгстрема. Эти спутники представлялись полнейшей загадкой от 1892 г., когда они были открыты Michelson'ом, до 1916 года, когда А. Зоммерфельд нашел для H и He⁺ полное объяснение тонкой структуры спектральных линий (по-немецки Feinstruktur). В § 2, III, были приведены формулы (12) и (13) для массы m и для кинетической энергии E_k движущегося тела. Перепишем эти формулы, заменив E_k обозначением L , которое было введено нами, начиная с § 4,

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ \beta &= \frac{v}{c} < 1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (49)$$

$$L = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (49, a)$$

Здесь m_0 —масса покоящегося тела, c —скорость света. Четвертая из вышеупомянутых причин, могущих неодинаково влиять на уровни энергии различных орбит и вызвать расщепление спектральных линий, и заключается в зависимости массы m электрона от его скорости. Зоммерфельд дал обширную и весьма полную математическую теорию движения одного электрона вокруг ядра при тех условиях, которые выражаются формулами (49) и (49, a). Мы не можем здесь повторять всех, отчасти довольно сложных выкладок и должны ограничиться указанием общего хода вычислений и обзором окончательных результатов. Впрочем, общий ход вычислений вполне подобен тому, который был показан в предыдущем параграфе. Введем, прежде всего, две новые величины α и γ , которые имеют большое значение в разбираемом вопросе. Формулы (49) и (49, a) показывают, что величина $\frac{v}{c}$ должна играть важнейшую роль. Величина α и есть не что иное, как специальное значение $\frac{v}{c}$ для случая, когда электрон движется со скоростью v_0 по первой орбите в атоме водорода; величина v_0 и радиус a_0 этой орбиты даны в (24, c) и (24, a), а сама величина α в (24) и (24, b)

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch} \dots \dots \dots (49, b)$$

$$\alpha = 7,29 \cdot 10^{-3}; \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-3} \dots \dots \dots (49, c)$$

Первое квантовое условие (39) остается без изменения (см. ниже); вводя наши новые обозначения, см. (43), мы его пишем в виде

$$2\pi p = kh \dots \dots \dots (50)$$

где p — постоянная площадей, см. p_φ в (38, с), т.-е. момент количества движения электрона, и k азимутальная квантовая постоянная. Вторая величина, которую мы вводим, γ , равна

$$\gamma^2 = 1 - \frac{e^2 E^2}{c^2 p^2} = 1 - \frac{p_0^2}{p^2} \dots \dots \dots (50, a)$$

где

$$p_0 = \frac{eE}{c} \dots \dots \dots (50, b)$$

Оказывается, что p_0 , вообще говоря, много меньше p , так что γ мало отличается от единицы. Если бы мы имели $p_0 > p$, то γ было бы мнимое. Пользуясь формулой (49), мы должны иметь в виду, что масса m электрона меняется во время его движения; она достигает наибольшего значения в ближайшей к ядру точке орбиты, которую мы, по аналогии с соответствующей точкой планетной орбиты, назовем перигелием. Это изменение массы должно быть особенно значительным для наиболее растянутых эллипсов, обладающих большим эксцентриситетом ε , или малым азимутальным квантовым числом k , т.-е. для эллипсов типа n_1 . Исходя из формул (49) и (49, а), Зоммерфельд определяет уравнение орбиты электрона и находит его в полярных координатах (начало в ядре) в виде

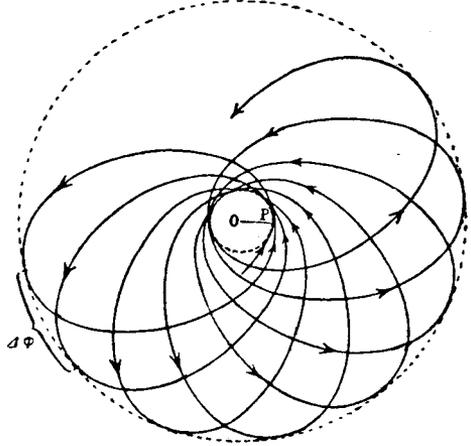


Рис. 9.

$$r = a \frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi} \dots \dots \dots (51)$$

Оно отличается от уравнения эллипса (39, а) только тем, что вместо φ стоит $\gamma\varphi$, где γ , данное в (50, а), как сказано, мало отличается от единицы. Когда в уравнении (39, а) азимут φ увеличивается на 2π , то радиус вектор r принимает прежнее значение, и, следовательно, перигелий, соответствующий наименьшему r , остается на своем прежнем месте. В уравнении (51) радиус r принимает прежнее значение, когда $\gamma\varphi$ увеличивается на 2π , т.-е. азимут φ на $\frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$. Положим, что точка P (рис. 9) есть перигелий при одном из движений, OP — наименьший радиус, от которого будем считать азимут φ . Тогда электрон будет вновь находиться на том же наименьшем расстоянии от ядра, т.-е. в перигелии, при $\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$. Это значит, что перигелий будет находиться несколько влево от точки P , если смотреть из точки O . Ясно, что за время одного полного оборота электрона большая ось, или проще вся орбита, повернулась на угол

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi \dots \dots \dots (51, a)$$

На рис. 9 изображена действительная орбита электрона. Вращение перигелия имеет то же направление (на рис. 9 обратно движению часовой стрелки), как и движение электрона вокруг ядра; пунктиром обозначены пути перигелия и афелия. На втором из них отмечена дуга круга, соответствующая углу вращения $\Delta\varphi$.

Из двух квантовых условий первое имеет вид

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = kh \dots \dots \dots (51, b)$$

Что пределы должны быть 0 и 2π , явствует из того, что было сказано в § 3 главы II об условно-периодических системах. Здесь p_φ , как и прежде, момент количества движения, равно постоянной площадей, что и дает нам равенство (50).

Второе квантовое условие (38) теперь может быть символически написано в виде

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} p_r dr = i_2 h \dots \dots \dots (51, c)$$

где $\psi = \gamma\varphi$, и предполагается, что переменная r заменена под интегралом переменной ψ . Как и прежде, см. (38, c), $p_r = mr' = m \frac{dr}{dt}$. Пользуясь формулой (51), Зоммерфельд находит

$$p_r dr = p \varepsilon^2 \gamma \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi \dots \dots \dots (51, d)$$

В формуле (51, c) мы сохранили старое обозначение i_2 радиального квантового числа. На основании (43) мы могли бы, вместо i_2 , написать $n-k$. Но, как уже замечено после (51, c), мы в некоторых случаях для упрощения формулы сохраним обозначение i_2 . Когда мы имели дело с эллипсом (39, a), то второе квантовое условие (38) дало нам формулу (40), которая, после введения новых обозначений (43), приняла вид (43, a), не содержащий буквы i_2 . Если же (51, d) подставить в (51, c), то, вместо (43, a) получится формула

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{(k\gamma + i_2)^2} \dots \dots \dots (52)$$

Конечно, мы могли бы и здесь исключить i_2 , подставив $n-k$, то тогда мы получили бы несколько неуклюжее выражение

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{[n + k(\gamma - 1)]^2}$$

Вместо величины $k\gamma$ мы можем ввести α , см. (49, b), если из (50) вставить p в (50, a); вставляем еще $E : e = Z$. Тогда получается

$$k\gamma = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \dots \dots \dots (52, a)$$

Здесь ясно видно, что при небольшом Z величина γ мало отличается от единицы. (52) и (52, а) дают

$$1 - \epsilon^2 = \frac{k^2 - \alpha^2 Z^2}{\left[i_2 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \right]^2} \dots \dots \dots (52, b)$$

Дальнейший ход вычислений аналогичен тому, который привел к формулам (28) и (28, а), а затем к (46, с) и (47). Вычисляется энергия атома, когда электрон движется по одной из орбит, и притом по формуле (49, а) для энергии кинетической; затем берется разность значений энергии на двух орбитах и приравнивается одной кванте испускаемой лучистой энергии. Это дает нам частоту колебаний для возникающей спектральной линии, а затем и волновое число. Относительно тех обозначений, которыми мы будем пользоваться, необходимо заметить следующее. Когда мы имеем дело с замкнутыми эллипсами, энергия зависела от одного параметра n или m , см. (46) и (46, а), а частота колебаний и волновое число от двух, n и m , см. (46, с) и (47). Теперь энергия, как и эксцентриситет ϵ , зависят от двух параметров, напр.: n и k или m и l , вместо которых могут быть взяты также i_2 и k или i_2' и l , где $i_2' = m - l$ соответствует на начальной орбите величине $i_2 = n - k$. Частота же и волновое число зависят от четырех параметров

$$n, k, m, l \text{ или } i_2, k, i_2', l \dots \dots \dots (52, c)$$

Указывать эти параметры значками у букв J , ν и n было бы весьма неудобно, а потому мы их будем совсем опускать или ставить в скобках, рядом с тою буквой, к которой они относятся. Для энергии атома, когда электрон движется на орбите k, i_2 , Зоммерфельд находит выражение

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left[i_2 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \right]^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (53)$$

Частоту и волновое число обозначим просто через ν и n ; параметры, от которых они зависят, видны из их алгебраических выражений. Принимая во внимание (32) и (49, б), а также основную формулу

$$J(l, i_2') - J(k, i_2) = \nu h, \dots \dots \dots (53, a)$$

мы получаем окончательную формулу Зоммерфельда для частоты колебаний в испускаемой спектральной линии. Для упрощения обозначим всю правую сторону равенства (53) через $F(k, i_2)$, т.-е. положим

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = F(k, i_2) \dots \dots \dots (53, b)$$

Тогда (54, а), (32) и (49, б) дают

$$\nu = \frac{2cR}{\alpha^2} \left\{ F(l, i_2') - F(k, i_2) \right\} \dots \dots \dots (54)$$

$$n = \frac{2R}{\alpha^2} \left\{ F(l, i_2') - F(k, i_2) \right\} \dots \dots \dots (54, a)$$

Для водорода ($Z = 1$), для He^+ ($Z = 2$) наши формулы соответственно упрощаются. Мы видим, что ν и n зависят уже не только от тех двух групп орбит $m = l + i_1$ и $n = k + i_2$, между которыми электрон переходит, но и от того, между которыми из орбит происходит этот переход. Те спектральные линии, которые для замкнутых эллиптических орбит оказались совпадающими, теперь уже не сливаются. Вместо одной спектральной линии мы должны иметь ряд близких друг другу линий. В этом и заключается знаменитое объяснение спутников спектральных линий, данное Зоммерфельдом в 1916 г. Однако, чтобы это объяснение можно было считать верным, необходимо было произвести сравнение результатов вышеизложенной теории с данными, полученными из непосредственных наблюдений, и притом в количественном отношении. Число и расположение наблюдаемых спутников должно соответствовать предсказаниям теории.

Формулы (54) и (54, а), в которых функции F определяются сложным выражением, стоящим в (53) с правой стороны, слишком неудобны для выкладок и не дают отчетливой и легко понимаемой картины влияния зависимости массы и энергии от скорости движения электрона. Самым характерным оказывается появление, в новой теории, величины $\alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5}$; она встречается только в комбинации $\alpha^2 Z^2$. Для больших Z это уже величина не малая; для урана $Z = 91$ и $\alpha^2 Z^2 = 0,4397$. Имея в виду H и He^+ ($Z = 1$ и 2), мы можем $\alpha^2 Z^2$ считать за величину малую и разложить функцию F по степеням этой величины. Для упрощения формул, мы будем рассматривать не величины ν и n , см. (54) и (54, а), но те термы, которыми они определяются. Каждой из двух орбит n_k и m_l соответствуют свои термы. В случае замкнутых эллипсов все орбиты n_k имели общий терм, и то же самое относилось ко всем орбитам m_l , см. (46, с) и (47). Теперь термы зависят от обоих квантовых чисел, главного (n или m) и азимутального (k или l); обозначим их через (n, k) и (m, l) и будем их относить к частоте ν колебаний, так что

$$\nu = (n, k) - (m, l) \dots \dots \dots (54, б)$$

Для замкнутых эллипсов, см. (46, с),

$$(n, k) = cRZ^2 \frac{1}{n^2}, \dots \dots \dots (54, в)$$

т.е. от k не зависит. Теперь терм определяется формулой (54), в которой вид функции $F(k, i_2)$ определяется из сравнения (53, б) с (53) и $i_2 = n - k$. Если разложить эту функцию по степеням величины $\alpha^2 Z^2$, то можно сохранить один первый член, когда речь идет о небольших Z . Как результат разложения получается, вместо (54),

$$(n, k) = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\} \dots \dots (55)$$

Однако, удобнее ввести в последнем члене $n = k + i_2$; тогда получается

$$(n, k) = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{i_2}{k} \right) + \dots \right\} \dots \dots (55, а)$$

Первый член одинаков с термом (54, с) для неподвижных эллипсов; второй член определяет изменение Δ терма, вызванное зависимостью массы от скорости; он состоит из двух частей, которые мы обозначим через Δ_1 и Δ_2 . Первая часть

$$\Delta_1 = cR \frac{\alpha^2 Z^4}{4n^4} \dots \dots \dots (55, b)$$

одинакова для всех орбит n_k данной группы n . Для круговых орбит $n_k (k=n, i_2=n-k=0)$ он единственный; его можно назвать общей поправкой на относительность. Он вызывает некоторое смещение спектральной линии, но не дает ее расщепления. Заметим, что поправка (55, b) относится и к круговым орбитам первоначальной теории Бора, который и ввел ее еще в 1915 г. Относительная величина поправки Δ_1 , т.е. отношение (55, b) к (54, с), равно $\alpha^2 Z^2 : 4n^2$, где α^2 дано в (49, с). Для первого, постоянного терма водородной серии Бальмера ($Z=1, n=2$) это относительное изменение терма равно

$$\frac{\Delta_1}{(n, k)} = \frac{\alpha^2}{16} = 3.10^{-6} \dots \dots \dots (55, c)$$

Вторая часть поправки равна

$$\Delta_2 = cR \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \cdot \frac{i_2}{k^2} \dots \dots \dots (55, d)$$

где $k + i_2 = n$. Относительная величина этой поправки равна, см. (54, с),

$$\frac{\Delta_2}{(n, k)} = \frac{i_2}{k} \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \dots \dots \dots (55, e)$$

Мы видим, что она зависит не только от порядкового числа n данной группы орбит, и что она не одинакова для различных орбит одной и той же группы, ибо в ее выражение входит не только главное квантовое число n , характеризующее группу орбит, но и азимутальное квантовое число k . Для данной группы n она тем больше, чем меньше k или чем больше $i_2 = n - k$; иначе говоря — чем больше эксцентриситет орбиты, см. (52), или, проще, (43, а). Наибольшая поправка получается для эллипса $n_1 (k=1)$; она равна нулю для круговой орбиты. Поправка (55, b) появляется как результат вообще зависимости массы электрона от скорости его движения; поправка же (55, d) отражает факт изменения скорости электрона во время его движения по данной эллиптической орбите. Вторая поправка показывает, что уровни энергии на различных орбитах одной и той же группы перестают быть одинаковыми, а потому и частоты колебаний (а также волновые числа) неодинаковы, когда электрон переходит от одной и той же данной орбиты m_l к различным орбитам $n_k (k=1, 2, 3, \dots, n)$, или когда он переходит от различных орбит $m_l (l=1, 2, 3, m)$ к одной и той же данной орбите n_k . Остановимся на первом случае, когда m и l даны. Не принимая, пока, во внимание принципа отбора, мы должны сказать, что произойдет расщепление спектральной линии на k отдельных линий; это и суть те линии, которые мы назвали спутниками.

Таким образом, загадочное явление спутников спектральных линий нашло себе теоретическое объяснение для случая H, He⁺ и т. д.; с математической стороны оно сводится к тому, что в поправку (55, d) входят не только главное квантовое число n , но и его составные части k и i_2 . Для первого терма водородной серии Бальмера ($Z = 1$, $n = 2$) поправка может относиться только к эллипсу $2_1(k = 1, i_2 = n - k = 1)$; здесь (55, d) дает

$$\frac{\Delta_2}{(n, k)} = \frac{\alpha^2}{4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \dots \dots \dots (55, f)$$

Рассмотрим расположение линий, которые получаются при переходе электрона от произвольной, заданной орбиты m_l к орбитам групп $n = 1, 2, 3, 4, 5$, и т. д. Для удобства перепишем теперь (55, d) в виде

$$\Delta_2 = cR \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \cdot \frac{n - k}{k} \dots \dots \dots (56)$$

При $n = 1$ мы имеем один круг, и поправка (55, d) отпадает. При $n = 2$ имеем круг и эллипс; согласно (54, b) разность значений первого терма равна (2, 1) — (2, 2). Формула (56) дает для разности частот колебаний двух лучей величину

$$\Delta\nu = \frac{cR\alpha^2}{2^4} Z^4 \dots \dots \dots (56, a)$$

Получается дублет, при чем линия, соответствующая переходу электрона к эллипсу 2_1 , сдвинута в сторону фиолетового конца спектра.

При $n = 3$ имеем круг 3_3 и два эллипса 3_2 и 3_1 . Получается триплет, при чем расстояния (в частотах ν) между последовательными линиями относятся как 1 : 3. При $n = 4$ получается квадруплет; расстояния последовательных линий относятся, как 1 : 2 : 6. При $n = 5$ имеем пять линий; расстояния относятся как 3 : 5 : 10 : 30.

Все сказанное относится к расщеплению первого терма (n, k) в формуле (54, b). Но и второй терм (m, l) подвергается подобному же расщеплению, когда электрон переходит от различных орбит $l = 1, 2, 3 \dots m$ группы m к одной из орбит n_k группы n . Каждая из n линий, полученных согласно формуле (56), должна была бы, с своей стороны, разделиться на m линий, т.е. каждая спектральная линия подвергнуться расщеплению на mn линий. Однако, принцип отбора значительно уменьшает число этих линий, как было подробно изложено в § 7. Мы видим, например, что при $n = 2$ число возможных переходов от любой группы $m > 2$ равно не $2m$, но всего только трем. В электрическом поле принцип отбора нарушается, делается возможным переход $k = l$, и число линий увеличивается.

Формулы (55, d) и (56) или (56, a) приводят еще к одному весьма важному результату. Они показывают, что «поправка на относительность», от которой зависит величина расщепления спектральных линий, вызванная зависимостью массы электрона от его скорости, пропорциональна Z^4 . Она для гелия в 16, для лития уже в 81 раз больше, чем для водорода. Для урана она в $71,6 \cdot 10^6$ раз больше, чем для водорода. Здесь расщепление измеряется изменением частоты ν в секунду или изме-

нением волнового числа, которое мы обозначали буквою n (число волн на сантиметре). Для водорода величина расщепления в серии Бальмера (для волнового числа $n = \nu : c$), см. (59, a), (55, c) и (5, a)

$$\Delta n(H) = \frac{R\alpha^2}{16} = 0,365 \text{ cm}^{-1} \dots \dots \dots (56, b)$$

Непосредственное измерение этой величины не может дать точных результатов в виду расплывчатости водородных линий. F. Paschen весьма точно измерил величину Δn для He^+ и отсюда вычислил $\Delta n(H)$, которое он нашел равным $(0,3645 \pm 0,0045) \text{ cm}^{-1}$, в полном согласии с теоретическим числом (56, b).

F. Paschen опубликовал в 1916 г. замечательную работу, в которой он изложил результаты опытной проверки вышеизложенной теории Зоммерфельда. Главная часть работы Пашена относится к спектру ионизированного гелия (He^+). Ограничиваемся рассмотрением одной только линии $\lambda = 4686,0 \text{ \AA}$, которая соответствует переходу электрона от группы $m = 4$ к группе $n = 3$. Так как в группе $n = 3$ находятся три орбиты, мы должны иметь триплет, который на рис. 10 отмечен цифрами I, II и III; каждая линия триплета распадается на квадруплет a, b, c, d , при чем линия II, d переходит в область линий I. Таким образом мы должны ожидать распада линии на 12 отдельных линий, когда принцип отбора перестает быть применимым, что, как мы видели, относится к случаю наличия электрического поля высокого напряжения, например, в искровом разряде. В нижней части рис. 10 показаны результаты измерений Пашена, произведенные именно при искровом разряде; совпадение с теорией поразительное. Нераздельными оказались линии Ic и IId, Ia и Ib, IIa и IIb, IIIa и IIIb. Высота полос должна представлять степень яркости отдельных линий.

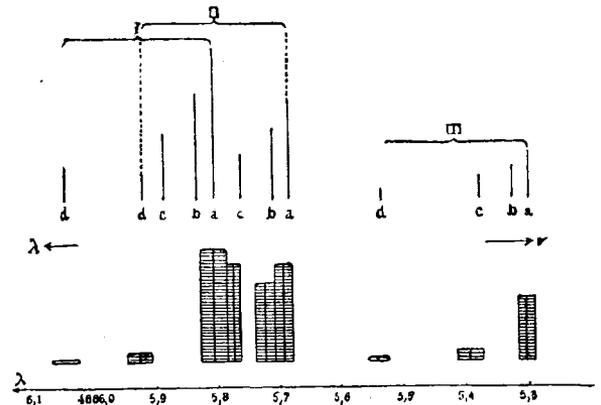


Рис. 10.

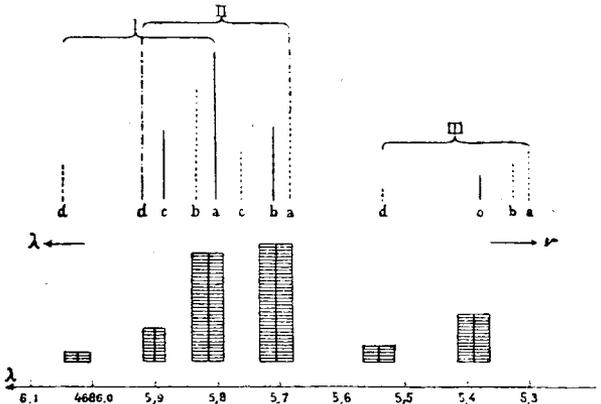


Рис. 11.

Если приложить принцип отбора, то вместо 12 линий остаются только 5. На рис. 11 эти линии пачерчены сплошными линиями, остальные

Если приложить принцип отбора, то вместо 12 линий остаются только 5. На рис. 11 эти линии пачерчены сплошными линиями, остальные

7 — пунктиром. В нижней части показаны результаты наблюдений Пашена, произведенных в разрядной трубке при слабом токе постоянного направления. И здесь поразительное совпадение! Линии Ic и $II'd$ и здесь сливаются; линия Id все-таки заметна, хотя и весьма слабо, что указывает на наличность в трубке электрического поля. Заметим, что разность длин волн крайних лучей Id и $IIIa$ равна всего только $0,8\text{Å}$, между тем как, например, расстояния линий D_1 и D_2 спектра натрия равны 6Å ; отсюда видна огромная трудность этих измерений.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 2.

- Paschen.* Ann. d. Phys. (4) 27, p. 537, 1908.
F. S. Brackett. Astrophys. J. 56, p. 154, 1922.
Lord Kelvin. Phil. Mag. (6) 3, p. 257, 1902.
J. J. Thomson. Phil. Mag. (6) 20, p. 238, 544, 1910; 23, p. 456, 1912; 24, p. 218, 253, 1912; 26, p. 792, 1913; Proc. Cambr. Phil. Soc. 16, p. 643, 1912.
E. Rutherford. Phil. Mag. (6) 21, p. 669, 1911.
A. van den Broeck. Phys. Ztschr. 1913, p. 32; 24, p. 453, 893, 1912.
H. Geiger and E. Marsden. Proc. R. Soc. 82, p. 495, 1909; Phil. Mag. (6) 25, p. 604, 1913.

К § 3.

- N. Bohr.* Phil. Mag. (6) 26, p. 1, 476, 857, 1913; 27, p. 506, 1914; 29, p. 332, 1915; 30, p. 394, 581, 1915; Ztschr. f. Phys., 2, p. 423, 1920; 9, p. 1, 1922; 13, p. 117, 1923; Annal. d. Phys. (4), 71, p. 228, 1923. Naturwiss. 1923, № 27; p. 533—624 содержит 12 статей о теории Бора, в том числе его Нобелевскую речь (p. 606—624). Über die Quantentheorie der Linienspektren, перевод P. Hertz'a, Braunschweig 1923. Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916, перевод H. Stintzing'a. Braunschweig, 1921. Нильс Бор, «Три статьи о спектрах и строении атома», Петроград, 1923, Госуд. Издат.

К § 6.

- A. Sommerfeld.* Ber. Münch. Akad. 1915, p. 425; Annal. d. Phys. (4), 51, p. 1, 125, 1916. Atombau und Spektrallinien, 4-е изд., p. 122—149, 1924.
A. Rubinowicz. Phys. Ztschr. 1918, n. 441, 465.

К § 7.

- F. Paschen.* Annal. d. Phys. (4), 50, p. 901, 1916.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Строение атома при $Z > 1$.

§ 1. Периодическая система элементов. Слои и подгруппы. В § 1 предыдущей главы мы ближе познакомились с современным видом периодической системы элементов, а в § 5 были даны разного рода предварительные сведения, касающиеся строения атомов, содержащих более одного электрона. Составим, прежде всего, обзор тех сведений, которые даны в этих двух параграфах и которые нам понадобятся в дальнейшем. Затем мы дополним их некоторыми детальными указаниями.

92 элемента, от водорода до урана, распределяются в семи периодах, при чем число элементов в этих периодах нижеследующее:

Периоды . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	}	(1)
Число элементов.	2	8	8	18	18	32	6		
Порядковые №№	1, 2	3—10	11—18	19—36	37—54	55—86	87—92		

В VI периоде находятся

14 редких земель: от Ce 58 до Lu 71 (2)

Каждый период кончается благородным газом: He, Ne, Ar, Kr, Xe и Em; эти элементы отличаются химическою индифферентностью. Предпоследним элементом периода оказывается электроотрицательный галоген: F, Cl, Br, I и неизвестный элемент 85-й. Каждый период, не считая первого, начинается с электро-положительного щелочного металла: Li, Na, K, Rb, Cs и неизвестный элемент 87-й. Галогены легко присоединяют к себе один электрон (при электролизе они идут к аноду); щелочные металлы легко отдают один из своих электронов (идут к катоду). В обоих случаях можно сказать, что элементы, соседние с благородными газами, стремятся как бы уподобиться этим газам, сделав число своих электронов равным числу электронов находящегося между ними благородного газа.

Число электронов, окружающих ядро атома, равно порядковому числу Z элемента. Спрашивается: что мы можем сказать о распределении орбит этих электронов, число которых доходит до 92, вокруг ядра атома? В § 5 уже было сказано, что эти электроны должны быть соединены в отдельные группы, которые мы назвали слоями (Schalen) и обозначили буквами *K, L, M, N, O, P* и *Q*, и что эти слои постепенно

возникают прибавлением одного электрона, если идти вдоль периодов от Н до U, т.-е. по направлению возрастающих порядковых чисел Z . Когда один слой достиг определенного числа электронов, а именно восьми, начинается постройка следующего слоя и т. д. Но несколько дальше начинается достройка одного из прежних слоев, во время которой следующие слои остаются без изменения, хотя бы последний из начатых постройкой содержал лишь несколько электронов, во всяком случае меньше восьми. Такая достройка повторяется даже два раза для слоя N. В нижеследующей табличке показано число электронов в каждом из слоев, во-первых, к моменту начала постройки следующего слоя, во вторых—после его достройки.

Слой:	K	L	M	N	O	P	Q	}	(3)
Первая постройка . .	2	8	8	8	8	8	Не кончена		
Первая достройка . .	—	—	18	18	18	Не кончена	—		
Вторая достройка . .	—	—	—	32	—	—	—		

Переходим к квантовым условиям, которым орбиты всех этих электронов должны удовлетворять. Вводим, как и раньше, два квантовых числа: главное n и добавочное или азимутальное $k(=1, 2, 3 \dots n)$, так что каждая орбита может быть характеризована символом n_k . Все орбиты одного слоя имеют одно и то же главное квантовое число n . В каждом слое орбиты электронов разделяются на подгруппы, характеризованные квантовым числом k , так что орбиты всех электронов одной подгруппы имеют общий символ n_k ; они удовлетворяют одинаковым квантовым условиям и мы их кратко будем называть орбитами n_k . Число подгрупп в n -том слое очевидно равно n ; число орбит одной подгруппы, т.-е. одинакового n_k , может доходить до восьми. В следующей табличке приведен обзор слоев и подгрупп.

Слой:	K	L	M	N	O	P	Q	}	(3, a)
Главное квантовое число n и число подгрупп . . .	1	2	3	4	5	6	7		
Обозначения под- групп . . .	1 ₁	2 ₁ , 2 ₂	3 ₁ , 3 ₂ , 3 ₃	4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃ , 4 ₄	5 ₁ , 5 ₂ ... 5 ₅	6 ₁ , 6 ₂ ...	7 ₁ , 7 ₂ ...		

Слой с точностью соответствуют периодам системы Менделеева. Период начинается, когда появляется первый электрон нового слоя (щелочные металлы); он кончается, когда число электронов в этом слое доходит до восьми (благородные газы). Период содержит больше восьми элементов, когда при незаконченном наружном слое происходит достройка внутренних слоев. Этой достройкой объясняется появление рядов элементов с последовательно возрастающими порядковыми числами, которые химически весьма сходны между собой и потому в таблице Менделеева находятся в одной и той же группе (вертикальном столбце). Эти элементы имеют одинаковые наружные слои, от состава которых зависят химические свойства элемента. Сюда относятся Fe, Co, Ni — Ru, Rh, Pd — Os, Ir, Pt и в особенности группа 14 редких земель от Ce до Lu.

Слои:	K	L	M	N	O	P	Q	
Подгр:	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ (5 ₄ 5 ₅)	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ (6 ₄ 6 ₅ 6 ₆)	7 ₁ (7 ₂)	
I	1H	1						
	2He	2						
II	3Li	2	1					
	4Be	2	2					
	—	—	—					
	10Ne	2	4 4					
III	11Na	2	4 4	1				
	12Mg	2	4 4	2				
	13Al	2	4 4	2 1				
	—	—	—	—				
	18A	2	4 4	4 4				
IV	19K	2	4 4	4 4	1			
	20Ca	2	4 4	4 4	2			
	21Sc	2	4 4	4 4 1	(2)			
	—	—	—	—	—			
	29Cu	2	4 4	6 6 6	1			
	30Zn	2	4 4	6 6 6	2			
	—	—	—	—	—			
	36Kr	2	4 4	6 6 6	4 4			
V	37Rb	2	4 4	6 6 6	4 4	1		
	38Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2		
	39Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
	40Zr	2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
	—	—	—	—	—	—		
	47Ag	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
	48Cd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2		
	49In	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
	—	—	—	—	—	—		
		54X	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	
VI	55Cs	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1	
	56Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2	
	57La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	(2)	
	58Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	(2)	
	—	—	—	—	—	—	—	
	71Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	(2)	
	72Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
	—	—	—	—	—	—	—	
	79Au	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	
	80Hg	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2	
	81Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1	
—	—	—	—	—	—	—		
	86Em	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	
VII	87—	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	1
	88Ra	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	2
	89Ac	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 1	(2)
	90Th	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 2	(2)
	—	—	—	—	—	—	—	—
		118?	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	6 6 6

На табличке (стр. 97) показано, по Бору, для ряда элементов число электронов, движущихся в различных подгруппах, т.е. имеющих одинаковые n и k , а следовательно и n_k . Во второй строке указаны символы этих подгрупп; символы тех подгрупп, постройка которых не началась до урана, поставлены в скобках. Римские числа в первом столбце дают номера периодов в системе Менделеева. Числа гадательные поставлены в скобках. В последней строке добавлен тот благородный газ, которым должен был бы заканчиваться VII период.

Мы не можем рассматривать те разнообразные соображения, которые привели Бора к помещенным в таблице числам. Эти соображения основаны на тех данных, которые были получены при изучении, во-первых — спектров элементов, и притом не только видимых и ультрафиолетовых, но и рентгеновых; во-вторых — тех ионизационных потенциалов, с которыми мы познакомимся в гл. IX. Далее, явления радиоактивные, а также принцип соответствия (см. ниже) дают в некоторых случаях ценные указания. Таблицу следует рассмотреть весьма внимательно; все существенное в ней можно найти, хотя из 92 элементов в ней помещены только 36. Каждый период начинается с появления одного электрона в новом слое; он кончается, когда в этом слое накапливается 8 электронов, по 4 в двух подгруппах типа n_1 и n_2 . Первые три периода никаких замечаний не вызывают; в пропущенных элементах продолжается постройка слоев второго (L) и третьего (M). В четвертом периоде сперва начинается постройка слоя N (подгруппа 4), но затем, начиная с 21Sc, начинается достройка слоя (M), в котором число электронов увеличивается от $4 + 4 = 8$ до $6 + 6 + 6 = 18$; она окончена у 28Ni, после чего слой M уже более не меняется. Здесь мы имеем триаду химически подобных элементов 26Fe, 27Co, 28Ni. В пятом периоде первая достройка слоя N начинается у 39Y; она окончена у 46Pd, с триадой 44Ru, 45Rh, 46Pd. В шестом периоде мы встречаемся с огромной второй достройкой слоя N , которая начинается у 58Ce и кончается у 71Lu. Здесь мы имеем достройку глубоко лежащего слоя, чем и объясняется почти полное тождество химических свойств этих элементов. Число относящихся сюда редких земель может быть определено независимо от чисел 58 и 71. Действительно, до достройки (57La) слой N содержит $6 + 6 + 6 = 18$ электронов в подгруппах 4₁, 4₂, 4₃. После достройки мы имеем $8 + 8 + 8 + 8 = 32$ электрона в четырех подгруппах этого слоя. Это показывает, что число химически друг другу подобных элементов (редких земель) должно равняться $32 - 18 = 14$. Отсюда следует, что последний из них должен иметь порядковый номер 71(Lu), и что элемент 72 не может принадлежать к редким землям, но должен принадлежать к четвертой группе (4-й столбец, Ti, Zr) периодической системы. Так и было предсказано Бором. Открытие гафния (72Hf), химически очень близкого к цирконию, блестяще подтвердило предсказание теории, и в этом нельзя не видеть нового великого успеха учения о квантах. В седьмом периоде находятся только 6 элементов до урана включительно. Здесь, повидимому, у 89Ac начинается достройка слоя P . Продолжая и заканчивая ее мысленно, мы доходим до неизвестного благородного газа с порядковым номером 118. Само собою разумеется, что многие из чисел, приведенных в нашей таблице,

представляются спорными и со временем между ними придется произвести разного рода изменения.

Для полноты картины вспомним об уровнях энергии, от которых зависит частота колебаний ν или волновое число ν : $c\nu$ луча, испускаемого при переходе электрона от одной орбиты к другой. Об этом уже было сказано в § 5 главы III. Мы видим, что нет никакой простой связи между числом уровней энергии, существующих в данном слое, и числом подгрупп орбит, которые в этом слое находятся, как это видно из следующей таблички:

Слои:	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	}	
Число подгрупп	1	2	3	4	5	6	7	} . . . (4)	
Число уровней энергии	1	3	5	7	5	3	(?)		

§ 2. Дальнейшее развитие учения о строении атома. В этом параграфе упомянем о ряде вопросов, возникших за последние годы и находящихся пока еще в стадии отчасти даже лишь первоначального развития.

I. В предыдущем параграфе мы познакомились с современным учением о распределении Z электронов, окружающих ядро атома элемента, с порядковым числом Z , по орбитам различных подгрупп, при чем все орбиты данной подгруппы удовлетворяют одним и тем же квантовым условиям, наглядно характеризованным символом n_k . Таблица на стр. 97 дает результат попыток найти это распределение; конечно, она со временем подвергнется еще многим изменениям. Между прочим мы видели, что до восьми электронов могут двигаться по орбитам одинакового n_k (эти орбиты можно было бы назвать эквивалентными, если бы этот термин не звучал так плохо). Рядом с вопросом о распределении электронов по орбитам возникает вопрос о расположении отдельных орбит, групп орбит и слоев в пространстве, окружающем ядро атома. К решению этого вопроса приступил Бор еще в 1922 году. Результаты своих построений он изложил на докладах в Кембридже и в Геттингене. Но, повидимому, он до сих пор (август 1925 г.) этих докладов нигде не напечатал на каком-либо из доступных мне языков. В Дании появилась в 1922 г. популярная книга Helge Holst'a и Н. А. Крамера's'a о теории Бора, в которой излагается новое учение. Это видно из того, что к статье Н. А. Крамера's'a, напечатанной в 1923 году в 27-й тетради журнала «Die Naturwissenschaften», посвященной десятилетию теории Бора, приложен заимствованный из упомянутой книги лист чертежей, на котором изображены электронные орбиты для атомов 1 H, 2 He, 3 Li, 6 C, 10 Ne, 11 Na, 18 A, 29 Cu, 36 Kr, 54 X и 88 Ra. Орбиты с нечетным n (слой второй, третий и т. д.) начерчены черными, с четными n (слой второй, четвертый и т. д.) — красными линиями. Сложность этих чертежей весьма велика, хотя для большинства орбит показаны только наружные части, так как в действительности все орбиты с большим эксцентриситетом имеют свои перигелии весьма близко к ядру. Это значит, что орбиты, принадлежащие слоям $M(n=3)$, $N(n=4)$, $O(n=5)$, $P(n=6)$, как, например, 3₁, 4₁, 4₂, 5₁, 5₂, 5₃, 6₁, 6₂, 7₁ ($n-k > 1$) проникают до слоя *L*, а отчасти и до слоя *K*. Чтобы перейти к действительности, необходимо эти орбиты представить себе расположенными в пространстве и, кроме того, вращающимися в своих плоскостях с различными угловыми скоростями, см. рис. 9 (стр. 87). Весьма

существенно, что не только каждый слой n , но и каждая подгруппа n_k представляет нечто весьма симметричное, стройное и законченное целое. В 4-м издании книги Зоммерфельда A & S. весь § 4 гл. 7 (стр. 534 — 546) посвящен вопросу об орбитах, проникающих и не проникающих в нижележащие слои.

II. Само собой разумеется, что то распределение электронов по различным слоям n и по орбитам различных подгрупп, которое показано в таблице на стр. 97, относится к атому в его нормальном, т.-е. невозбужденном и не ионизированном состоянии. Под влиянием внешних воздействий (ударов ивне прилегающих электронов, притока лучистой энергии и др.) происходит изменение этого нормального распределения; те или другие электроны выбрасываются из своих обычных орбит. Когда это происходит с электроном, принадлежащим одному из внутренних, уже законченных слоев, то это является причиной возникновения рентгеновых лучей. Этот вопрос будет подробно рассмотрен впоследствии. Но когда воздействию подвергается один из электронов внешнего слоя, то он может быть поднят на одну из

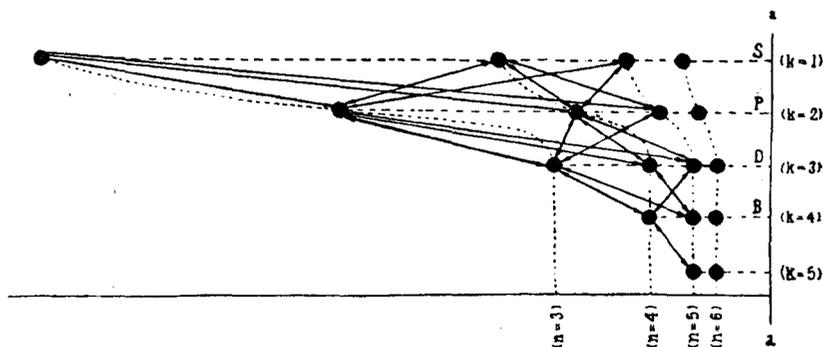


Рис. 12.

дальнейших возможных орбит n_k ; при его обратном падении на нормальную орбиту, которое может произойти сразу или с промежуточными станциями, происходит лучеиспускание, как всегда определяемое третьим постулатом Бора, см. (18) главы III. Вопрос об этих орбитах «наружных» электронов представляется ныне одним из наиболее важных. Попытки его решения основываются прежде всего на результатах изучения спектров и ионизационных потенциалов; они дают точные указания относительно термов, соответствующих различным орбитам. Мы к этим вопросам еще возвратимся. В виде примера изложим взгляд Бора на эти орбиты в атоме натрия, у которого (см. табл. стр. 97) слои $K(n=1)$ и $L(n=2)$ заполнены десятью электронами. Одиннадцатый электрон нормально движется в слое M на одной из орбит подгруппы 3_1 . Спрашивается, на какие орбиты он может быть поднят и по каким путям возвратиться к своей нормальной орбите 3_1 , если принять во внимание принцип отбора в полном его объеме, допускающий изменение квантового числа k только на $+1$ и -1 . Бор отвечает и на вопрос о термах, т.-е. об энергии атома натрия в различных его состояниях, определяемых положением наружного электрона. На рис. 12 показана схема Бора в ее окончательном виде. Черные кружки символи-

зируют различные состояния атома; они соответствуют определенным орбитам n_k . Числа n и k указаны справа и внизу. Все кружки, для которых k одинаковое, расположены на одной горизонтальной прямой; кружки с одинаковыми n соединены пунктирами, которые легко проследить для $n = 4, 5$ и 6 . Для $n = 3$ имеем три кружка 3_1 (самый левый на рисунке), 3_2 (ближайший к нему) и 3_3 как раз над отметкой ($n = 3$). Расстояние кружков от прямой aa определяет величину термина, т.е. абсолютную (численную) величину энергии атома. Символически мы должны себе представить ядро где-то далеко влево. Фактически энергия уменьшается, если идти справа налево, так что падение электрона (лучеиспускание) может произойти от данного кружка только к такому, который расположен левее его. Возможные переходы электрона, т.е. согласные с принципом отбора, изображены сплошными, прямыми линиями, соединяющими соответствующие кружки. Эти прямые снабжены на обоих концах стрелками, чтобы напомнить, что переходы (самопроизвольный и вынужденный) могут происходить в обе стороны. Буквы S, P, D, V указывают на те серии спектральных линий, которые возникают при этих переходах. И к этому вопросу мы еще возвратимся.

III. В связи с только-что рассмотренным находится вопрос об особом состоянии атома, на возможность которого указал Franck (1920), назвавший его метастабильным. Это такое состояние атома, при котором один из электронов находится не на своей нормальной орбите, но возвратиться к нормальной не может, так как ему все пути закрыты: одни — согласно принципа отбора, другие потому, что переход был бы сопряжен с увеличением энергии атома. Такой случай мы имеем для ионизированного атома кальция (Ca^+), потерявшего один из двух внешних электронов (4_1 , см. табл. стр. 97), когда один из электронов очутился бы на орбите 3_3 . Нечто подобное возможно также для Ba, Sr и He. Получаются два различных устойчивых состояния атома. Некоторые ученые придают огромное значение открытию метастабильного состояния. В главе IX мы возвратимся к этому вопросу.

IV. После атома водорода является простейшим по своему устройству атом гелия. Весьма велико число разнообразных моделей атома гелия, предложенных различными учеными; между ними есть весьма курьезные и мало правдоподобные. Вопрос усложняется тем, что гелий существует в двух различных видах, которые, однако, нельзя назвать изотопами. Дело в том, что спектр гелия состоит из двух систем спектральных серий, которые между собою не дают комбинационных линий. Они появляются одновременно и существуют как бы независимо друг от друга. Два вида гелия получили названия ортогелий и парагелий. Серийные линии первого состоят из весьма узких дублетов, второго — из одичных линий. Термы, т.е. уровни энергии, неодинаковы в двух видах гелия. Было высказано предположение, что эти два вида отличаются расположением орбит двух электронов, а именно, что в ортогелии две орбиты расположены в одной плоскости, а в парагелии они составляют между собой угол в 60° . Модель последнего рода изображена на рис. 13; но и от нее пришлось отказаться после того, как van Vleck (1922) и H. A. Kramers (1923) показали, что

она приводит к результатам, несогласным с данными опыта. Допуская, что две орбиты лежат в одной плоскости, обычно предполагали, что одна из них расположена внутри другой. А. Sommerfeld дал в 1924 г. (предварительная заметка в 1923 г.) новую модель атома гелия; она изображена на рис. 14. Два одинаковых эллипса, у которых малая полуось в два раза меньше большой, расположены в одной плоскости; движение электронов происходит в противоположных направлениях. Об относительных фазах этих движений ничего сказать нельзя; одновременное расположение электронов в A_0 и B_0 (рис. 14) отмечено гадательно и как наиболее вероятное. Указанные две орбиты относятся, конечно, не только к нормальному атому гелия, но вообще к слою K для всех элементов с порядковым числом $Z > 2$. Совершенно новым и непривычным представляется вывод Зоммерфельда, что для этих двух орбит $n = 1$, но $k = \frac{1}{2}$ (дробное квантовое число), а не $k = 1$, как принимает Бор. Как символ орбит слоя K , Зоммерфельд принимает $1_{\frac{1}{2}}$, а не 1_1 .

В первой строке таблички, подобной нашей на стр. 97 (у нас вторая строка), он пишет 1 вместо 1_1 . Не останавливаясь на дальнейших попытках подойти к решению «проблемы гелия».

В § 5 главы III мы кратко познакомились с попыткой Бора построить модель молекулы водорода (H_2) и указали причины, почему от этой модели пришлось отказаться. Добавим, что более простой должна казаться задача построить модель ионизированной молекулы водорода (H_2^+), состоящей из двух ядер (протонов) и одного электрона. Возможные

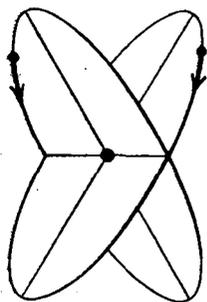


Рис. 13.

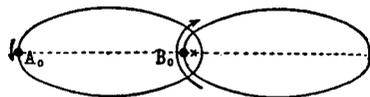


Рис. 14.

формы такой модели были рассмотрены W. Pauli jr. (1922) в обширной и весьма сложной работе (64 страницы); она показывает, как мы еще далеки от действительного решения хотя бы самых простых из того беспредельного числа проблем, которые нам ставит тот мир атомов и молекул, изучение которого есть задача XX века. В этом заключается причина, почему мы вовсе не останавливаемся на разнообразных других моделях атома, которые были предложены различными учеными. Сюда относится так называемая кубическая модель, предложенная Bogn'ом и Landé, над которой особенно много работал Landé. Основую ее служит куб, восемь углов которого связываются с тем числом 8, которое играет столь большую роль в периодической системе элементов и в табличке на стр. 97. Сюда же относятся статические модели, которые предлагали G. N. Lewis, J. Langmuir, L. Parson и, в особенности, J. J. Thomson. В этих моделях ядро или, в молекулах, ядра и электроны определенным образом неподвижно группированы. Нельзя не отметить, что статические модели были весьма сочувственно встречены химиками. Мы ограничиваемся указанием литературы.

V. Вопрос о строении атома должен очевидно представлять большой интерес для химии. Периодичность химических свойств элементов, сущ-

ность химического средства, возникновение разнообразных химических соединений и степень их прочности, необходимость тех или иных химических реакций при заданных условиях, — все это вопросы, освещение, а может быть, и решение которых можно ожидать от нового учения о строении атома. Разбор химических вопросов не может входить в рамки этой книги, и мы ограничимся немногими намеками. Наиболее важные работы опубликовали W. Kossel и J. J. Thomson. Весьма интересны результаты, к которым приходит W. Kossel. Между прочим он рассматривает те вещества, которые получаются при соединении двух элементов, расположенных в периодической системе с двух сторон от инертного газа (Ne, Ar, Kr, Xe, Em), который всегда имеет законченный внешний слой, содержащий восемь электронов. Перед инертным газом стоит галоид, после этого газа — щелочной металл. Явления электролиза показывают, что галоид есть элемент электроотрицательный, легко присоединяющий к себе один электрон, а щелочной металл электроположительный, легко отдающий один электрон. Но галоид содержит в наружной оболочке семь электронов, а щелочной металл один электрон, с которого начинается постройка нового слоя. Когда галоид соединяется со щелочным металлом, то один электрон переходит от последнего к первому, вследствие чего оба атома получают по восьми электронов в наружном слое и как бы уподобляются инертному газу. Но то же самое относится к целому ряду элементов, расположенных с двух сторон от инертного газа: когда соединяются атомы двух элементов, лежащих с двух сторон от такого газа, то в одном атоме (Z меньше) происходит заполнение наружного слоя, в котором число электронов доводится до восьми, а в другом теряются все электроны последнего, еще только возникающего слоя, вследствие чего вновь получается внешний слой, заполненный восьмью электронами. Сказанное относится к 11 элементам, от C до Cl, расположенным с двух сторон от неона. Подобным же образом элементы от Si до Mn как бы стремятся уподобиться аргону, а элементы от Ge до Ru — криптону. Добавим два примера: в соединении NaCl мы имеем $\text{Na}^+(Z=11)$ типа неона ($Z=10$) и $\text{Cl}^-(Z=16)$ типа аргона ($Z=18$); в соединении CaO мы имеем, наоборот, $\text{Ca}^{++}(Z=20)$ типа аргона и O^- типа неона. Итак, говорит Kossel, большое число элементов, и притом из наиболее химически деятельных, должны, чтобы химически соединиться, сперва принять такую форму, которая делает их по возможности похожими на наиболее химически недейательные, благородные газы! Конечно, это сходство относится только к распределению электронов, окружающих ядро. Само же ядро остается без заметного изменения, а весь атом переходит из состояния электрически нейтрального, как бы инертного, в состояние электрически-деятельное, более или менее сильно наэлектризованное положительно или отрицательно. Старая электрическая теория химических соединений, когда-то построенная Берцелиусом, как бы вновь воскрешает в теории Kossel'я, который распространяет свое учение и на более сложные химические соединения.

§ 3. Магнетон. Квантование в пространстве. Как всем известно, Ампер создал теорию, связывающую магнитные явления с электрическими, предположив, что всякий магнит состоит из мельчайших частиц, молекуляр-

ных магнитов, из которых каждый окружен электрическим током (амперовы токи). Без ответа оставался вопрос о том, какая электродвижущая сила поддерживает эти токи; а если таковой силы нет, то, спрашивается, почему эти токи не исчезают, как все известные нам токи, когда электродвижущая сила перестает действовать? Или, выражаясь несколько более по-современному, почему электрическая энергия амперовых токов не переходит в энергию тепловую? Учение Бора о строении атома возвращает нас к теории Ампера и отвечает на все эти вопросы. Амперовы токи образуются теми электронами, которые вращаются вокруг ядер атомов. Поддерживается это движение электронов притягательной силой ядер, как движение планет тяготением к солнцу. Вопрос же о переходе электрической энергии в тепловую заменяется не менее, или даже гораздо более педоуменным вопросом: почему электрическая энергия электрона, движущегося не прямолинейно и, вообще говоря, неравномерно, не превращается в лучистую энергию, как требуется классической электродинамикой? Но этот вопрос решается столь же смело, как и непонятно, категорическим вторым постулатом Бора: когда электрон движется по орбите «возможной», удовлетворяющей известным квантовым условиям (постулат первый), то он не излучает.

В томе IV было подробно изложено учение P. Weiss'a о магнетоне. Оно заключается в том, что магнитные моменты атомов различных элементов суть целые кратные некоторого элементарного магнитного момента μ , которое и получило название магнетона. Если помножить это μ на число N Авогадро (т. I), то получится магнитный момент, отнесенный к грамм-молекуле вещества. Обозначим его через M , так что $M = N\mu$. Численное значение этой величины в С. Г. С. единицах, найденное Weiss'ом, обозначим через $M(W)$; оно оказывается равным

$$M(W) = N\mu = 1123,5 \text{ гаусс} \times \text{см на гр-молекулу} \dots (5)$$

Посмотрим теперь, что нам говорит теория Бора относительно возникновения магнитного момента атома. Пусть J сила замкнутого тока, огибающего по плоской кривой площадь S ; мы знаем, что такой ток эквивалентен магниту, ось которого перпендикулярна к S и магнитный момент μ' которого определяется формулой (т. IV)

$$\mu' = JS \dots (5, a)$$

Замкнутый контур, по которому вращается электрон, представляет электрический ток, сила J которого, как всегда, должна определяться количеством электричества, протекающего через любое поперечное сечение в одну секунду. Ясно, что

$$J = n'e, \dots (5, b)$$

где e заряд электрона в эл.-магн. единицах; n' число оборотов электрона в секунду. Площадь S эллиптической орбиты легко выразить через момент количества движения $p = p_\varphi$, который, см. (38, b) главы III, равен

$$p = p_\varphi = m\dot{r}^2\varphi' \dots (5, c)$$

Но $\frac{1}{2}\dot{r}^2\varphi'$ представляет постоянную площадей (второй закон Келлера), равную площади, описываемой радиусом вектором в единицу времени; эта

площадь равна Sn' , так что

$$p = 2mSn' \dots \dots \dots (5, d)$$

Но для p мы имеем квантовое условие, см. (39) и (43) главы III,

$$p = k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (5, e)$$

Приравняв последние два выражения для p , мы находим

$$S = \frac{kh}{4\pi mn'} \dots \dots \dots (5, f)$$

Вставив (5, b) и (5, f) в (5, a), мы получаем

$$\mu' = k \frac{he}{4\pi m} \dots \dots \dots (6)$$

Мы видим, что магнитный момент, соответствующий одному вращающемуся электрону, действительно оказывается равным целому кратному некоторого элементарного магнитного момента μ_1 , равного

$$\mu_1 = \frac{he}{4\pi m}, \dots \dots \dots (6, a)$$

при чем кратность определяется азимутальным квантовым числом k (а не главным n). Если для h , e (в эл.-магн. единицах) и m подставить численные значения, то получается, после умножения на число Авогадро N , для магнитного момента грамм-молекулы вещества

$$M(B) = N\mu_1 = 5584 \text{ гаусс} \times \text{см на гр-молекулу} \dots \dots \dots (7)$$

Буква B должна напоминать имя Bohr'a. Сравнение (5) и (7) показывает, что весьма близко

$$\text{магнетон Bohr'a} = 5 \text{ магнетонам Weiss'a} \dots \dots \dots (7, a)$$

Интересное разъяснение причины этого разногласия дал W. Pauli jr. (1920). Вопрос об опытном определении величины магнетона мы напомним рассмотреть впоследствии.

Движение электрона по эллиптической орбите определялось двумя квантовыми условиями (38) главы III (к этой главе будут относиться и дальнейшие ссылки на формулы); положение орбиты в пространстве оставалось при этом неопределенным, т.-е. не подверженным никаким условиям. В § 5 той же главы уже было сказано несколько слов о пространственном квантовании, т.-е. о выборе возможных положений орбит в пространстве, и там же было указано, что вопрос о таком выборе может иметь смысл только в том случае, когда существует определенное направление, играющее особую роль. Таковым может быть направление внешнего поля, электрического или магнитного, а также внутреннего поля самого атома. Зоммерфельд допускает пространственное квантование и в случае отсутствия поля, т.-е. для нормального атома. Он рассуждает так: результат квантования, т.-е. положение возможных плоскостей орбит, очевидно может зависеть только

от направления поля, но не должно зависеть от величины (напряжения) этого поля. Этот результат остается без изменения, как бы мало ни было напряжение поля, а потому он должен быть верен и в пределе, когда это напряжение делается равным нулю. Нельзя сказать, чтобы такое рассуждение представлялось вполне убедительным, но в его защиту можно, пожалуй, сказать, что всякий атом наверное когда-нибудь подвергался воздействию внешнего поля, определившего направления возможных плоскостей орбит, которые и сохранились после исчезновения поля. Еще проще было бы предположить, что такое поле всегда существует. Как бы то ни было, мы предположим, что существует некоторое направление, играющее особую роль. Прямую, проведенную через ядро атома и параллельную этому направлению, назовем осью, а плоскость, проходящую через ядро и перпендикулярную к оси, назовем экваториальной. Угол между плоскостью орбиты электрона и плоскостью экваториальной обозначим через α ; задача заключается в определении возможных значений этого угла α .

Положение электрона определяется тремя полярными координатами r , ψ и ϑ ; соответственно этому мы должны получить три квантовых числа, которые мы обозначим через k_1 , k_2 и i_2 , где i_2 , радиальное квантовое число, удовлетворяет равенству (39, b)

$$2\pi p \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = i_2 h \quad \dots \dots \dots (8)$$

Им определяется эксцентриситет ε эллиптической орбиты электрона. Здесь, как и прежде

$$2\pi p = kh, \quad \dots \dots \dots (8, a)$$

где целое число k представляет азимутальное квантовое число, при чем азимут считается, как всегда, в самой плоскости орбиты. Не входя в подробности вывода, ограничиваемся указанием весьма простых окончательных результатов. Оказывается, что

$$k = k_1 + k_2 \quad \dots \dots \dots (8, b)$$

и

$$k_1 = k \cos \alpha \quad \dots \dots \dots (8, c)$$

Отсюда

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \dots \dots \dots (9)$$

Этой формулой решается поставленная задача; надо только добавить, что k_1 не может равняться нулю, т.-е. плоскость орбиты не может проходить через осевое направление. Этот случай мы должны исключить по причине, аналогичной той, которая нас прежде заставила исключить случай $k=0$. Формула (9) показывает следующее. Размеры и форма эллиптической орбиты определяются, как прежде, двумя квантовыми числами: азимутальным k и радиальным i_2 , или главным n и азимутальным k , где

$$n = k + i_2, \quad \dots \dots \dots (9, a)$$

см. (43). Чтобы определить возможные положения плоскости орбиты, т.-е. углы α , мы должны азимутальное квантовое число разделить на два целых

числа k_1 и k_2 , при чем k_1 может иметь k различных значений 1, 2, 3... k . Угол α между плоскостью орбиты и плоскостью экваториальной может иметь k различных значений, определяемых равенствами

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{1}{k}, \frac{2}{k}, \frac{3}{k} \dots \frac{k-1}{k}, \frac{k}{k} = 1 \dots \dots \dots (9, b)$$

Случай $k_1 = k$ соответствует плоскости орбиты, перпендикулярной к осевому направлению, т.-е. совпадающей с экваториальной. Число возможных положений плоскости орбиты равно азимутальному квантовому числу. Число и положения этих плоскостей совершенно не зависят от главного квантового числа n .

Когда $k = 1$ (орбиты 2₁, 3₁, 4₁...), то существует только одно возможное положение плоскости орбиты, а именно экваториальное.

При $k = 2$ (орбиты 3₂, 4₂, 5₂...) возможны два положения: экваториальное, и составляющее угол в 60° ($\cos \alpha = \frac{1}{2}$) с экваториальной плоскостью.

При $k = 3$ (орбиты 4₃, 5₃, 6₃...) имеются, кроме экваториального, еще два возможных положения, для которых $\cos \alpha = \frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$.

Общий случай определяется равенством (9, b).

Весьма важно заметить, что каждой возможной плоскости соответствуют как бы две орбиты электрона, из которых одна получается из другой вращением на 180° вокруг ее же большей или малой оси. Геометрически обе орбиты тождественны, но физически мы имеем два различных движения электрона, хотя и по одной и той же геометрической кривой, но в противоположных направлениях (по и обратно часовой стрелке). Этим двум движениям соответствуют два противоположных направления момента количества движения, рассматриваемого как вектор, перпендикулярный к орбите, а также два противоположных направления оси магнита (магнетона или его кратного), эквивалентного движущемуся электрону. Если атом находится во внешнем неравномерном магнитном поле, то его движения в этих двух случаях оказываются неодинаковыми. К этому вопросу мы надеемся возвратиться впоследствии (опыты Gerlach'a и Stern'a).

Не менее важно отметить, что энергия атома, как и прежде, зависит только от одного квантового числа n , которое мы назвали главным, и которое равно

$$n = k + i_2 = k_1 + k_2 + i_2, \dots \dots \dots (10)$$

где i_2 радиальное квантовое число, определяющее эксцентриситет орбиты. В § 6 главы III, после формулы (37, а) было сказано, что ядро и электрон, движущийся вокруг него по эллиптической орбите, представляют выродившуюся систему, состояние которой определяется двумя величинами, между тем как она, по точному определению этого термина, обладает только одной степенью свободы. Систему, которую мы только-что рассмотрели, можно

назвать дважды (или двояко) выродившиеся. Ее состояние определяется тремя величинами, и потому она механически представляется системой с тремя степенями свободы, между тем как ее энергия определяется только одной величиной n . Сказанное относится, однако, только к предельному случаю атома, не подверженному влиянию внешнего поля. Когда поле существует, то «вырождение» перестает иметь место, как показал Зоммерфельд (1916) в работе об эффекте Земана (т. V).

§ 4. Атомное ядро и его раздробление. Мы до сих пор рассматривали почти исключительно только ту часть атома, которая состоит из электронов, свободно движущихся вокруг ядра. Теперь перейдем к изложению того, к сожалению, еще очень немногo, что нам известно о самом ядре. Сюда относятся, прежде всего, масса ядра и его электрический заряд. Про массу ядра мы знаем, что она лишь немного меньше массы атома, которая численно равна атомному весу A элемента, если за единицу массы принять $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода. Если массу ядра обозначить через M , то масса A атома равна массе M , сложенной с массой Z электронов, так что

$$M = A - \frac{Z}{1840} \cdot \dots \dots \dots (11)$$

Для урана $Z = 92$, так что $M = A - 0,05$, или ($A = 238,2$), $M = A \left(1 - \frac{1}{5760}\right)$; для гелия $M = A \left(1 - \frac{1}{3686}\right)$. В дальнейшем мы принимаем $M = A$. Кроме того, мы примем массу ядра водорода, т.-е. протона, равным единице. Заряд ядра $E = Ze$. Отсюда мы заключаем, см. (16, а) и (16, b) главы III, что ядро состоит из A протонов, при чем мы A считаем за число целое и из $(A - Z)$ электронов.

Ядро атома гелия, т.-е. частица α , состоит из 4 протонов и 2 электронов, которые как-то особенно крепко и устойчиво между собой связаны, составляя нечто цельное, трудно или вовсе не разрушимое. Пока строение этого ядра неизвестно; во всяком случае трудно себе представить, каким образом 4 протона, которые взаимно отталкиваются, могут сдерживаться двумя электронами и все вместе составлять необычайно крепкое целое. Ныне считается весьма вероятным, что те A протонов и $(A - Z)$ электронов, которые входят в состав ядра атома, по крайней мере, отчасти соединены группами, тождественными с ядрами гелия, т.-е. частицами α . Таким образом, мы можем сказать, что, по современным взглядам, ядро атома вообще состоит из отдельных протонов и электронов и из ядер атома гелия, из которых каждое составлено из 4 протонов и 2 электронов. К более точным представлениям о строении ядра мы еще возвратимся.

Поразительная устойчивость ядра гелия не может быть объяснена чисто механическими соображениями, но она может быть освещена и сделана понятной, если основываться на соображениях термодинамических, а именно, если вычислить теплоту образования гелия из водорода, т.-е. ядра гелия из четырех ядер водорода (одной частицы α из четырех протонов). Такое вычисление можно основывать на следующих, может-быть, несколько смелых

соображениях, которые высказали W. D. Harkins и E. D. Wilson (1916), а затем W. Lenz (1918). Принцип относительности (т. V) учит, что всякая масса m гр эквивалентна энергии $J = mc^2$ эргов, где c скорость света $3 \cdot 10^{10}$. Грамм-атом гелия имеет массу 4 грамма; он образовался от «соединения» четырех грамм-атомов водорода, из которых каждый обладает массой 1,0077 грамма. Таким образом общая масса уменьшилась на величину

$$\Delta m = 4 \cdot 1,0077 - 4,00 = 0,03 \text{ гр. (11, a)}$$

Допустим, что эта исчезнувшая масса выделилась в виде энергии

$$J = 0,03 \cdot c^2 = 0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20} \text{ эрг. (11, b)}$$

Для перевода в теплоту, выраженную в больших калориях, мы должны это число разделить на $4,19 \cdot 10^{10}$; получается

$$Q = \frac{0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 0,3 \cdot 10^9 \text{ больших калорий (11, c)}$$

Громадность этого числа явствует из того, что теплоты образования, соответствующие химическим соединениям, суть величины порядка 100 б. калорий. Такое же огромное количество энергии, эквивалентное работе $0,7 \cdot 10^6$ килогр.-метр., пришлось бы затратить, чтобы разложить 4 гр. гелия на протоны. Этим и объясняется прочность ядра гелия, т.-е. частицы α . Eddington (1923) указал, что если бы из ядер водородных атомов, находящихся на солнце, лишь несколько процентов соединились в ядра гелия, то освободившейся теплоты хватило бы на миллионы лет.

Мы впоследствии рассмотрим опыты E. Rutherford'a и его учеников над прохождением частиц α через слои различных веществ, и мы увидим, что при этом происходит рассеяние этих частиц. Это значит, что частицы α подвергаются внутри материи таким воздействиям, вследствие которых меняется направление их движения. Такое изменение может значительно превзойти 90° , доходя до 150° , а это значит, что многие частицы выходят из слоя с той же стороны, с которой они в нее вошли. Нет сомнения, что такое рассеяние частиц может быть вызвано только силою отталкивания, которой они подвергаются со стороны положительных зарядов ядер атомов, входящих в состав слоя. E. Rutherford рассмотрел этот вопрос теоретически, а его ученики (Geiger, Marsden, Lantsberry, Chadwick и др.) сравнили результаты опытных исследований с выводами теории. Это сравнение привело E. Rutherford'a к построению той модели атома, дальнейшее развитие которой дал нам Бор. Между прочим те же исследования послужили E. Rutherford'у доказательством того, что размеры ядра должны быть весьма малы, иногда даже сравнительно с размерами электрона. Последнее относится, например, к ядру атома водорода, т.-е. к протону; но даже размер ядра атома золота должен быть меньше размера электрона.

Переходим к главной теме этого параграфа, к классическим опытам E. Rutherford'a, в которых, вне всякого сомнения, происходило раздробление ядер атомов различных элементов. Эти опыты пока единственные, которые дали нам достоверные сведения, относящиеся к вопросу

о составе ядра атома. Мы рассмотрим работы E. Rutherford'a в историческом порядке; главные из них появились в 1919 г., а затем еще в 1921 и 1922 годах.

Напомним, что длиною пробега какой-либо активной частицы в данном веществе называется длина того пути, который частица может пройти в этой среде от места ее возникновения до того места, где ее активность прекращается, т.-е. где она перестает вызывать, например, ионизацию газа или сцинтилляцию на флюоресцирующем экране, т.-е. весьма кратковременное появление светящейся точки (искорки) на поверхности экрана. Появление этих точек может быть наблюдаемо в микроскоп. Длина пробега зависит от источника, испускающего активные частицы, и от той среды, в которой они движутся. Обычно определяют пробег в воздухе и с ним сравнивают пробег в других средах. Если, например, говорят, что пластинка из данного вещества и данной толщины, по отношению к пробегу определенного рода активных частиц, эквивалентна a сантиметрам воздуха, то это значит, что вся длина пробега будет такою же, как если бы пластинку заменить слоем воздуха, толщина которого равна a сантиметрам. Длина пробега частиц α в воздухе зависит от того радиоактивного вещества, которое эти частицы испускает, и колеблется от 2,5 см примерно до 8 см; в водороде длина пробега частиц α около 25 см.

Первые опыты, приведшие затем к великому открытию случая раздробления ядра атома, относились к действию частиц α (от Rad C) на водород. Первые наблюдения производил E. Marsden еще в 1914 г. Он нашел, что на флюоресцирующем экране замечаются многочисленные слабые искорки, когда расстояние экрана от источника частиц α значительно превышает длину пробега этих частиц в водороде. Искорки замечались на расстоянии 100 см от источника, которое почти в 4 раза больше возможного пробега частиц α в этом газе. E. Marsden тогда же предположил и доказал, что сцинтилляция вызывается атомами водорода, выброшенными из состава молекул водорода ударом частиц α . В виду большой скорости частиц α , а в особенности их большой массы, такой удар должен быть весьма интенсивным. Легко показать, что при центральном ударе атом водорода приобретает 0,64 энергии частицы α и скорость, которая в 1,6 раз больше скорости этой частицы. Во второй работе (1915) Marsden приходит к выводу, что часть атомов H выходит из самого радиоактивного источника.

В 1919 г. E. Rutherford обратился к вопросу о прохождении частиц α через различные газы. Весьма простой прибор, которым он пользовался, изображен на рис. 15. В прямоугольном латунном ящике AA (длина 18 см, высота 6 см, ширина 2 см) помещен металлический стержень BB, вдоль которого передвигается пластинка D, на которой находится источник частиц α . Ящик закрыт с одной стороны матовой стеклянной пластинкой C, с другой — латунной пластинкой, в центре которой находится отверстие, прикрытое пластинкой S серебра, алюминия или железа. Эта пластинка задерживает частицы α , как слой воздуха толщиной 4 — 6 см. Снаружи, на расстоянии 1 — 2 мм от S, помещается флюоресцирующий экран F из сернистого цинка. Две боковые трубки служат для наполнения сосуда испытуемым газом. Сцинтилляции наблюдаются микроскопом M.

Результаты этой первой работы *E. Rutherford*'а заключаются в следующем. Быстрые частицы α (от *Rad C*) дают поток лучей *H* почти только по направлению, по которому они движутся; более медленные частицы α дают неоднородный и более рассеянный пучок *H*. Из 100 000 частиц α только одна вызывает быструю частицу *H* на пути в 1 см. Это показывает, что из 10^9 столкновений частиц α с молекулами водорода только одно происходит настолько центрально, что вызывает выбрасывание атома *H*. Весьма малая часть частиц *H*, повидимому, вылетает из самого источника частиц α ; возможно, что она получается из водорода, находящегося в состоянии окклюзии (т. II).

Во второй работе *E. Rutherford* исследовал скорость и заряд частиц *H*, вылетающих под влиянием ударов частиц α не только из молекул водорода, но также из различных веществ, богатых водородом, как, напр., парафин, воск и резина, на которые указал *Marsden* уже в первой из своих работ. На пути частиц α помещалась парафиновая пленка толщиной 0,03 мм. Из ящика *AA* (рис. 15) выкачивался воздух; он помещался сперва в поперечное магнитное поле, а затем одновременно в магнитное и электрическое. В результате было найдено, что наибольшая скорость частиц *H* равна $3,12 \cdot 10^9$ см/сек, а удельный заряд $\frac{e}{m} = 10\ 000$ эл.-магн. ед. Первое число поразительно близко к числу $3,07 \cdot 10^9$ см/сек, которые теоретически нашел *S. G. Darwin* (1914) в своей работе о столкновении частиц α с атомами водорода. Второе число весьма близко к числу $\frac{e}{m} = 9570$,

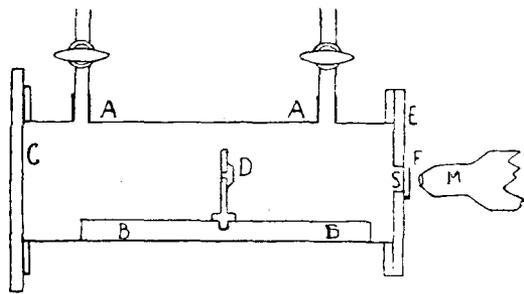


Рис. 15.

которое известно из данных электролиза. Таким образом не может быть сомнения, что спинтиллиации в этих опытах вызываются быстро летящими атомами водорода, несущими элементарный заряд положительного электричества, т.-е. протонами.

В третьей работе *E. Rutherford* рассматривает, главным образом, действие частиц α на кислород и азот. Сперва он вычисляет пробег атома, который подвергся центральному удару частицы α , в предположении, что этот атом несет единицу заряда (сравнительно с тем же атомом в нейтральном состоянии). Оказалось, что для атомов *H*, *He*, *Li*, *Be*, *B*, *C*, *N* и *O* (точнее H^+ , He^+ , Li^+ и т. д.) пробег больше, чем для самой частицы α (He^{++}), так что наличие этих атомов должна была бы обнаружиться. В гелии такие атомы не были обнаружены, откуда следует, что если при ударе получают быстро движущиеся атомы гелия, то они несут двойной заряд, т.-е. ничем не отличаются от самой частицы α . Опыты с тонкими слоями Li_2CO_3 , B_2O_3 и BeO также не дали ясных результатов. Зато в воздухе, кислороде, азоте и двуокиси углерода были обнаружены быстро движущиеся атомы *O* и *N*, когда молекулы этих веществ подвергались ударам частиц α .

Их пробег в воздухе доходит до 9 см (когда пробег частиц α равен 7 см), и притом он одинаков для «лучей» O и N, хотя по теории пробег атомов O⁺ должен быть меньше (на 1,5 см), чем пробег атомов N⁺. В CO₂ также оказались только атомы с пробегом в 9 см, откуда следует, что удар частиц α не вызывает появления атомов C⁺, пробег которых должен был бы равняться 12 см. Подобно атомам H, атомы O и N также приводятся в движение, главным образом, по направлению движения ударяющих частиц α . Число их несколько меньше атомов H; из 10⁶ частиц α только 7 выбивают атомы N или O, т.-е. производят центральный удар. Rutherford вычисляет, что при таких удачных ударах частица α приближается к ядру атомов N или O на расстояние $2,4 \cdot 10^{-13}$ см, приблизительно равное диаметру электрона.

Переходим к последней, наиболее важной из тех четырех статей E. Rutherford'a, которые появились в течение немногих месяцев 1919 г. и все напечатаны в одном и том же XXVII томе журнала «Philosophical Magazine». В этой статье, озаглавленной «Аномальный эффект в азоте», он впервые сообщил миру о раздроблении ядра атома азота. «Аномальный эффект» обнаружился, когда Rutherford подверг сухой воздух или азот действию частиц α . Здесь обнаружился поток частиц, пробег которых (в воздухе) доходил до 28 см, т.-е. в три раза превосходил пробег атомов N⁺ и O⁺ (9 см). В чистом азоте этот эффект оказался в 1,25 раза больше, чем в воздухе. Длина пробега, а также наблюдения над отклонением этих атомов в магнитном поле, не оставляли никакого сомнения в том, что это были атомы N⁺. Доказав несостоятельность некоторых других предположений о возможных источниках этих атомов, Rutherford должен был остановиться на мысли, что они при ударе выбиваются из ядра атома азота. Число их в 12 раз меньше числа одновременно возникающих быстрых N⁺ частиц, пробег которых равен 9 см. Это легко объяснить, если допустить, что ядро атома азота (масса 14) состоит из трех ядер гелия, двух протонов и одного электрона. Так как ядро гелия составлено из 4 протонов и 2 электронов, то мы и получаем всего 14 протонов и 7 электронов для ядра нейтрального атома азота. Можно допустить, что 4 ядра гелия составляют центральную часть ядра атома азота; в таком случае понятно, что удачный удар частицы α в один из двух отдельных протонов должен случаться гораздо реже, чем такой же удар в главную массу ядра атома азота.

Идя далее в историческом порядке, следует упомянуть о статье Rutherford'a (Bakterian Lecture) 1920 г. Здесь он сообщает об опытах, произведенных над твердыми соединениями азота, азотнокислыми солями бора, натрия и титана и над парацаном. Во всех случаях были найдены как атомы N⁺, так и H⁺, которые могли произойти только из ядер азота. Далее Rutherford подробно говорит об атомах с массой 3, получаемых, напр., из O; но мы на этом вопросе не останавливаемся, так как Rutherford впоследствии отказался от мысли о существовании таких атомов, промежуточных между водородом и гелием (лекция, прочитанная в Лондонском Химич. Обществе, 1922).

Переходим к двум важнейшим работам 1921 и 1922 г., произведенным E. Rutherford'ом совместно с J. Chadwick'ом. В первой из этих

работ авторы сообщают, что им удалось наблюдать быстро движущиеся атомы H^+ , вырванные частицами α (пробег в воздухе 7 см) из ядер бора, фтора, натрия, алюминия и фосфора, при чем пробег оказался от 40 до 90 см воздуха. Прибор, которым они пользовались, по существу мало отличался от изображенного на рис. 15. Пробег атомов H^+ , вырванных из H_2 , оказался равным 29 см, а из N_2 он доходил до 40 см. Были еще исследованы Li, Be, C, O_2 , Mg, Si, S и еще 10 элементов, порядковые числа которых больше 15; они никаких отчетливых результатов не дали. Фосфор ($Z = 15$) оказался последним элементом в периодической системе, из ядра которого быстро летящая частица α может вырвать атом H^+ . Пробег (в см) частиц H^+ по направлению движения частиц α указан в следующей табличке:

B	N	F	Na	Al	P	}	(12)
45	40	40	42	90	65 см			

Остальные элементы не давали частиц, пробег которых был бы больше 32 см. Дальнейшее исследование показало, что из Al вылетают такие частицы не только по направлению удара, но и в противоположном направлении, т.-е. навстречу частицам α и притом в почти одинаковых количествах. Пробег в обратном направлении оказался равным 67 см вместо 90 см, которые получались в направлении прямом, см. (12). Вообще же атомы H^+ вылетают из Al по всевозможным направлениям.

Весьма любопытно, что атомные веса элементов B, F, Na, Al и P суть числа вида $4n + 3$, где n целое число; только для N это число (14) вида $4n + 2$. Ни один элемент с атомным весом вида $4n$ (O, C, S) не подвергается раздроблению атомного ядра под влиянием ударов частиц α . Это может быть объяснено тем, что такие ядра состоят из n ядер гелия и не содержат свободных протонов, которые одни только могут быть вырваны из ядра; они представляют как бы спутников остальной части ядра. Чтобы объяснить существование этой части, состоящей из одних ядер гелия, авторы допускают мысль, что на тех малых расстояниях, на которых эти ядра гелия находятся внутри ядра атома других элементов, положительно заряженные частички взаимно притягиваются. Скорость частиц α играет огромную роль в рассмотренных здесь явлениях. Когда пробег этих частиц меньше 5 см воздуха, то они на Al уже не действуют.

Чрезвычайно важным представляется еще следующий поразительный факт: энергия атомов H^+ , вылетающих из Al по направлению ударов, в 1,4 раза, а по направлению обратному — в 1,13 раза больше энергии ударяющих частиц α . Это заставляет думать, что, по крайней мере, часть энергии атомов H^+ интраатомного происхождения, что мы имеем дело со взрывом, происходящим внутри атома, т.-е. с явлением, аналогичным явлениям радиоактивным, с тою, однако, разницей, что из ядра атома выбрасывается атом H^+ , а не He^{++} (частица α). Удар налетающей, очень быстрой частицы α является причиной этого взрыва.

Во второй из упомянутых двух работ Rutherford'a и Chadwick'a (сентябрь 1922 г.) авторы вновь подтверждают, что атомы H^+ могут быть вырваны только из ядер, перечисленных в (12) шести элементов. Повторение опытов отклонения вылетающих атомов магнитным полем, произведенных для случая F, Al и P, вновь подтвердило, что мы имеем здесь дело с атомами H^+ . Наиболее интересным представляется открытие, что для всех шести элементов B, N, F, Na, Al и P выбрасывание атомов H^+ происходит по всем направлениям и притом в приблизительно одинаковых количествах. Но пробег в прямом направлении всегда больше, чем в обратном, как это видно из следующей таблички:

	B	N	F	Na	Al	P	
Прямое направление .	58	40	65	58	90	65	<i>см</i> } . . . (13)
Обратное направление.	38	18	48	36	67	49	<i>см</i> }
Отношение	1,5	2,2	1,35	1,6	1,35	1,32	
Порядковое число . .	5	7	9	11	13	15	

Здесь приведены максимальные пробеги; числа несколько разнятся от ранее найденных, см. (12). Любопытно, что порядковые числа Z этих шести элементов суть последовательные нечетные числа от 5 до 15. Для лития ($Z=3$) и для хлора ($Z=17$) действие не обнаружено. Кроме бора, у которого существуют два изотопа, остальные 5 суть элементы «чистые».

Рассмотрев довольно подробно исследования E. Rutherford'a, повидимому, законченные, нам остается сказать о единственной работе, также относящейся к раздроблению ядер атомов быстро движущимися частицами α , появившейся в самое последнее время. Эту работу, очевидно еще не законченную, произвели G. Kirsch и H. Pettersson (1923) в Радиологическом Институте, находящемся в Вене. Источником частиц α им служила сперва тонкостенная кварцевая трубка, содержащая смесь сухого кислорода с эманацией радия. Стеклянная трубка оказалась непригодной, так как в стекле находятся B, Na и Al, подвергающиеся, как мы видели, действию частиц α , см. (12) и (13). Однако, оказалось, что из кварца также выбиваются атомы H с пробегом в 12 *см* воздуха. Поэтому названные ученые построили «прибор для раздробления атомов» (Atomzertrümmerungsapparat), в котором смесь кислорода и эманации непосредственно действовала на испытуемые вещества, помещенные на медной пластинке, толщиной 0,01 *мм*, эквивалентной 3,5 *см* пробега в воздухе. Частицы H^+ , прошедшие через эту пластинку, наблюдались в магнитном поле по методу счета сцинтилляций. Когда на пластинке никакого вещества не было, также наблюдались сцинтилляции, но в очень малом числе; их источником служил, вероятно, водород, окклюдированный медью. Исследовались элементы Be, Si и Mg, притом в виде окиси бериллия, чистого Si и окиси магния. При этом были обнаружены вылетающие из этих веществ атомы H^+ , пробег которых в *см* воздуха показан в следующей табличке:

	Be	Si	Mg	
Пробег	18	12	13 <i>см</i> воздуха	} (14)

Ученики Rutherford'a, L. F. Bates и J. St. Rogers, опубликовали в конце 1923 г. и в начале 1924 г. ряд статей, в которых они сообщили,

что им удалось доказать существование частиц α , вылетающих из RaC и имеющих пробег, который больше 7 см воздуха. На 10^7 частиц α , имеющих нормальный пробег (7 см), приходится 380 частиц с пробегом 9,3 см, 125 частиц с пробегом 11,2 см и 65 частиц с пробегом 13,3 см; кроме того, 160 частиц H^+ с пробегом, который больше 13 см воздуха. Подобные же аномальные частицы α они нашли также у AcC и Po (нормальный пробег 3,8 см). Bates и Rogers высказывают мысль, что сцинтилляции, которые наблюдали Kirsch и Pettersson, вовсе не происходили от частиц H^+ , выброшенных из ядер атомов Be , Si и Mg , но вызывались частицами α с аномальным пробегом, которые испускались радиоактивным источником, т.е. эманацией радия. Однако, Kirsch и Pettersson считают такое происхождение наблюдаемых ими явлений совершенно недопустимым. Они указывают, что сцинтилляции, вызванные частицами α и атомами H^+ , настолько резко отличаются друг от друга, что смешать их невозможно. Кроме того, они, вообще, сомневаются в правильности наблюдений Bates'a и Rogers'a. Опыты, которые производила D. Pettersson (1924), а также E. Kara-Michailowa и H. Pettersson (1924), в значительной мере подтверждают эти сомнения. Дальнейшие исследования приведут вероятно к решению вопроса.

§ 5. Строение атомного ядра. Одна из важнейших очередных проблем современной физики представляет вопрос о строении атомного ядра. К сожалению, следует сказать, что решение этой проблемы находится сейчас еще в самом зачаточном состоянии. Прежде всего сопоставим еще раз все то, что нам известно о ядре атома, и напомним, какие явления могут дать ценные указания относительно его строения. На первом плане стоят здесь явления радиоактивные, которые с несомненностью доказывают, что в ядре атомов находятся частицы α (He^{++}) и электроны (частицы β). Опыты E. Rutherford'a показывают, что в ядрах некоторых элементов находятся протоны (H^+); атомный вес этих элементов равен $4n + 3$, где n целое число или $4n + 2$ (азот), но не $4n$. Большое значение имеет тот факт, что энергия протонов H^+ , вылетающих из ядра, часто оказывается больше энергии тех частиц α , удар которых приводит их в движение; избыток энергии должен быть внутри-ядерного происхождения. Некоторые указания может дать также тот порядок, в котором вылетают из ядер радиоактивных веществ частицы α и электроны β . Нет сомнения, что ядра состоят из частиц α (He^{++}), протонов (H^+) и электронов, при чем каждая частица α сложена из четырех протонов и двух электронов. Атомный вес A , который мы принимаем за целое число, представим в виде (n целое число).

$$A = 4n + p \quad (p = 0, 1, 2, 3) \dots \dots \dots (15)$$

Естественно допустить, что в ядре атома

$$\left. \begin{array}{l} \text{число частиц } \alpha \text{ (} He^{++} \text{)} = n \\ \text{число протонов (} H^+ \text{)} = p \end{array} \right\} \dots \dots \dots (15, a)$$

Общее число всех электронов, находящихся в атоме, как и число протонов, равно атомному весу A . Число всех электронов в ядре должно равняться $A - Z$, где Z , порядковое число дан-

ного элемента, равно числу электронов, окружающих ядро атома, находящегося в нейтральном состоянии. Из всех $A - Z$ электронов $2n$ входят в состав $4n$ частиц α , так что число x остальных электронов, не «замуровленных» внутри частиц α , равно, см. (15),

$$x = A - Z - 2n = 2n - Z + p = \frac{A}{2} - Z + \frac{p}{2} \dots \quad (15, b)$$

(когда p нечетное, то и A нечетное). Приведем несколько примеров, прежде всего те 6 элементов, ядра атомов которых удалось раздробить Rutherford'у. Заметим, что существуют две разновидности (два изотопа) бора с атомными весами 10 и 11.

Элем.	Z	Атомный вес	Частиц α (n)	Протонов (p)	Электронов (x)
B	5	10; 11	2	2; 3	1; 2
N	7	14	3	2	1
F	9	19	4	3	2
Na	11	23	5	3	2
Al	13	27	6	3	2
P	15	31	7	3	2
Ca	20	40	10	0	0
J	53	127	31	3	12
Ra	88	226	56	2	26
Th	90	232	58	0	26
U	92	238	59	2	28

Вопрос заключается в том, каково взаимное расположение этих частиц α , протонов и электронов. Неоднократно высказывалась мысль, что n частиц α скучены вместе, составляя как бы центральное ядро ядра, при чем расстояния частиц α друг от друга, а также протонов от центрального ядра такое, что они взаимно не отталкиваются, но притягиваются.

W. D. Harkins изучил вопрос о том, какие элементы встречаются чаще всего в земной коре и в метеоритах, полагая, что эти элементы должны обладать особенно устойчивым строением ядра. Он находит, что 99% всей массы составлено из элементов, атомный вес которых не превышает 26 (Fe); все наиболее распространенные элементы имеют четный атомный вес. Особенно же распространены элементы, для которых $A = 4n$, и, следовательно, отдельные протоны совершенно отсутствуют ($p = 0$), а число электронов $x = \frac{1}{2} A - Z$.

Простейшим является вопрос о строении ядра гелия, т.-е. частицы α . W. Lenz (1918) предложил модель этого ядра, которая напоминает как бы обращенную модель молекулы водорода, построенной Бором, от которой пришлось отказаться. Lenz полагает, что два неподвижных электрона находятся на некотором расстоянии друг от друга, а 4 частицы α движутся по окружности, расположенной в плоскости, перпендикулярной к прямой, которая соединяет электроны, и проходящей через середину этой прямой. Возможные орбиты определяются квантованием; размеры ядра оказываются в 1000 раз меньше размеров упомянутой модели Бора.

Многие авторы предлагали модели распределения составных частей ядра атома. Сюда относятся van den Broeks, E. Kohlweiler, H. Th. Wolff, W. D. Harkins и другие, о которых будет сказано ниже. Из них van den Broeks присоединяет к каждому 4 частицам α два, а иногда и 6 электронов. H. Th. Wolff строит ядро только из протонов H^+ и электронов, допуская существование частиц α только в ядрах радиоактивных элементов и притом в тех минимальных количествах, которые определяются числом испускаемых частиц α .

Большой интерес представляет работа L. Meitner (1921), которая высказала соображения о таком распределении составных частей ядра атома, которое дало бы возможность объяснить весь ряд последовательных радиоактивных превращений. Она полагает, что те x свободных электронов, которые должны находиться внутри ядра, помимо $2n$, включенных в n частицах α , см. (15, b), в действительности почти все несвободны, но большую часть присоединены (снаружи) к частицам α и к протонам, делая их нейтральными, так что по 2 электрона приходится на частицы α и по одному на протон. Она обозначает через α не нейтрализованную частицу α (He^{++}), а через α' нейтрализованную, так что, см. (15, a), наше n равно сумме числа частиц α и числа частиц α' . Электроны, присоединенные к частицам α' , она обозначает через β , полагая, что именно они дают частицы β при радиоактивных превращениях. Протон она обозначает через H , а нейтрализующий его электрон через e . Для урана, см. предыдущую табличку, мы имели $n = 59$, $p = 2$, $x = 28$. L. Meitner делит 59 ядер гелия на $46\alpha + 13\alpha'$, а 28 электронов на $26\beta + 2e$, так что для ядра урана ($Z = 92$), весь заряд которого $59 \times 2 + 2 - 28 = 92 (= Z)$, получается схема

$$46\alpha + 13(\alpha' + 2\beta) + 2(H + e).$$

Для тория, см. табличку, имеем $(45 + 13 = 58 = n)$, $13 \times 2 = 26 = x$)

$$45\alpha + 13(\alpha' + 2\beta).$$

Когда мы имеем последовательно испускание α , β , β (напр. в начале ряда урана), то здесь $\alpha = \alpha'$, т.е. последовательно выбрасывается весь состав нейтрализованного ядра гелия ($\alpha' + 2\beta$). Когда сперва испускается частица β , то возможны два продолжения: сперва второе β , потом α' , или сперва α' , потом второе β . Этим объясняются те разветвления, которые наблюдаются в радиоактивных рядах. Когда мы имеем ряд последовательных испусканий частиц α , то мы здесь имеем дело с не нейтрализованными ядрами гелия. A. v. Weinberg расширил теорию L. Meitner; он полагает, что в опытах E. Rutherford'a возникает изотоп того элемента, атомы которого лишаются одного протона при ударе частицы α . Против работы L. Meitner высказались M. C. Neuburger и F. P. Valeras, которые предложили свои схемы распределения составных частей атомного ядра. Также отнеслись отрицательно C. D. Ellis, A. Smekal и W. Roseland. Названные ученые пользовались методом квантования при своих соображениях о структуре атомного ядра. Ограничиваемся указанием литературы. Заметим только, что C. D. Ellis, определяя различные квантовые состояния электронов внутри ядра, получает испускание различных моно-

хроматических лучей γ при неодинаковых переходах от одного состояния к другому. В заключение упомянем о моделях атомных ядер различных элементов, которые предложил Е. Гейгске в двух статьях (1919, 1920), и которые должны объяснить некоторые особенности как спектральных, так и радиоактивных явлений. Он прежде всего строит из протонов H^+ и электронов ядра He, Li, Be, B и C, а из них уже, последовательно, ядра всех элементов периодической системы. Так, напр., ядро атома азота состоит из центральной части $2H^+$, вокруг которой вращаются 3 частицы α (He^{++}); ядро фтора содержит в центре $3H^+$ и 4 вращающихся вокруг них частицы α и т. д. Ядра одних элементов входят в состав других. Между прочим Гейгске объясняет несуществование элементов №№ 61, 75 и 93.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 2.

- Helge Holst u. H. A. Kramers.* Bohrs Atomteori, Gyldendals Forlag, København, 1922.
H. A. Kramers. Die Naturwissenschaften, 11, p. 550 (Bohr-Heft), 1923.
Franck u. Reiche. Physikal. Ztschr. 21. p. 635, 1920.
H. A. Kramers. Ztschr. f. Physik. 19, p. 419, 1922.
Van Vleck. Phil. Mag. 44, p. 842, 1922.
A. Sommerfeld. Journ. of Optic. Soc. Amer. 7, p. 509, 1923; Atombau und Spektrallinien, 4-е изд., p. 197—206, 1924.
W. Pauli jr. Дисс. Мюнхен, 1921: Annal. d. Phys. (4), 68, p. 177, 1922.
G. N. Lewis. Journ. Amer. Chem. Soc. 33, p. 762, 1916.
J. Langmuir. Journ. Amer. Chem. Soc. 41, p. 868, 1919; Phys. Rev. 13, p. 300, 1919.
L. Parson. Smithsonian. Miscel. Coll. 65, № 11, 1915.
J. J. Thomson. Phil. Mag. (6), 37, p. 419, 1919; 41, p. 510, 1921; 43, p. 721, 1922; 44, p. 657, 1922; 46, p. 497, 1923; Journ. Frankl. Inst. 195, p. 593, 737, 1923; 196, p. 1, 145, 1923.
Born u. Landé. Verh. d. d. phys. Ges. 1918, p. 210; Berl. Ber. 1918, p. 1048.
Landé. Verh. d. d. phys. Ges. 1919, p. 1, 653; Berl. Ber. 1919, p. 101; Ztschr. f. Phys. 1, p. 191, 1920; 2, p. 83, 380, 1920; Phys. Ztschr. 1920, p. 114; 1923, p. 441.
W. Kossel. Annal. d. Phys. (4), 49, p. 229, 1916; Die Naturwissenschaften. 1919, p. 339, 360; Valenzkräfte und Röntgenspektren, Berlin, Jul. Sprniger, 1921.

К § 3.

- W. Pauli jr.* Phys. Ztschr. 1920, p. 615.

К § 4.

- E. Rutherford.* Phil. Mag. (6), 37, p. 537, 562, 571, 581, 1919; 41, p. 307, 1921; Proc. R. Soc. 97, p. 374 (Bakerian Lecture), 1920; Journ. of the Chem. Soc. London, 121, p. 400 (№ 113) 1922; Journ. de phys. et le Radium (6), 3, p. 133, 1922; Cardiff meeting of the Brit. Assoc. 1920. «Строение атома и искусственное разложение элементов». Современные проблемы естествознания. Перевод статей Э. Резерфорда, подготовил к печати Э. В. Шпольский. Госуд. Издат. 1923 г.
Eddington. Nature, май 1923.
E. Marsden. Phil. Mag. (6), 27, p. 824, 1914; 30, p. 537, 1915.
C. G. Darwin. Phil. Mag. (6), 27, p. 499, 1914.
E. Rutherford and J. Chadwick. Nature 107, p. 41, 1921; Phil. Mag. (6), 42, p. 809, 1921; 44, p. 417, 1922.

- G. Kirsch u. H. Pettersson.* Wien. Anz. 1923, p. 124, № 17; Nature 112, p. 394, 687, 1923; Wien. Ber. 132, II a, p. 299, 1924; Phil. Mag. (6), 47, p. 500, 1924; Die Naturwiss. 1924, p. 495.
- H. Pettersson.* Nature. 112, p. 540, 1923.
- L. F. Bates and J. St. Rogers.* Nature, 22 сент. 1923, p. 435; 29 дек. 1923, p. 938; Proc. R. Soc. London (A) 105, p. 97, 1924.
- W. D. Harkins u. E. D. Wilson.* Ztschr. f. anorg. Chem. 95, p. 1, 20, 1916; Phil. Mag. (6) 30, p. 723, 1915.
- W. Lenz.* Ber. München. Acad. 1918, p. 355.
- Dagmar Pettersson.* Mitteil. aus d. Inst. f. Rad.-Forschung, № 193, 1924.
- E. Kara-Michailowa u. H. Pettersson.* Mitteil. aus d. Inst. f. Rad.-Forsch. № 164, 1924.

K § 5.

- W. D. Harkins.* Phys. Rev. (2) 15, p. 73, 1920; 17, p. 386, 388, 1921; Amer. Chem. Soc. 39 p. 856, 1917; Science 1917; Proc. Amer. Nat. Ac. 2, p. 216, 1916.
- W. Lenz.* Ber. München. Acad. 1918, p. 355.
- Van den Brocks.* Phys. Ztschr. 1916, p. 206; 1920, p. 337.
- E. Kohlweiler.* Phys. Ztschr. 1920, p. 203.
- H. Th. Wolff.* Ann. d. Phys. (4) 60, p. 685, 1919.
- W. D. Harkins.* J. Amer. Chem. Soc. 42, p. 1956, 1920.
- Lise Meitner.* Ztschr. f. Phys. 4, p. 146, 1921; Phys. Ztschr. 1922, p. 305.
- A. v. Weinberg.* Ztschr. f. anorg. Chem. 1923, p. 525.
- M. C. Neuburger.* Ztschr. f. phys. Chem. 99, p. 161, 168, 321, 454, 1921; Phys. Ztschr. 1922, p. 133, 145, 305; Annal. d. Phys. (4) 68, p. 574, 1922.
- F. P. Valeras.* Phys. Ztschr. 1922, p. 304.
- C. D. Ellis.* Ztschr. f. Phys. 10, p. 303, 1922; Proc. R. Soc. 99, p. 261, 1921; 101, p. 1, 1922.
- A. Smekal.* Wien. Ber. 129, p. 455, 1921; 130, p. 149, 1921; Ztschr. f. El.-Chem. 26, p. 277, 1922; Ztschr. f. Phys. 10, p. 275, 1922.
- W. Rosseland.* Ztschr. f. Phys. 14, p. 173, 1923.
- E. Gehrcke.* Verh. d. D. Phys. Ges. 21, p. 779, 1919; Sitzber. Heidelb. Akad. 1920, № 4; Phys. Ztschr. 1914, p. 198.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Учение о линейных спектрах.

§ 1. **Сериальные формулы.** В т. II (глава о дисперсии) был посвящен особый параграф вопросу о закономерностях в спектрах. Кроме того, мы в этой книге, глава III, § 2, II, должны были вкратце напомнить о формуле Бальмера и сообщить некоторые подробности о спектрах водорода и гелия, без которых нельзя было обойтись при изложении теории Бора. Теперь нам необходимо подробнее познакомиться с сериальными формулами, с принятыми ныне обозначениями и с целым рядом свойств спектральных серий.

Сериальная формула дает частоту колебаний или же волновое число (число волн на длине одного сантиметра) для всех линий той спектральной серии, к которой она относится. Мы до сих пор обозначали частоту колебаний через ν , а волновое число через $n = \nu : c$, где c скорость света. Нам нужны были обе величины, так как частота ν входила в выражение кванты $h\nu$. В этой главе нам о квантах говорить не придется, и мы можем не вводить частоты колебаний в наши формулы. В этой главе изменим наши обозначения, так как буква n , как и в предыдущей главе, будет означать главное квантовое число. Sommerfeld не отличает друг от друга частоту колебаний и волновое число, обозначая то и другое через ν ; Paschen (1922) вводит только волновое число, которое он обозначает буквой ν . Мы последуем этому примеру, т.-е.

волновое число обозначим через ν (1)

Мы видели, что в сериальной формуле волновое число ν дается в виде разности двух термов вида

$$\nu = R [F_1(n) - F_2(m)], \dots \dots \dots (2)$$

где R , постоянная Ридберга, равна, см. (8, с) главы III,

$$R = R = 109737,11 \dots \dots \dots (2, a)$$

Функции F_1 и F_2 почти всегда одинаковы. Для H и He численные значения несколько иные, см. там же (5, а) и (8, а); мы увидим, что бывают

случай, когда вместо R следует писать $4R$ или $9R$. Величины m и n в (2) суть целые числа, при чем обычно

$$m = n + 1, n + 2, n + 3 \text{ и т. д. (2, b)}$$

Бывают, однако, как мы увидим, и такие случаи, когда

$$m = n, (2, c)$$

при чем F_1 и F_2 две неодинаковые функции. В главе III, формула (11), мы привели общий вид термина в той форме, которую предложил Ritz. Вводя другие обозначения, мы теперь напишем терм в таком виде

$$(m, a) = \frac{R}{[m + a + \alpha(m, a)]^2} (3)$$

Этот вид вообще приложим к спектральным сериям элементов, в атомах которых вращаются более одного электрона вокруг ядра. Весь терм (m, a) входит в числитель дроби (3). Величины a и α постоянные, т.е. одинаковые для всех линий данной серии; они, вообще, различные в двух терминах, из которых состоит сериальная формула (2), но могут быть и одинаковы. Если имеет место равенство $m = n$, см. (2, c), то a и α должны быть неодинаковы в двух терминах, и тогда в этой неодинаковости и заключается разница между функциями F_1 и F_2 в (2). Если же a и α одинаковы в обоих терминах, то m и n , понятно, должны быть различны. Символически следовало бы писать терм в виде

$$(m, a, \alpha),$$

но принято писать (m, a) , считая здесь букву a как бы за представителя двух величин a и α . Формулой вида (3) далеко не всегда можно выразить термы всех линий спектральной серии. В главе III мы привели обобщенную формулу (11, a) Sommerfeld'a. Ее прилагал особенно E. Fues (1920) для вычисления термов, но большой пользы от этого не получается, как утверждает Paschen.

Из двух термов, входящих в выражение сериальной формулы, первый остается неизменным для всех линий данной серии, т.е. число n для них одинаковое. Этот терм называется постоянным или предельным, так как им определяется волновое число предела серии, т.е. границы хвоста (глава III, § 2, II), у которой $m = \infty$ и второй терм делается равным нулю. Этот второй терм называется переменным или текущим; в нем m имеет значения последовательных целых чисел, см. (2, b) и (2, c), определяющих волновые числа последовательного ряда линий данной серии; число m можно также назвать переменным. Дальнейшее должно, прежде всего, относиться к сериям одиночных линий; о дублетах и триплетах мы скажем ниже.

Далеко не все элементы дают спектры, в которых оказалось возможным открыть серии. Те спектры, которые удалось расшифровать, т.е. найти в них серии спектральных линий, содержат несколько серий, совокупность которых мы назовем системой серий. Такая система может состоять

из трех, четырех и большего числа серий, из которых первые пять получили общепринятые названия:

- | | | | |
|------|---|---|-----------|
| I. | Вторая побочная серия (II п. с.), еще называемая резкой | } | . . . (4) |
| II. | Главная серия (гл. с.) | | |
| III. | Первая побочная серия (I п. с.), еще называемая диффузной | | |
| IV. | Серия Бергмана (с. Б.) | | |
| V. | Третья побочная или ультра-бергмановская серия | | |

Иногда мы их будем располагать в другом порядке. В каждой из соответствующих сериальных формул мы имеем дело с четырьмя численными величинами.

1. Постоянное число n в первом (постоянном) терме.
2. Постоянное число a (и α) первого терма.
3. Наименьшее значение переменного числа m во втором (переменном) терме.
4. Постоянное число a (и α) второго терма.

Серии V и VI (см. ниже) редко и лишь частично наблюдались; но с ними приходится считаться при объяснении некоторых комбинационных линий (см. гл. III, § 2, II, а также здесь, ниже). Так как число a (и α) имеет определенное численное значение как в первом, так и во втором терме каждой сериальной формулы, то может показаться, что в формулах пяти серий (4) должны встретиться десять различных значений числа a . В действительности их, однако, только пять, и являются они характеристикой вторых термов сериальных формул. В пяти сериях (4) постоянные a и α имеют пять различных значений, так что даже вся сериальная формула иногда, для краткости, обозначается символом второго (переменного) терма (m, a) , где a заменено соответствующей буквой. К сожалению, буквенные обозначения только для первых трех серий общеприняты, для остальных обозначения у различных авторов неодинаковы (добавляем еще шестую серию):

	II п. с.	Гл. с.	I п. с.	с. Б.	III п. с.	IV п. с.	}	. . . (5)
Д. С. Рождественский.	s	p	d	Δ	Δ'	Δ''		
Paschen	s	p	d	f	f'	$—$		
Sommerfeld	s	p	d	f	g	h		
Fowler	σ	π	δ	φ	$—$	$—$		

Буква f (fundamental series) весьма распространена в английских и американских сочинениях. Постоянной a редко приходится пользоваться, кроме, конечно, при вычислении термов на основании эмпирических данных о волновых числах предполагаемой серии спектральных линий. Paschen пользуется следующими обозначениями (повторяем буквы, заменяющие a):

	II п. с.	Гл. с.	I п. с.	с. Б.	III п. с.	}	. . . (5, a)
a и α . . .	s, σ	p, π	d, δ	f, φ	f', φ'		

Мы будем пользоваться обозначениями Зоммерфельда; при этом вторые члены первых четырех сериальных формул получают следующие символические обозначения:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{II п. с.} & \text{Гл. с.} \\ (m,s) & (m,p) \end{array} \right\} \left. \begin{array}{ll} \text{I п. с.} & \text{с. Б.} \\ (m,d) & (m,f) \end{array} \right\} \dots \dots \dots (5, b)$$

В первом, постоянном терме мы имеем постоянное число n вместо переменного m . Что же касается величины a общей формулы (3), то оказывается, что она в первых термах наших сериальных формул принимает те же самые значения, которые встречаются во вторых термах, т.-е. значения s, p, d, f, g, h . Окончательно сериальные формулы имеют следующий вид:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Главная серия} \dots (1,s) - (m,p) \dots m = 2, 3, 4 \\ \text{I побочн. серия} \dots (2,p) - (m,d) \dots m = 3, 4, 5 \\ \text{II побочн. серия} \dots (2,p) - (m,s) \dots m = 2, 3, 4 \\ \text{Серия Бергмана} \dots (3,d) - (m,f) \dots m = 4, 5, 6 \\ \text{III побочн. серия} \dots (4,f) - (m,g) \dots m = 5, 6, 7 \\ \text{IV побочн. серия} \dots (5,g) - (m,h) \dots m = 6, 7, 8 \end{array} \right\} \dots \dots (6)$$

В английских и американских сочинениях серия Бергмана называется фундаментальной. До 3-го издания А. & S. Зоммерфельд вместо f, g, h пользовался обозначениями b, x, y ; серии, идущие после серии Бергмана, Зоммерфельд называет сверх-бергмановскими.

Прежде чем приводить те закономерности, которые выражены этими формулами, скажем несколько слов о численных значениях величин s, p, d и f , которые постоянны для данного элемента, но неодинаковы для различных элементов. Оказывается, что для всех элементов эти величины быстро убывают в написанном порядке, так что s имеет наибольшее, f — наименьшее численное значение. В виде примера приведем числа для искрового (см. ниже) спектра магния (Sommerfeld, A. & S., 3-е изд., стр. 462): $s = 0,93, p = 0,31, d = -0,045, f = 0,0006$. Чем меньше величина a в выражении (3) терма, тем менее этот терм отличается от водородного терма $R : m^2$. Отсюда следует, что из первых четырех серия Бергмана наиболее близка к водородным сериям. Еще ближе к водородной серии V и VI в (6). В связи с этим находится важный вопрос о выборе чисел n и m в термах сериальных формул, содержащих величину s (главная и II побочная серии). Мы пишем в главной серии терм $(1,s)$, во второй побочной (m,s) , где m целое число. Но число s нередко превышает 0,5; напр., для Li 0,59, для Na 0,65, для K 0,83, для Rb 0,91, для Cs 0,95. Это заставило многих ученых прибавлять 0,5 к числам m и n в термах (m,s) и (n,s) , т.-е. писать сериальные формулы гл. серии и II поб. серии в виде

$$\left. \begin{array}{l} \text{Гл. с.} \dots (1,5s) - (mp) \dots m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{II п. с.} \dots (2,p) - \left(m + \frac{1}{2}, s\right) \dots m + \frac{1}{2} = 2,5 - 3,5 - 4,5 \dots \end{array} \right\} \dots (6, a)$$

Следуя примеру Зоммерфельда, мы сохраним обозначения (6). Мы пользуемся буквами s, p, d, f ; ниже мы познакомимся с такими случаями

когда приходится вводить некоторое разнообразие обозначений, пользуясь цифровыми приставками p_1, p_2, p_3, d_1 и т. д., а также заменять малые буквы большими S, P, D и т. д.

Теперь перейдем к тем закономерностям, которые выражены формулами (6). Они были открыты эмпирически и служили руководящей нитью при установлении сериальных формул. Некоторые из них уже были приведены в т. II. Прежде всего (6) показывает, какие вообще термы существуют в системе спектральных серий данного элемента. Ясно, что все эти термы исчерпываются следующей табличкой (пишем упрощенно):

$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$6s \dots$	} (7)
	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p \dots$		
		$3d$	$4d$	$5d$	$6d \dots$		
			$4f$	$5f$	$6f \dots$		
				$5g$	$6g \dots$		
					$6h \dots$		

Мы ниже увидим истинную причину именно такого сочетания чисел и букв, при котором первое число для s -термов есть 1, для p -термов — 2, для d -термов — 3 и т. д. Формулы (6) выражают следующие закономерности:

I. Две побочные серии имеют один и тот же предел ($2p$), ибо постоянный терм у них один и тот же.

II. Этот предельный терм ($2p$) двух побочных серий равен второму терму головной (первой) линии главной серии. Или иначе: волновое число ($1s$) — ($2p$) первой линии главной серии равно разности предельного терма ($1s$) главной серии и предельного терма двух побочных серий (закон Schuster'a и Rydberg'a).

III. Вполне аналогичные законы связывают первую побочную серию (головная линия $2p$ — $3d$) с серией Бергмана (предельный терм $3d$) и, более или менее предположительно, серию Бергмана с третьей побочной, третью побочную с четвертой и т. д.

До сих пор мы рассматривали существование серий спектральных линий, общий вид сериальных формул, из которых каждая дает волновые числа всех линий одной серии, а также закономерности, связывающие эти формулы между собой, как факты, установленные эмпирически и независимо от каких-либо теорий. Перейдем к важному вопросу о связи между этими фактами и теми представлениями об электронных орбитах, к которым нас привело учение Бора о строении атома.

В § 1 главы IV мы видели, что электронные орбиты могут быть размещены в ряде последовательных слоев K, L, M, N, O, P, Q , соответствующих периодам менделеевской системы элементов. Число орбит в каждом слое, после его достройки, равно числу элементов в соответствующем периоде. Главное квантовое число n одинаково для всех орбит данного слоя; оно равно номеру слоя или периода, см. (3, а) гл. IV. Орбиты каждого слоя разделяются на подгруппы, число которых

опять-таки равно числу n этого слоя. Все орбиты данной подгруппы имеют одно и то же азимутальное квантовое число k , следовательно, один и тот же символ n_k , см. (3, а) гл. IV. Число орбит в одной подгруппе может доходить до восьми. Обзор всех орбит различных элементов, т.-е. распределения их по слоям и подгруппам, показано, отчасти гадательно, в таблице на стр. 97. Итак, орбита определяется квантовыми числами n и k , т.-е. символом n_k . Это с одной стороны. Но, с другой стороны, мы, исходя из теории Бора, должны допустить, что каждый терм соответствует одной или нескольким орбитам и как бы является их символом; обзор всех возможных термов дан в (7). Общий вид терма мы изобразили, см. (3), символом (m, a) ; назовем m «числом», a «буквой»; число может быть $m = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, буква может быть s, p, d, f, g, h , см. (7). Теперь спрашивается: какая же связь между двумя символами

$$n_k \text{ и } (m, a),$$

если они относятся к одним и тем же орбитам? Ответ простой:

- | | | |
|--|---|-----------|
| I. Число m в терме равно главному квантовому числу n ; | } | . . . (8) |
| II. Буква в терме, в порядке s, p, d, f, g, h , соответствует азимутальным числам k в порядке $k = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ | | |

Выразим эти два положения подробнее:

Слой:	K	L	M	N	O	P	Q	}	. . . (8, a)
Число m в терме	1	2	3	4	5	6	7		
Главн. квант. число n	1	2	3	4	5	6	7		
Буква в терме	s	p	d	f	g	h			
Азим. квант. число k	1	2	3	4	5	6		} (8, b)

Теперь легко составить обзор соответствующих друг другу символов (m, a) и n_k

Слой:	K	L	M	N	}				 (9)											
$k = 1$	$1s$	1_1	$2s$	2_1											$3s$	3_1	$4s$	4_1	$5s$	5_1	$a = s$
$k = 2$			$2p$	2_2											$3p$	3_2	$4p$	4_2	$5p$	5_2	$a = p$
$k = 3$															$3d$	3_3	$4d$	4_3	$5d$	5_3	$a = d$
$k = 4$																	$4f$	4_4	$5f$	5_4	$a = f$
$k = 5$																			$5g$	5_5	$a = g$
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$																
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$																

Вертикальные столбцы соответствуют слоям. После формулы (7) мы обещали выяснить, почему s -термы начинаются с числа 1, p -термы с числа 2, d -термы с числа 3 и т. д. Теперь это понятно: главное квантовое число n не может быть меньше азимутального k , см. (43) главы III ($n = k + i_2$), а потому

при	s	p	d	f	g	}				 (9, a)				
азимут. кв. число	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$										
Наименьшее n	1	2	3	4	5										
Наименьшее число m															
в терме	1	2	3	4	5										
Первые термы	$1s$	$2p$	$3d$	$4f$	$5g$										

При данном k числа n и m могут иметь только значения k , $k+1$, $k+2$, $k+3$ и т. д. Отметим еще одну особенность сериальных формул (6), значение которой теперь легко выяснить. Она заключается в том, что из букв ряда s , p , d , f , g , h мы в двух термах каждой из сериальных формул всегда видим две буквы соседние: s и p , p и d , p и s , d и f и т. д. В этом ясно выражается принцип отбора, согласно которому при падении электрона (лучеиспускание) азимутальное квантовое число k может меняться только на $+1$ или -1 ; остальное ясно из (9, а). При наличии внешнего или внутреннего поля возможно, что численное значение k не меняется. В этом случае оба терма, определяющие волновое число возникающей спектральной линии, будут содержать одну и ту же букву.

§ 2. Дублеты и триплеты. Комбинационные линии и серии. В предыдущем параграфе мы предполагали, что серии состоят из одиночных линий, волновые числа которых получаются, когда мы во втором терме соответствующей сериальной формулы подставим вместо числа m те последовательные целые числа, которые указаны в (6). Однако, давно было открыто, что серии могут состоять также из дублетов и триплетов, т.-е. каждая линия может быть заменена совокупностью двух или трех линий. Типичный пример такого дублета представляет известная желтая линия D , состоящая из двух линий D_1 и D_2 , разность длин которых приблизительно равно 6 \AA . Относительно таких дублетных и триплетных серий эмпирически открыт ряд закономерностей или правил, из которых некоторые уже были приведены в т. II. Прежде всего отметим, что те и другие бывают двух родов а именно:

Серии первого рода. Разность $\Delta\nu$ двух волновых чисел линий дублета одна и та же для всех дублетов данной серии. Две разности $\Delta_1\nu$ и $\Delta_2\nu$ трех волновых чисел линий триплета одни и те же для всех триплетов данной серии. В переносном смысле слова можно сказать, что во всех дублетах «расстояние» двух линий одно и то же; во всех триплетах два «расстояния», напр. первой линии от второй и второй от третьей (вообще не равные между собой), одинаковы во всех триплетах. Мы здесь имеем дело как бы с двумя или тремя одинаковыми сериями, которые несколько сдвинуты друг относительно друга. Если чертить спектр на шкале волновых чисел, то сказанное было бы и буквально верно. В этом случае серии имеют два или три предела, с теми же разностями волновых чисел.

Серии второго рода. Разности волновых чисел, как в дублетах ($\Delta\nu$), так и в триплетах ($\Delta_1\nu$ и $\Delta_2\nu$) постепенно уменьшаются по направлению увеличивающихся волновых чисел. Вся серия имеет один предел. Затем мы имеем следующие правила:

I. Когда главная серия состоит из дублетов или триплетов, то она всегда второго рода (один предел).

II. Две побочные серии всегда первого рода (и) одинаковой кратности (дублеты или триплеты).

III. Разности волновых чисел ($\Delta\nu$ или $\Delta_1\nu$ и $\Delta_2\nu$) в обеих побочных сериях одинаковы; два или три предела одной совпадают с пределами другой.

IV. Распределение относительных яркостей спектральных линий во всех дублетах или триплетях данной серии одинаково.

Серия дублетов состоит из двух, а серия триплетов — из трех серий, которые можно назвать подсериями; каждая из них должна иметь свою сериальную формулу. При этом отличают подсерии приставкой чисел к буквам, напр., p_1 и p_2 для дублета, p_1 , p_2 и p_3 для триплетя; общим знаком для такой буквы мы берем p_i , где для дублета $i = 1, 2$, для триплетя $i = 1, 2, 3$. Подобное относится и к буквам d и f .

V. Терм, содержащий букву s , всегда одиночный (s_i не существует).

Когда в одной сериальной формуле встречаются две двойные или тройные буквы, то мы в общих знаках будем пользоваться приставками i и j , напр., p_i и d_j . Общие формулы серий дублетов и триплетов принимают такой вид:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Гл. серия} \dots\dots (1s) - (mp_i) \quad i = 1, 2 \quad (\text{дубл.}) \\ \text{I побочн. сер.} \dots\dots (2p_i) - (md_j) \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{трипл.}) \\ \text{II побочн. сер.} \dots\dots (2p_i) - (ms) \\ \text{Серия Бергмана} \dots\dots (3d_i) - (mf_j) \end{array} \right\} \dots\dots (10)$$

Серии очевидно первого рода, когда первый терм двойной или тройной; серии второго рода имеют второй терм двойной или тройной. Усложнение получается, когда оба термина двойные или тройные, как это возможно, напр., в I поб. серии. В формулах (10) ясно выражены первые три из вышеприведенных правил. Сокращенно можно отдельные линии дублетов и триплетов представлять легко понятными символами вида sp_1 , sp_2 и т. д.

Волновые числа дублета главной серии определяются формулами вида

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 = (1, s) - (m, p_1) \quad sp_1 \\ \nu_2 = (1, s) - (m, p_2) \quad sp_2 \\ \quad (m, p_1) < (m, p_2) \quad \nu_2 < \nu_1 \end{array} \right\} \text{при чем } \left. \begin{array}{l} | \\ | \\ sp_2 < sp_1 \end{array} \right\} \dots\dots (10, a)$$

Постоянная во всех дублетах разность $\nu_1 - \nu_2 = (mp_2) - (mp_1)$. Вертикальные черты здесь и ниже обозначают относительные яркости линий.

VI. В дублетах главной серии более ярка та линия, у которой волновое число больше (длина волны меньше). Пример: линии D_1 и D_2 патрия; D_2 в два раза ярче D_1 .

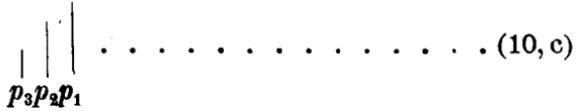
Волновые числа дублета II поб. серии изображаются формулами вида

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 = (2, p_1) - (m, s) \quad p_1 s \\ \nu_2 = (2, p_2) - (m, s) \quad p_2 s \\ \quad (2, p_1) < (2, p_2) \quad \nu_2 > \nu_1 \end{array} \right\} \text{при чем } \left. \begin{array}{l} | \\ | \\ p_1 s < p_2 s \end{array} \right\} \dots\dots (10, b)$$

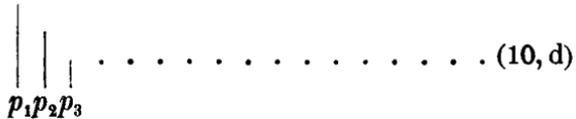
Постоянная во всех дублетах разность $\nu_2 - \nu_1 = (2p_2) - (2p_1)$.

VII. В дублетах II поб. серии более ярка та линия, у которой волновое число меньше.

VIII. В триплетах главной серии $\nu_i = (1, s) - (m, p_i)$, $i = 1, 2, 3$, наиболее яркая линия $i = 1$ находится со стороны малых длин волн.



IX. В триплетах II поб. серии $\nu_i = (2p_i) - (ms)$, $i = 1, 2, 3$, наиболее яркая линия $i = 1$ находится со стороны больших длин волн.



Объединяя последние четыре правила, мы можем сказать, что распределения яркостей в дублетах и триплетах главной серии противоположны распределению во II поб. серии.

X. Постоянные разности волновых чисел в дублетах $(2p_2 - 2p_1)$ и в триплетах $(2p_2 - 2p_1)$ и $2p_3 - 2p_2$ второй поб. серии равны разностям волновых чисел головной линии $(m = 2)$, см. (10, a) и VIII, главной серии.

XI. Дублет I побочной серии состоит из трех линий (сложный дублет). Общее выражение волнового числа можно написать в виде, см. (10),

$$\nu_{i,j} = (2p_i) - (md_j); \quad i = 1, 2; \quad j = 1, 2.$$

Три линии имеют волновые числа

$$\left. \begin{aligned} \nu_{1,1} &= (2p_1) - (md_1) \\ \nu_{1,2} &= (2p_1) - (md_2) \end{aligned} \right\} \nu_{2,2} = (2p_2) - (md_2) \quad \dots \dots \dots (11)$$

Из них наиболее яркая $\nu_{1,1}$ расположена между двумя другими.

XII. Триплет I побочной серии состоит из шести линий (сложный триплет); волновые числа которых следующие

$$\left. \begin{aligned} \nu_{1,1} &= (2p_1) - (md_1) \\ \nu_{1,2} &= (2p_1) - (md_2) \\ \nu_{1,3} &= (2p_1) - (md_3) \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \nu_{2,2} &= (2p_2) - (md_2) \\ \nu_{2,3} &= (2p_2) - (md_3) \end{aligned} \right\} \nu_{3,3} = (2p_3) - (md_3) \quad \dots \dots \dots (11, a)$$

В (11) и (11, a) мы имеем в горизонтальных строках различные p_i ; в вертикальных — различные d_j . Не касаемся вопроса о взаимном расположении и относительной яркости этих линий. В § 4 мы возвратимся к вопросу о сложных дублетах и триплетах.

Мы рассмотрели одну систему серий, формулы которых даны в (6); мы можем ее назвать основной. Кроме этой основной системы серий, существуют в спектрах многих элементов еще другие системы серий, при чем в каждой из этих систем также отмечают серии главную, первую

побочную, вторую побочную и т. д. Ritz считал линии этих серий за линии комбинационные, см. ниже.

Приводим сериальные формулы различных, возможных систем серий; при этом нам придется несколько изменить обозначения, которые встречались в формулах (6) основной системы серий.

1. Главные серии. Общая сериальная формула:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = (m,s) - (n,p) \dots m = 1,2,3 \dots \\ n = 2,3,4 \dots \\ \text{Основная система} \dots \nu = (1,s) - (n,p) \dots n = 2,3,4 \dots \\ \text{Остальные системы} \dots \nu = (2,s) - (n,p) \dots n = 3,4,5 \dots \\ \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \nu = (3,s) - (n,p) \dots n = 4,5,6 \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

и т. д.

2. Вторые побочные серии. Общая сериальная формула:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = (n,p) - (m,s) \dots n = 2,3,4 \dots \\ m = 2,3,4 \dots \\ \text{Основная система} \dots \nu = (2,p) - (m,s) \dots m = 2,3,4 \dots \\ \text{Остальные системы} \dots \nu = (3,p) - (m,s) \dots m = 3,4,5 \dots \\ \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \nu = (4,p) - (m,s) \dots m = 4,5,6 \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (12, a)$$

и т. д.

Любопытно, что все главные и все вторые побочные серии могут быть представлены одной сериальной формулой

$$\nu = \pm \left\{ (np) - (ms) \right\} \left. \begin{array}{l} n = 2,3,4 \dots \\ m = 1,2,3 \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (12, b)$$

Линия одной из главных серий $m < n$.

Линия одной из II побочн. серий $m \geq n$.

3. Первые побочные серии. Общая сериальная формула:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = (n,p) - (m,d) \dots n = 2,3,4 \dots \\ m = 3,4,5 \dots \\ \text{Основная система} \dots \nu = (2,p) - (m,d) \dots m = 3,4,5 \dots \\ \text{Остальные системы} \dots \nu = (3,p) - (m,d) \dots m = 4,5,6 \dots \\ \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \nu = (4,p) - (m,d) \dots m = 5,6,7 \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (12, c)$$

и т. д.

4. Серии Бергмана. Общая сериальная формула:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = (n,d) - (m,f) \dots n = 3,4,5 \dots \\ m = 4,5,6 \dots \\ \text{Основная система} \dots \nu = (3,d) - (m,f) \dots m = 4,5,6 \dots \\ \text{Остальные системы} \dots \nu = (4,d) - (m,f) \dots m = 5,6,7 \dots \\ \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \phantom{\text{Остальные системы} \dots} \nu = (5,d) - (m,f) \dots m = 6,7,8 \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (12, d)$$

и т. д.

Во всех случаях, изображенных формулами (12), (12, a), (12, c) и (12, d), наиболее яркие линии соответствуют основной системе серий; в остальных системах линии делаются, в написанном порядке, последовательно все слабее.

В главе III, § 2 II был упомянут принцип комбинации, открытый Ritz'ом. В самом общем виде этот принцип утверждает, что всякая комбинация двух термов, встречающихся в сериальных

формулах данного элемента, дает волновое число возможной линии спектра этого элемента. Символы всех встречающихся термов показаны в (7); общий вид такого символа (m, a) . Если два произвольных терма обзора (7) представить символами (m, a) и (m', a') , где m и m' два целых числа, a и a' две буквы из ряда s, p, d, g, f, h , то по принципу Риза

$$\pm \nu = (m, a) - (m', a') \dots \dots \dots (13)$$

должно было бы давать волновое число возможной спектральной линии. Однако, рамки приложимости этого принципа следует значительно сузить. Прежде всего такое сужение диктуется принципом отбора, который говорит, что при нормальных условиях, т.е. при отсутствии, напр., электрического поля, азимутальное квантовое число (k в символе n_k) может меняться только на $+1$ или -1 при таком переходе атома из одного возможного состояния в другое, которое сопровождается лучеиспусканием. Мы видели, что это сводится к тому, что буквы a и a' должны быть соседними в ряде букв s, p, d, f, g, h . В сильном электрическом поле могут появляться линии, волновые числа которых выражаются двумя термами, содержащими одинаковые или не-соседние буквы. Если считать, что термы (7) установлены основной системой серий (6), то ясно, что все остальные системы серий (12), (12, a), (12, c) и (12, d) можно рассматривать как «комбинационные» серии, состоящие из комбинационных линий. Но кроме линий, приведенных в только-что указанных формулах и строго следующих принципу отбора, встречаются и другие линии, не подчиняющиеся этому принципу; их появление обусловлено каким-либо воздействием на атом, напр., со стороны электрического поля.

Перейдем к рассмотрению комбинационных линий в тех случаях, когда существуют серии дублетов и триплетов. Здесь мы имеем следующие основные правила:

XIII. Не существуют комбинации между термами дублетов и термами одиночных линий или триплетов.

XIV. Существуют комбинации между термами одиночных линий и термами триплетов. Изображая эти комбинации символически, как сочетание двух «букв», принято буквы одиночной серии писать большими S, P, D и т. д., а буквы триплетов через p_i, d_i и т. д. (напоминаем, что s_i не встречается). Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 585) приводит такие

$$\begin{array}{l} \text{дозволенные комбинации: } Sp_2, Pd_2, Pd_3, p_1D, p_2D. \\ \text{недозволенные комбинации: } Sp_1, Sp_3, Pd_1, p_3D. \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{дозволенные комбинации: } Sp_2, Pd_2, Pd_3, p_1D, p_2D. \\ \text{недозволенные комбинации: } Sp_1, Sp_3, Pd_1, p_3D. \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (13, a)$$

Не входим в дальнейшие детали, подробное изложение которых можно найти в книге Зоммерфельда (A. & S., 4-е изд., гл. VII и VIII, 1924).

§ 3. О спектральных сериях (продолжение). В этом параграфе мы намереваемся рассмотреть ряд вопросов, относящихся к учению о спектрах, отчасти мало между собою связанных.

I. Спектры дуговой и искровой. Для каждого элемента следует отличать два существенно различных спектра: дуговой и искровой.

Относительно условий их возникновения можно сказать, что первый получается при сравнительно меньшем внешнем воздействии на атом, а второй — когда это воздействие достигает высокой степени напряжения. Практически дуговой спектр получается в вольтовой дуге, в разрядной трубке (например, в капиллярной части гейслеровой трубки) и в пламенах; искровой в сильной разрядной искре. Резкой границы провести нельзя; нередко к одному из этих двух спектров примешиваются отдельные линии другого. Никогда не наблюдаются линии, волновые числа которых выражались бы разностью термов, принадлежащих один дуговому, другой — искровому спектру. Таким образом, принцип комбинации Рунда здесь оказывается неприменимым.

По мнению Бора, ныне общепринятому, дуговой спектр получается от нейтрального атома, искровой — от атома ионизированного. В первом случае внешний, валентный электрон был переброшен из своей нормальной орбиты в одну из более удаленных от ядра, и при обратном движении вызывает испускание лучей, соответствующих линиям дугового спектра. При этом ядро атома и окружающие его остальные электроны должны на внешний электрон производить действие, приближающееся к действию одного заряда $+e$ в центре атома, так что получается нечто, напоминающее атом водорода. В числителе термов стоит постоянная Ридберга R . Можно ожидать некоторого сходства между дуговым спектром элементов, особенно щелочных металлов (один внешний валентный электрон), и спектром водорода. Во втором случае один из электронов выброшен из атома, а другой электрон поднят на одну из его внешних, возможных орбит, при падении с которой он вызывает линии искрового спектра. Этот электрон находится под влиянием, которое, в грубом приближении, равно влиянию заряда $+2e$ в центре атома. Атом напоминает в этом случае атом ионизированного гелия He^+ . В числителе термов приходится писать $4R$ вместо R . Мы можем ожидать некоторого сходства между искровым спектром элементов, особенно щелочно-земельных металлов (два валентных электрона) и спектром ионизированного гелия He^+ .

В 1919 г. W. Kossel и A. Sommerfeld высказали интересный закон смещения (Verschiebungssatz), который, в самом общем виде, гласит:

Искровой спектр всякого элемента, по своему характеру, одинаков с дуговым спектром предыдущего, в периодической системе, элемента, т. е. элемента, порядковое число которого на единицу меньше; ясно, что эти два элемента расположены в одной горизонтальной строке (кроме щелочных металлов) и принадлежат соседним группам, при чем первую и последнюю (нулевая, благородные газы) следует также считать за соседние. Легко понять, на чем этот закон основан. Если не происходит как раз внутренней «дстройки» атома, и рядом стоящие элементы принадлежат одной и той же группе, то два соседних элемента отличаются друг от друга, во-первых, тем, что у последующего (второго) число электронов во внешнем слое на единицу больше, чем у предыдущего (первого), и, во-вторых, тем, что их ядра несколько отличаются друг от друга составом и строением. Заряд ядра у второго на $+e$ больше, чем у первого, а потому

и орбиты электронов у второго расположены несколько ближе к ядру, чем у первого. Если ионизировать атом второго элемента, т.-е. отнять у него один электрон, то он делается весьма похожим на атом первого, нейтрального атома. Если вспомнить, что дуговой спектр принадлежит нейтральному, а искровой — ионизированному атому, то закон смещения делается вполне понятным, и то же самое относится к невозможности существования комбинационных линий из термов того и другого спектра.

Хотя вопрос о зависимости характера спектра от положения элемента в периодической системе будет рассмотрен ниже, мы теперь уже отметим, что дуговые спектры элементов группы *Ia*, щелочные металлы, состоят из дублетов; группы *IIa*, щелочно-земельные металлы — из триплетов, а благородных газов из весьма большого числа линий, которые только для неона удалось вполне распределить по сериям, при чем, как показал Paschen (1919, 1920), спектр неона состоит из 10 главных серий, 12 первых побочных и 10 вторых побочных. Обзор всех этих серий занимает в книге F. Paschen и R. Götze 22 страницы. Приводим некоторые из тех примеров, подтверждающих закон смещения, на которые указывают Kossel и Sommerfeld. Щелочные металлы дают, как сказано, дуговой спектр, в котором имеем серии дублетов; атомы этих элементов имеют один валентный электрон во внешнем слое (см. таблицу стр. 97). Если в искровом разряде этот электрон выбрасывается за пределы атома, то наружным оказывается слой вполне заполненный, при чем атом Na (11) делается подобным атому Ne (10), атом K (19) — атому Ar (18), атом Rb (37) — атому Kr и атом Cs (55) атому X (54). Eder и Valenta еще в 1894 г. нашли, что Na и K дают при очень сильном искровом разряде спектр, состоящий из огромного числа линий, расположенных, главным образом, в ультрафиолетовой части; Goldstein (1907) исследовал видимую часть этого спектра, а Schillinger (1909) подтвердил наблюдения Eder'a и Valenta. Затем P. Zeeman и H. W. J. Dik (1923) сравнили искровой спектр K со спектром аргона, H. Reinhamer (1923) искровой спектр Rb со спектром Kr, L. A. Sommer (1924) спектр Cs со спектром X. Нет сомнения, что, действительно, искровой спектр щелочных металлов, по характеру, подобен дуговому благородных газов.

Спектр щелочно-земельных металлов состоит из серий одиночных линий, дублетов и триплетов, при чем, как мы видели, между дублетами и другими линиями не происходят комбинации. Оказалось, что дублеты усиливаются в искровом разряде. Kossel и Sommerfeld указывают, что термы дублетов, как показал Lorensen (1913), имеют числитель, равный $4R$ (для Mg, Ca, Sr, Ba); отсюда они заключают, что дублеты щелочно-земельных металлов принадлежат искровому спектру и представляют аналог дуговому спектру щелочных металлов. Наконец, Kossel и Sommerfeld находят, что искровой спектр земель Al (13) и Sc (21) содержит триплеты, аналогичные триплетам дугового спектра Mg (12) и Ca (20).

II. Водородоподобные части спектров. Серийные формулы (6) элементов состоят из термов вида (3), которые отличаются от термов $R : m^2$ серийных формул H и He⁺ тем, что к числу m прибавляются добавочные члены, которые мы характеризовали первыми из них: s, p, d, f, g и h .

Чем больше m в термах (3), тем более они приближаются численно к величине соответствующего водородного термина $R : m^2$, так что недалеко от границы серии при очень большом m термы мало отличаются как друг от друга, так и от водородного термина. Это ясно видно из следующей таблички, где сопоставлены

$m =$	2	3	18	19	20
$H \left(\frac{R}{m^2} \right)$	27419	12186	339	304	274
Li	28551	12560	340	304	274
Na	24472	11173	329	295	266
K	21963	10286	329	297	268

термы $R : m^2$ и термы (mp), при чем для $m = 18, 19, 20$ они уже чрезвычайно близки к $R : m^2$. Эти термы можно назвать водородоподобными, подразумевая под этим, что законы движения (энергия) внешнего электрона многоэлектронного атома (напр., Li для $m = 20$) в поле ядра + все остальные электроны (для Li два) мало отличаются от известных нам законов движения водородного электрона (для $m = 20$) в поле одного только ядра.

С другой стороны, водородоподобными являются те термы, у которых добавочные константы очень малы, так что опять термы близки к $R : m^2$ даже при небольших m . Мы видели, что эти константы s, p, d, f, g, h вообще убывают быстро в написанном порядке и величины f всегда уже очень малы, g и h еще меньше. Соответственно этому термы, начиная с (mf), быстро приближаются к $R : m^2$. В виде примера приводим табличку (Д. С. Рождественского) для термов $m = 6$ Cs, при чем нужно сравнивать их с $R : 6^2 = 3047$:

(6s)	(6p ₁)	(6d ₁)	(6f)	(6g)	(6h)
3108	2656	3584	3077	3061	3051.

Водородоподобные орбиты имеют большое значение при распространении теории Бора от спектра водородного атома на спектры многоэлектронных атомов. После того, как Зоммерфельд установил два ряда квантовых чисел (главное и азимутальное) для тонкого строения водородных линий (гл. III, § 7), нужно было найти два ряда этих чисел в серийных формулах типа (3) и таким образом дать реальный смысл целым числам m и буквам s, p, d, f , как это было указано в § 1. Д. С. Рождественский (1919), решивший последнюю задачу независимо от Зоммерфельда, воспользовался понятием о водородоподобных термах в двух направлениях. В то время известны были (и не было оснований искать большего числа) только 4 серии (главная, две побочных и бергмановская) с 4 рядами термов (ms), (mp), (md), (mf), или в обозначении Бора (§ 1) n_1, n_2, n_3, n_4 , тогда как по существу дела как число термов, так и число серий должно быть безграничным, так как азимутальное квантовое число k в n_k может быть и больше, чем 4. Действительно, Рождественский нашел термы (mg) и (mh) более близкие к водородным, чем (mf) (см. выше его табличку для Cs) в инфракрасных линиях почти одинаковой, близкой к $4,0 \mu$, длины волны, которые Paschen открыл для целого ряда элементов. Эти линии Paschen обо-

значал (см. таблицы Paschen и Götze) $4f - \frac{R}{5^2}$, и значение их не было известно. В самом деле, они представляют первые линии новой серии (4f)—(mg) для $m = 5$. Многие элементы имеют еще одну инфракрасную линию, близкую к $7,4 \mu$, которую Paschen обозначил просто $\frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}$. Эта линия тоже первая линия еще новой серии (5g) — (mh), $m = 6$.

Кроме этих начальных линий серий, Рождественский мог указать на длинную серию (4f) — (mg), которую A. Fowler (1914) нашел в искровом спектре Mg. Легко было доказать, что такое значение имеет серия, которая неправильно была названа (4f) — (mf) в противоречии с принципом отбора.

Существование еще других серий (и термов) кроме 4 основных, таким образом, несомненно. Далее Paschen находил и другие серии с термами (mg) и (mh).

Для атомов с небольшим числом электронов можно считать водородоподобными уже термы (md), как показывает следующая табличка

m	He (один.)	He (дубл.)	Li	Na	$R : m^2$
3	12204	12208	12203	12274	12186
4	6863	6865	6863	6897	6855

Повидимому, водородоподобность термов с возрастанием азимутального квантового числа указывает на то, что соответствующая орбита внешнего электрона охватывает вполне все слои внутренних электронов. Внешний электрон никогда не заходит в области движения внутренних электронов, и поэтому поле, в котором он движется, мало отличается от поля, в котором движется единственный электрон атома H; действие на него отрицательных зарядов внутренних электронов ($Z - 1)e$ почти просто вычитается из действия положительного заряда Ze ядра. Разумеется, в таком случае водородоподобность наступит при меньшем k , если число внутренних электронов меньше.

Несомненно другое значение имеет водородоподобность термов с большим главным квантовым числом n и малым азимутальным квантовым числом k в символе n_k , которым (см. § 1) соответствует большое число m и одна из первых букв $a = s$ или p в символе (m, a) . Здесь несомненно орбиты очень вытянутые, но валентный электрон в своем движении временами так приближается к ядру, что заходит далеко в область движения внутренних электронов. В эти моменты движения некоторые электроны не только не противодействуют притяжению валентного электрона ядром, но, наоборот, как бы помогают ему. Отсюда возникает большая сложность движения, и легко можно себе представить, что в этих случаях поправочные члены в термах типа (3) становятся очень большими. Как указано в § 1, соответствующие термы писались $(m + \frac{1}{2}, s)$, т. е. уменьшали величину s и главную ее часть переносили в виде $\frac{1}{2}$ на m . С точки зрения квантовой теории дробное квантовое число не имеет смысла, и потому возник вопрос, нужно ли увеличить или уменьшить m на $\frac{1}{2}$, соответственно исправив величину s .

Исходя из сравнения с водородными термами и понятия о водородоподобности, Рождественский принял для главной и 2-й побочной серии щелочных элементов формулы $(2s) - (mp)$, $m \geq 2$ и $(2p) - (ms)$, $m \geq 2$; таким образом основной орбитой являлась $(2s)$, т. е. 2_1 , а не $(1s)$, как, например, у Н и Не. Как мы видели, Бор стал потом на совершенно иную точку зрения. Исходя из таблицы на стр. 97, мы видели, что для Li действительно основная орбита 2_1 , т. е. $(2s)$, но для Na она 3_1 , т. е. $(3s)$, для K — 4, т. е. $(4s)$ и т. д. На схематическом рис. 12 (гл. IV, § 2, II) для Na за нормальную орбиту принята $(3s)$, см. самую левую точку на горизонтальной линии s и пунктир, соединяющий эту точку с нижней пометкой $n = 3$. При этом понятие о водородоподобности термов при больших значениях m (или n) совершенно утрачивается. Например, в первой табличке этого параграфа термы Li правильно соответствуют водородным термам, но строку для Na нужно всю передвинуть вправо на один столбец, строку для K вправо на 2 столбца и т. д. При этом Бор вводит понятие об «эффективном» квантовом числе, которое может быть и дробным и во всяком случае меньше, иногда значительно меньше (на несколько единиц) истинного квантового числа. Все соответствие между символами (m, a) , с одной стороны, и n_k , с другой стороны, приведенное в § 1, должно было бы быть изменено и притом различно для различных элементов. Мы оставим здесь прежнее обозначение символов (m, a) , так как оно сохранилось еще во всех таблицах и работах по спектроскопии, но необходимо помнить, что m означает не истинное, а скорее эффективное квантовое число.

III. Теоретический вывод сериальных формул. Мы видели, что каждая сериальная формула, определяющая волновые числа сериальных линий, представляется в виде разности двух величин, которые мы назвали термами. Простейшая форма термы

$$\frac{R}{m^2} \dots \dots \dots (14)$$

была теоретически выведена Бором для круговых, Зоммерфельдом для эллиптических орбит одиночного электрона в атомах Н, Не⁺, Li⁺⁺ и т. д. Для комплексных атомов, содержащих более одного электрона, мы имеем форму Ридберга

$$\frac{R}{(m + \mu)^2} \dots \dots \dots (14, a)$$

и форму Ридца

$$(m, a) = \frac{R}{\left\{ m + a + a(m, a)^2 \right\}}, \dots \dots \dots (14, b)$$

которые были установлены чисто эмпирическим путем. Возможны различные пути теоретического вывода сериальных формул. Идеальным был бы путь решения такой задачи: дано ядро, содержащее положительный заряд $+Ze$, вокруг которого вращаются Z электронов с зарядами — e требуется найти устойчивые, хотя бы и подвижные орбиты этих электронов, удовлетворяющие определенным квантовым условиям. Полагая, что только внешние электроны могут переходить от одних возможных орбит к другим,

пришлось бы вычислить значения энергии, которыми обладает атом, когда эти электроны находятся на различных возможных орбитах. Разделив энергию на постоянную Планка h , мы получили бы искомые термы. Наиболее простыми представились бы случаи, когда таких странствующих электронов только один (щелочные металлы) или два (щелочно-земельные металлы).

Такую задачу решить невозможно даже в наипростейшем случае $Z = 2$ (гелий), когда вокруг ядра вращаются вообще только два электрона (задача трех тел небесной механики). Но можно пытаться найти приближенное решение задачи, вводя в нее разного рода упрощения и такие добавочные допущения, которые представляются более или менее правдоподобными. Из них прежде всего напрашивается допущение, что внешний странствующий электрон находится под влиянием центральных сил, одинаковых по всем направлениям. Это значит, что потенциальная энергия P атома есть функция только одного расстояния r электрона от центра атома, но не зависит от двух других его полярных координат. Заряд всего атома без рассматриваемого внешнего электрона равен $+e$. Потенциальную энергию P атома можно написать в виде

$$P = -e^2 f(r) \dots \dots \dots (14, c)$$

В первом, грубейшем, приближении, можно принять, что внешний электрон находится под влиянием одного заряда $+e$, находящегося в центре атома. В этом случае

$$P = -\frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (15)$$

Мы уже знаем, см., например, (25, а) главы III, что это приводит к первоначальным формулам Бора, т.е. к терму вида (14). Sommerfeld первый (A. & S., 3-е изд., стр. 721—726) вычислил термы, которые получаются, если для $f(r)$ принять функцию более сложную, чем $1 : r$ в (15). Представим себе $f(r)$ в виде функции от $1 : r$ и разложим ее мысленно в ряд по возрастающим степеням переменной $1 : r$; тогда на (15) можно смотреть как на первый член такого разложения. Sommerfeld сперва разобрал случай, когда в разложении сохранены первые два члена, что даст нам второе приближение; он принял

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2} \right) \dots \dots \dots (15, a)$$

Затем он перешел к третьему приближению, приняв

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2} - \frac{c_2}{r^3} \right) \dots \dots \dots (15, b)$$

c_1 и c_2 суть величины постоянные, т.е. не зависящие от r . В высшей степени замечательно, что формула (15, а) привела к терму вида (14, а), а формула (15, b) к терму как раз вида (14, b). Таким образом эмпирически установленные термы Ридберга и Риза получили теоретическое обоснование. Далее, Sommerfeld показал, что, при дальнейшем расширении, его теория приводит к тому общему выражению терма, которое дано в формуле (11, а) главы III. Теорию Sommerfeld'a

развивали далее J. Weinacht, van Urk (1923), E. Fues (1922), G. Wentzel (1923) и W. Thomas (1924). E. Schrödinger (1921) шел другой дорогой; он обратил внимание на то, что орбита внешнего электрона может и не лежать целиком вне остальной части атома, но глубоко проникать в ту область, в которой расположены орбиты других электронов. Большинство из приведенных работ относится к случаю щелочных металлов, в особенности натрия.

§ 4. Внутренние квантовые числа. Некоторые дальнейшие вопросы.

I. Внутренние квантовые числа. В § 2 этой главы мы познакомились с дублетами и триплетами. Ими особенно много занимался Зоммерфельд, который для их систематизации ввел понятие о внутренних квантовых числах, соответствующих многократным термам mp_i , md_i и т. д. Прежде всего он утверждает, что, когда терм mp кратный, то и термы md и mf кратные. Он это называет правилом постоянства кратностей (Permanenz der Multiplizitäten) и подробно доказывает, что это правило подтверждается не только для термов md , но и для термов mf . Особый интерес представляют, прежде всего, дублеты и триплеты первой побочной серии, которые мы называли, см. (11) и (11, а) сложными. Формула этой серии $(2p) — (md)$, а в случае кратности термов $(2p_i) — (md_j)$. Для дублета p и d имеем значения p_1, p_2, d_1, d_2 , откуда следует, что сложный дублет должен был бы состоять из четырех линий. Однако (11) показывает, что в нем только три линии, что линия

$$\nu = (2p_2) — (md_1) \dots \dots \dots (16)$$

отсутствует. В триплете мы имеем буквы p_1, p_2, p_3 и d_1, d_2, d_3 , так что сложный триплет должен был бы содержать девять линий, между тем как (12) показывает, что он состоит только из шести линий. Не существуют линии

$$\nu = (2p_2) — (md_1); (2p_3) — (md_1); (2p_3) — (md_2) \dots \dots (16, a)$$

Это отсутствие определенных комбинационных линий навело Зоммерфельда на мысль, что и в данном случае должен существовать своего рода принцип отбора, запрещающий некоторые определенные комбинации. С внешней стороны формулы (11) и (11, а) для возможных комбинаций и формулы (16) и (16, а) для запрещенных ясно показывают, что возможны комбинации, для которых

$$i \leq j \dots \dots \dots (16, b)$$

запрещены те, для которых

$$i > j \dots \dots \dots (16, c)$$

Дублеты и триплеты никогда между собой не дают комбинаций, см. § 2, XIII. Несомненно, что все сказанное о первой побочной серии относится также и к серии Бергмана $(3d) — (mf)$, см. (6), как показал Зоммерфельд, основываясь на наблюдениях F. A. Saunders'a (1920, Ba, дуговой спектр), K. W. Meissner'a (1920, Cs) и S. Popow'a (1914, Ba, искровой спектр).

Мы пока откладываем рассмотрение вопроса о происхождении кратности термов, содержащих буквы p , d и f ; мы к нему возвратимся после того, как мы ознакомимся с новыми работами, относящимися к явлению Земана (т. V). Теперь отметим только, что Д. С. Рождественский (1920) и А. Sommerfeld, независимо друг от друга, высказали гипотезу, что дублеты и триплеты вызываются внутренним магнитным полем; Ю. А. Крутков разработал этот вопрос теоретически.

Принцип отбора, с которым мы до сих пор имеем дело, относится к азимутальному квантовому числу k ; в применении к серийным формулам он говорит, что в двух термах этих формул должны стоять соседние буквы из ряда s, p, d, f, g, h . Ясно, что этот принцип не может объяснить отсутствия комбинаций (16) и (16, а), т. е. правила, выраженного формулами (16, b) и (16, с). Sommerfeld высказывает мысль, что для формулирования нового принципа отбора необходимо связать буквы p, d и т. д. с особым рода квантовыми числами, которые он называет внутренними. Мы их обозначим через k_i , где буква i , как это часто встречается в различных отделах физики (внутренняя скрытая теплота испарения ρ_i , т. III), должна напоминать о слове внутренний (*intérieur, innere*). Эти внутренние квантовые числа k_i Sommerfeld устанавливает, чисто формально, следующим образом. В дублетах

$$\left. \begin{array}{lll} \text{для } p_1 \dots k_i = 2 & d_1 \dots k_i = 3 & f_1 \dots k_i = 4 \\ \text{для } p_2 \dots k_i = 1 & d_2 \dots k_i = 2 & f_2 \dots k_i = 3 \end{array} \right\} \dots (17)$$

В триплетах

$$\left. \begin{array}{lll} \text{для } p_1 \dots k_i = 2 & d_1 \dots k_i = 3 & f_1 \dots k_i = 4 \\ \text{для } p_2 \dots k_i = 1 & d_2 \dots k_i = 2 & f_2 \dots k_i = 3 \\ \text{для } p_3 \dots k_i = 0 & d_3 \dots k_i = 1 & f_3 \dots k_i = 2 \end{array} \right\} \dots (17, a)$$

Азимут. кв. число $k = 2$

$k = 3$

$k = 4$

Для термов, содержащих s , Sommerfeld принимает:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Внутр. кв. число для } s \dots k_i = 1 \\ \text{Мы знаем, что азимут. кв. число } k = 1 \end{array} \right\} \dots (17, b)$$

Таким образом внутреннее квантовое число для s, p_1, d_1, f_1 равно азимутальному и затем убывает на единицу при возрастании числа i в символах p_i, d_i и f_i ($i = 1, 2, 3$); в дублетах и триплетах одинаковым p_i, d_i, f_i ($i = 1, 2$) соответствуют одинаковые внутренние квантовые числа k_i . Для азимутального квантового числа k принцип отбора требовал, чтобы k менялось только на $+1$ или -1 . Для внутреннего квантового числа Зоммерфельд формулирует несколько шире: в двух термах спектральной формулы какой-либо линии дублета или триплета должны стоять буквенные символы, соответствующие внутренним квантовым числам k_i и k_j , разность которых может равняться только $+1, -1$ или 0 .

$$k_j - k_i = +1, 0, -1 \dots (17, c)$$

К этому Зоммерфельд добавляет правило об относительной интенсивности линий дублета или триплета: наиболее яркой является та

линия, в двух термах которой разность внутренних квантовых чисел k_i равняется разности азимутальных квантовых чисел k ; яркость тем меньше, чем более эти две разности отличаются друг от друга. Для дублетов этот новый принцип отбора подтверждается формулами (11), (16) и (17). Для трех линий (11) мы имеем [k_i мы относим к первому, k'_i ко второму терму; символы (p_1) и т. д. обозначают внутр. кв. числа по (17) и (17, а)].

$$k'_i - k_i = (d_1) - (p_1) = 3 - 2 = +1; \quad (d_2) - (p_1) = 2 - 2 = 0; \\ (d_2) - (p_2) = +1.$$

Для линии (16) $(d_1) - (p_2) = 3 - 1 = 2$, что не дозволено, см. (17, с). Разность азимутальных квантовых чисел (между d и p), см. (17, b) последняя строка, равна $3 - 2 = +1$. Поэтому из трех линий сложного дублета (11) первая и третьи ярки, вторая более слаба.

Зоммерфельд прилагает принцип отбора и правило о яркостях также и к дублетам главной и второй побочной серий. В главной серии мы имеем дублет

$$(1, s) - (mp_1) \text{ и } (1, s) - (mp_2).$$

Изменение внутр. квант. числа $(p_1) - (s) = 2 - 1 = 1$ и $(p_2) - (s) = 1 - 1 = 0$.

Обе линии возможны; разность азимутальных квантовых чисел равна $2 - 1 = 1$, а потому первая линия ярче второй. Для желтой линии натрия первая линия есть D_2 , вторая D_1 , и действительно D_2 примерно в 2 раза ярче D_1 .

Легко убедиться, что 6 линий (11, а) сложного триплета удовлетворяют новому принципу отбора, а три линии (16, а) ему противоречат. Эмпирически установленная относительная яркость также согласуется с вышеприведенным правилом. Зоммерфельд прилагает принцип и правило также к тем комбинациям одиночных термов с тройными, которые возможны в главной серии и во второй побочной. Обозначив буквенные величины для одиночных термов через S, P, D , Зоммерфельд связывает их со следующими внутренними квантовыми числами

$$k_i = \begin{matrix} S & P & D \\ 0 & 1 & 2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} S & P & D \\ 0 & 1 & 2 \end{matrix}} \right\} \dots \dots \dots (17, d)$$

и находит полное согласие принципа и правила с эмпирически установленными фактами. То же самое относится к некоторым другим комбинациям, но мы не входим в дальнейшие подробности.

A. Landé (1921) подверг вопрос о внутренних квантовых числах теоретическому разбору. Он находит, что для каждого состояния атома внутреннее квантовое число, помноженное на $h : 2\pi$ (h постоянная Планка) равняется полному моменту количества движения всего атома в этом состоянии. К подобному же результату приходит и Heisenberg. Этим выясняется физическое значение внутренних квантовых чисел и их аналогия с квантовыми числами, впервые введенными Бором. Теория Landé приводит к результату, что разность внутренних квантовых чисел k_i и k_j , см. (17, с), не может иметь значения нуль, которое Зоммерфельд

допускает. Однако числовые величины (17), (17, a) и (17, d), приписанные Зоммерфельдом внутренним квантовым числам, имеют лишь относительное значение, а потому, как он указывает, запрещенный по теории Landé переход $k_j - k_i = 0$ может служить для определения истинного (абсолютного) численного значения внутренних квантовых чисел. В новой, обширной работе Зоммерфельд (1923) прилагает свое учение о внутренних квантовых числах к спектрам марганца и хрома, которые (1922) исследовал М. А. Catalán в лаборатории А. Fowler'a. Catalán нашел, что в первой побочной серии спектра марганца сложный триплет (11, a) щелочных металлов, состоящий из шести линий, заменяется девятью линиями, совокупность которых он называет мультиплетом. Это показывает, что мы здесь имеем дело с комбинациями трехкратного p -терма (p_{1-3}) с пятикратным d -термом (d_{1-5}). Для s - и p -термов Зоммерфельд сохраняет и здесь внутренние квантовые числа, которые были даны в (17, a) и (17, b). Но для пятикратного d -терма он принимает числа 3, 2, 1, 0 и -1 , при чем отрицательное число исчезнет, если ко всем числам будут добавлены общие слагаемые, пока еще неизвестные. В спектре хрома Зоммерфельду удалось определить абсолютные значения внутренних квантовых чисел, основываясь на той формулировке принципа отбора, которую дал Landé (невозможность $k_j - k_i = 0$). Оказалось, что для хрома внутренние квантовые числа d -терма суть 4, 3, 2, 1, 0. Мы не можем входить в дальнейшее изложение этой обширной работы Зоммерфельда, в конце которой он приводит, исходя из теории Landé, соображения о связи внутренних квантовых чисел с числом магнетонов (глава IV, § 3) в атоме.

II. Спектр гелия. Полный обзор всех спектральных линий гелия можно найти в статье F. A. Saunders'a (1919) и, конечно, в книге F. Paschen'a и R. Götze (см. литер. к § 1). Искровой спектр гелия и есть тот спектр He^+ , серии которого выражаются формулой Бора, в которой вместо R (R_∞) стоит величина R (He), см. (7), (8) и (8, a) главы III. Дуговой спектр неонизированного гелия состоит как бы из двух спектров, между линиями которого никакие комбинации не встречаются и невозможны, так как эти два спектра испускаются двумя разновидностями (но не изотопами) гелия, которые, см. глава IV, § 2 IV, мы назвали паргелием и ортогелием. По всей вероятности они отличаются относительным расположением орбит двух электронов. Этим, очевидно, вполне объясняется невозможность комбинационных линий из термов, соответствующих двум спектрам. Спектр паргелия состоит из одиночных линий, в терминах которых пишут буквы S, P, D, F ; спектр ортогелия составлен из дублетов и притом весьма узких ($2p_2 = 29222,85$, $2p_1 = 29223,87$). В главной серии паргелия ($2S$) — (mP) известны линии до $m = 20$; во второй побочной серии ($2P$) — (mS) до $m = 20$ и в первой побочной ($2P$) — (mD) до $m = 14$. От серии Бергмана ($3D$) — (mF) известны две линии $m = 4$ и $m = 5$. Кроме того, Paschen приводит линии ($2P$) — (mP), ($2S$) — (mS) и ($2S$) — (mD), не удовлетворяющие принципу отбора. Paschen приводит в спектре ортогелия только те термы, которые соответствуют двойственности буквы p (p_1 и p_2); для d разница между $3d_1$ и $3d_2$ ничтожно мала, так что сложные дублеты в первой побочной серии не могут быть наблюдаемы в виде

трех линий. Две линии серии Бергмана, конечно, представляются одиночными.

III. Многолинейные спектры водорода и гелия. Кроме спектра, который испускается атомами диссоциированного водорода H и следует формулам Бальмера и Бора, существует еще многолинейный спектр водорода, состоящий из огромного числа линий. Этот спектр следует рассматривать как видоизменение полосатых спектров, о которых уже было сказано в т. II, и к которым мы еще возвратимся. Правда в многолинейном спектре водорода нет такой группировки линий, дающей резкую границу, с одной стороны, и постепенное уменьшение яркости — с другой, и столь характерной для настоящих полосатых спектров. Но между его линиями нашлись группы таких, которые следуют законам Deslandres'a (т. II), как показали Fulcher (1912) и Croze (1914). Исследования E. Gehecke (1921) не оставляют сомнения, что многолинейный спектр испускается молекулой H_2 водорода. Он наблюдается в гейсселевой трубке при разностях потенциала меньших той, которая необходима для появления серии Бальмера.

Заметим, что водород имеет также и сплошной спектр, который начинается у предела серии Бальмера. Его сперва находили в некоторых звездных спектрах, а затем J. Stark (1917) открыл и исследовал его в трубках, в которых возникают каналовые лучи (т. V). К теории этого спектра мы возвратимся в § 5.

Многолинейный спектр гелия открыли E. Goldstein (1913) и Curtis (1914); его исследовал A. Fowler (1915). Этот спектр, по своему виду, несколько ближе к полосатым спектрам, чем многолинейный спектр водорода. В нем имеются группы линий, напоминающие полосы с более или менее резкими краями. A. Зоммерфельд (A. & S., 3-е изд., p. 538, 1922) приписывает этот спектр образованию, хотя бы и кратковременному, молекулы гелия He_2 под влиянием сильно возбуждающего электрического поля, которое перекидывает один из электронов на отдаленную от ядра орбиту. Такой возбужденный атом состоит из электрона, вращающегося около остатка атома, весь заряд которого равен $+e$; он подобен атому водорода и, как последний, может с таким же другим атомом образовать молекулу He_2 . С этим согласуется факт, что многолинейный спектр водорода требует меньшего возбуждения, чем серия Бальмера, а многолинейный спектр гелия — большего возбуждения, чем обыкновенный спектр этого газа.

IV. Некоторые спектры ионизированных элементов. Спектр неионизированного (нейтрального) атома получается, когда один из электронов внешнего слоя, выброшенный из своей нормальной орбиты на одну из орбит, более удаленных от ядра, возвращается к орбите нормальной. Спектр ионизированного атома испускается, когда один или несколько электронов внешнего слоя совершенно выкинуты из атома, и один из электронов, оставшихся в этом слое, возвращается к своей нормальной орбите. Для водорода возможен только первый случай; для гелия мы уже рассмотрели оба случая.

Мы видели (§ 3, I), что, вообще говоря, дуговой спектр соответствует первому случаю, искровой — второму. Ионизация может быть простая, двой-

ная, тройная и т. д., смотря по числу электронов, которые вполне выброшены из пределов атома. Остаток атома, действующий на электрон, падения которого вызывает лучеспускание, равен очевидно $+2e$ при простой, $+3e$ при двойной, $+4e$ при тройной ионизации. В числителях термов мы имеем R , когда атом не ионизирован, $4R$ в случае простой ионизации (He^+), $9R$, если она двойная, $16R$, если тройная, и т. д. Каждой степени ионизации соответствует свой спектр; мы до сих пор их отличали значками плюс, напр., He^+ , Li^{++} и т. д. Ныне принято номер спектра указывать римскими числами $M\text{I}$, $M\text{II}$, $M\text{III}$ и т. д., где M химический знак элемента, напр., He I , He II , (He^+), Li I , Li II (Li^+), Li III (Li^{++}) и т. д.; таким образом число I относится к невозбужденному атому, искровой спектр, вообще, к спектрам типа $M\text{II}$. Особый интерес представляют спектры типа $M\text{III}$ (M^{++}) двойко-ионизированных элементов, но таковые еще мало известны. Весьма важно было бы получить спектр Li III (Li^{++}), который должен быть вполне подобным спектру водорода, с тою только разницей, что в числителях термов, вместо R , должно стоять $9R$.

В 1923 г. F. Paschen'у удалось наблюдать спектры Al II (Al^+) и Al III (Al^{++}), пользуясь трубкой с цилиндрическим катодом, помещенным в гелии. В катодном свечении, которое появляется внутри цилиндра при прохождении постоянного тока, Paschen нашел, кроме спектров He I и He II , еще спектр Al II , а при сильном искровом разряде также и спектр Al III . Первый из них содержит многочисленные триплеты. Можно сказать, что ядро атома алюминия, содержащее заряд $+13e$ (порядковое число Z алюминия 13), последовательно притягивает к себе 11-й, 12-й и 13-й электроны, когда испускаются спектры Al III , Al II и Al I . Paschen весьма подробно анализирует спектры Al II и Al III . Мы ограничиваемся немногими указаниями. Между прочим, Paschen сравнивает спектры Al III ($Z = 13$), Mg II ($Z = 12$) и Na I ($Z = 11$) со спектром водорода. Термы этих спектров соответствуют тем стационарным уровням энергии, которые по Бору должны встречаться при улавливании 11-го электрона ядром, заряд которого $13e$, $12e$ и $11e$; численные величины термов удовлетворительно согласуются с теорией Бора. Улавливаемый электрон, как и должно быть по таблице стр. 97, стремится к стационарной орбите $3_i(3,s)$. Paschen приводит численные значения всех термов в сериальных формулах спектра Al III . Он находит в этом спектре следующие серии: вторые побочные, см. (12, а), $3p_i - ms$ ($i = 1,2$), $4p_i - ms$; главные серии, см. (12), $3s - mp_i$, $4s - mp_i$; первые побочные $3p_i - md_i$ ($i = 1,2$), $4p_i - md_i$ (до $m = 8$), $5p_i - md_i$ (до $m = 8$); серии Бергмана, см. (12, d), $3d_i - mf_i$ ($i = 1,2$), $4d_i - mf_i$, $5d_i - mf_i$ и еще серии $4f_i - md_i$, $5f_i - md_i$; третьи побочные серии $4f_i - mg$, $5f_i - mg$ и одна четвертая побочная $5g - mh$; кроме того, еще пять комбинационных серий. Мы привели этот обзор, чтобы показать, до какой степени полна работа Пашена. Во второй ее части автор подробно описывает спектр Al II . И здесь он приводит термы, дает формулы открытых серий триплетов и сравнивает спектры Al II с Mg I и водородным. Одиночные линии нашлись, но серий таких линий не удалось установить. В конце статьи Пашен сообщает, что малые следы хлора, примешанного к He, дают 4 триплета; из них два простых (p,s) и два сложных (p,d_i); он приписывает их

спектру Сl II. Внутренние квантовые числа здесь те же, как и для Сг I, см. этот параграф II.

А. Fowler (1923) открыл спектр тройко ионизированного кремния Si IV (Si^{+++}). Он сперва указывает, что ряд линий кремния, которые Lockyer нашел в звездных спектрах, должны принадлежать Si I, Si II, Si III и Si IV. Искусственно он получил спектр Si IV между электродами из кремния при различных условиях; этот спектр должен быть аналогичен спектру Na I, Mg II и At III (присоединение 11-го электрона) и состоять из дублетов. Приводим лишь некоторые числа:

	3s	3p ₁	3d	4f
Na I	41449,0	24475,7	12276,2	6860,4
Si IV	22757,3	18273,6	12731,6	6870,2

Разность волновых чисел в дублетах (p_1, p_2) для Na I (17,18), Mg II (91,55), Al III (238) и Mg IV (460) может быть выражена эмпирической формулой

$$\Delta\nu = 7,5 + 36,9 (n - 0,492)^2,$$

где n номер элемента в указанном ряду ($n = 1$ для Na I, $n = 4$ для Si IV).

В новой работе Fowler (1924) сообщает о найденном им спектре ионизированного углерода C II (C^+). Этот спектр состоит из дублетов; он должен быть аналогичен спектру неионизированного бора, который неизвестен, но вероятно состоит из дублетов, как и спектры других элементов третьей группы периодической системы. Fowler и здесь приводит численные значения термов и ряд сериальных формул: вторая побочная, первая побочная и серия Бергмана. Электрон, производящий спектр C II, движется по орбите 2_a (2p), см. таблицу стр. 97. Некоторые из линий этого спектра уже наблюдали Simeon (1922, 1923), Millikan (1921) и Hutchinson (1923).

§ 5. Непрерывный спектр газов. Атомо-электронное средство.

Спектр поглощения в газах.—I. Непрерывный спектр газов. Лучеиспускающие газы дают, кроме линейных спектров, которые мы до сих пор рассматривали, одновременно также и полосы, вполне имеющие характер тех спектров, которые мы называем непрерывными. Они начинаются там, где кончается хвост одной из серий и тянется в сторону уменьшающихся длин волн. Такой непрерывный спектр впервые заметил R. W. Wood в парах натрия, где он начинается в том месте, где кончается главная серия. Этот и ему подобные спектры исследовал J. Holtzmark (1919) в парах натрия и калия. Непрерывные полосы находятся также в некоторых звездных спектрах. Их исследовал J. Hartmann (1917); они несомненно принадлежат атому водорода. Упомянутый в § 4, III непрерывный спектр водорода, открытый J. Stark'ом (1917), начинается у конца серии Бальмера (3600 \AA) и тянется до 2000 \AA , имея максимум яркости около 2500 \AA ; он очевидно тождествен с теми, которые находятся в звездных спектрах. W. Steubing (1921) нашел в спектре паров иода непрерывную полосу; о дальнейших работах, посвященных этому спектру, мы скажем несколько ниже.

Происхождение непрерывных частей в спектрах газов объяснил Зоммерфельд (1916) следующим образом. Линейный спектр, напр., водорода и натрия происходит, как мы уже знаем, когда валентный электрон, выброшенный на одну из своих возможных орбит, возвращается к орбите нормальной, устойчивой, напр., в атоме водорода к орбите 1, в атоме натрия к орбите $3_1(3s)$. Энергия, которую атом теряет при таком возвращении, превращается в одну кванту лучистой энергии. Для водорода получается при этом ультрафиолетовая серия, см. (6, а) главы III, предел которой находится при $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$; терм, соответствующий этому пределу, численно равен постоянной Ридберга R . Когда электрон возвращается к орбите 2, то получается серия Бальмера, предел которой определяется лучом $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$ с термом $R:4$.

Если для атома любого элемента обозначить через J_1 и J_2 энергии до и после падения электрона с одной орбиты на другую, а для частоты колебаний возникающего луча возвратиться к прежнему обозначению ν , то мы имеем

$$h\nu = J_1 - J_2 \dots \dots \dots (18)$$

Здесь J_1 и J_2 могут иметь лишь определенные численные значения, сочетания которых и являются источником возникновения линейного спектра данного элемента. Заметим, что J_1 и J_2 представляют, конечно, не весь запас энергии атома, а лишь ту ее часть, которая приходится на странствующий электрон, т.-е. его кинетическую энергию и приходящуюся на его долю энергию потенциальную. Согласно принятому нами обозначению, J_1 и J_2 величины отрицательные, см. напр., (26) и (26, а) главы III, при чем, по абсолютному значению, J_2 больше J_1 . Если через $\bar{\nu}$ обозначить частоту, соответствующую пределу данной серии, то $J_1 = 0$ и

$$J_2 = -h\bar{\nu} \dots \dots \dots (18, a)$$

Та же самая предельная линия серии получится, если электрон, находящийся вне ионизированного атома, подходит к последнему и, подвергаясь притяжению ядра, падает на орбиту, к которой относится энергия J_2 . Представим себе, однако, что электрон доходит до внешней «границы» атома, обладая некоторой скоростью v , а следовательно кинетической энергией $\frac{1}{2}mv^2$. В таком случае начальная энергия J_1 не равна нулю, и потерянная энергия получится, если в (18) подставить (18, а) и $J_2 = \frac{1}{2}mv^2$. Обозначим через ν' частоту луча, испускаемого при улавливании такого электрона атомом; потерянная энергия должна равняться $h\nu'$. Теперь (18) дает после деления всех членов на h

$$\nu' = \bar{\nu} + \frac{1}{2h}mv^2 \dots \dots \dots (18, b)$$

Так как скорость v никаким квантовым условиям не подвержена, то она может иметь всевозможные значения, начиная от нуля. Отсюда следует, что и ν' может иметь все значения, начиная от $\bar{\nu}$, и этим

объясняется возникновение непрерывного спектра, примающего к пределу серии. Распределение интенсивности лучистой энергии вдоль этого спектра зависит очевидно от того, как часто встречаются различные скорости v между электронами, случайно доходящими до границы атома. Мы видели, что непрерывный спектр водорода, который начинается у предела серии Бальмера, имеет максимум интенсивности не у самого предела, а на значительном от него расстоянии. Теоретических исследований по этому вопросу еще не существует.

Приведенное объяснение может относиться к непрерывным частям спектров водорода и натрия. Возможен, однако, и другой случай появления таких непрерывных частей, осуществление которого можно ожидать в спектрах галоидов, принадлежащих к VII группе элементов периодической системы и предшествующих благородным газам. В атомах галоидов находятся семь электронов в наружном слое, и мы видели в главе IV, § 2, V, что галоиды имеют стремление завершить постройку внешнего кольца присоединением к нему восьмого электрона. На таблице стр. 97 галоиды не помещены, но так как они стоят перед благородными газами Ne, A, Kr и X, то ясно, что недостающий им восьмой электрон должен поместиться на орбите $n_2(np)$, где для F, Cl, Br и J главное квантовое число n (порядковое число слоя) соответственно равно 2, 3, 4 и 5. Понятно, что и к этому случаю приложима формула (18, b), где ν приблизительно равно частоте того луча, который испускается нейтральным атомом галоида, когда один из семи электронов внешнего слоя возвращается от предела атома к своей нормальной орбите n_2 . Мы сказали «приблизительно», так как седьмой электрон возвращается к своей орбите, когда внешний слой содержит шесть электронов, восьмой же электрон присоединяется к атому, когда в этом слое уже находятся семь электронов, так что значения потенциальной энергии будут не вполне одинаковы. Прилагая формулу (18, b) к рассматриваемому случаю присоединения восьмого электрона к семи электронам внешнего слоя атома галоида, мы видим, что если восьмой электрон имеет у предела атома скорость $v = 0$, то получается луч, почти одинаковый с лучем, соответствующим пределу серии. Но v может иметь всевозможные значения, а потому мы и в этом случае должны получить непрерывный спектр, начинающийся у предела серии. Несколько выше мы упомянули о непрерывном спектре паров иода, который открыл Steubing. J. Franck (1921) дал только что изложенное объяснение возникновения этого спектра. Для иода, см. таблицу стр. 97, $n = 5$ и орбита, на которую падает восьмой электрон, определяется знаком $5_2(5p)$.

II. Атомо-электронное сродство. В химии говорят о сродстве одного элемента к другому, как меры стремления к химическому их соединению. W. Kossel (1916) в весьма обширной работе первый (или один из первых) применил этот термин к стремлению нейтрального атома присоединить к себе электрон и таким образом сделаться отрицательно наэлектризованным. Такое присоединение представляет как бы обратное от ионизации, при которой нейтральный атом теряет один электрон и делается положительно наэлектризованным. Стремление нейтрального атома к присоединению электрона Kossel называет сродством атома к электрону,

Elektronenaffinität. Трудно выразить это понятие по-русски одним словом; введем термин атомо-электронное средство (сокращенно ат.-эл. средство). Для благородных газов, атомы которых имеют внешний слой, вполне заполненный 8-ю атомами, это ат.-эл. средство равно нулю. Оно ясно выражено в галоидах, которые, как выражается Kossel, «при всяком удобном случае стремятся присоединить к себе электрон». Замечательная статья этого ученого озаглавлена «Об образовании молекул в зависимости от строения атомов». В ней он подробно выясняет фундаментальную связь между ат.-эл. средством с огромным числом химических реакций и с периодической системой элементов.

Были сделаны разного рода попытки измерения этого средства, но они дали лишь приблизительные, скорее качественные, чем количественные результаты. Теоретически впервые Вогн (1919) вычислил ат.-эл. средство, основываясь на своей теории пространственных решеток. Атом галоида, присоединившего к себе один электрон, представляет то, что в учении об электролитической диссоциации называется ионом, точнее — анионом. По современной терминологии такой атом нельзя, однако, назвать ионизированным, так как этот термин ныне обозначает атом, потерявший один из своих электронов. Вогн принимает за меру ат.-эл. средства одного атома ту работу, которую необходимо затратить, чтобы оторвать от нейтрального атома присоединившийся к нему добавочный электрон. Если эту работу помножить на число Авогадро (т. I) и перевести ее в большие калории, то получается мера ат.-эл. средства данного вещества. Любопытно, что уже в первой своей статье (1919) Вогн указывает на возможное значение ат.-эл. средства для учения о спектрах. Исходя из своей теории пространственных решеток, Вогн вычисляет ат.-эл. средство E галоидов в больших калориях, а также длины волн лучей, которые должны испускаться, когда восьмой электрон присоединяется к внешнему электронному слою атомов. Он находит числа, при определении которых вкралась ошибка, и потому мы их не приводим. Одновременно с этой работой Вогн'a появилась (1919) статья Fajans'a об ат.-эл. средстве галоидов. Он находит

	Cl	Br	J	
$E =$	116	87	81 б. кал.	}
$\lambda =$	2440	3350	3490 Å	
			 (19)

Длина волны вычисляется следующим образом. На один атом приходится освобождающая энергия

$$\varepsilon = h\nu = h \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}$$

Помножив на число Авогадро N , имеем $N\varepsilon = E$. Если E выразить в б. калориях и λ в онгстремах, то получится

$$\lambda = \frac{2.826 \cdot 10^5}{E} \text{ Å} \dots \dots \dots (19, a)$$

Найдя ошибку в своих вычислениях, Вогн (1921) признал числа (19) Fajans'a вполне верными. Fajans рассматривает во второй статье (1919)

ту роль, которую ат.-эл. средство должно играть при встрече медленно движущегося электрона с молекулой HX , где X один из галоидов. Вычисление показывает, что при такой встрече должна получиться «реакция» по формуле



т.е. освобождается атом водорода и образуется анион галоида. В случае HCl требуется при этом небольшой приток энергии (живая сила движения электрона), а для HBr и HJ реакция сопровождается даже выделением энергии. Теперь мы можем добавить, что в основе того объяснения, которое *J. Frank* дал непрерывной части спектра паров иода и которое было упомянуто в этом параграфе (I), сводится к допущению существования ат.-эл. средства у галоидов. Так как резкая граница непрерывного спектра находится около $\lambda = 4800 \text{ \AA}$, то по формуле (19, a) получается для иода

$$E = 59,2 \text{ б. кал.} \dots \dots \dots (19, c)$$

вместо 81 б. кал. и $\lambda = 3490 \text{ \AA}$, см. (19), которые дала теория *Born'a*. Число (19, c) представляет результат первого определения ат.-эл. средства на основании спектральных наблюдений. Вслед за статьей *J. Franck'a* появилась статья *M. Born'a* и *W. Gerlach'a* (1921), которые, считая результаты *J. Franck'a* правильными, объясняют расхождение чисел (19) и (19, c) неточностью той теории, на которой основывались вычисления *Born'a* и *Fajans'a*. Далее *Born* и *Gerlach* находят теоретически для ат.-эл. средства серы

$$E = 45 \text{ б. кал.} \dots \dots \dots (19, d)$$

с возможной ошибкой в 15%. *P. Knipping* (1921) исследовал ионизацию паров HCl , HBr и HJ и вычислил ат.-эл. средство галоидов, которое он для J нашел в согласии с результатами *Steubing'a* и *J. Franck'a*. Однако, весь вопрос принял другой оборот, благодаря новому исследованию *W. Gerlach'a* и *F. Gromann'a* (1923). Они, прежде всего, указывают, что непрерывный спектр, подобный тому, который нашел *Steubing* у иода (граница 4800 \AA), находится также в спектрах брома (граница 4200) и хлора (наблюдения *E. Angerer'a*, 1922; граница 3180). *Steubing* изучал спектр иода при 450° ; но *St. Landau* (1922) показал, что при более высокой температуре непрерывный спектр у 4800 \AA исчезает. *Gerlach* и *Gromann* наблюдали спектр иода при температурах от 500° до 1050° при давлениях пара от 0,1 до 10 мм. Как известно, молекулы иода подвергаются при повышении температуры диссоциации на атомы, которая тем полнее, чем выше температура. *Gerlach* и полагает, что полоса, которую наблюдал *Steubing*, принадлежит молекулам иода. Но они исследовали другую полосу, имеющую при $\lambda = 3460 \text{ \AA}$ резкую границу; она появляется и в искровом спектре иода, как показал *H. Kopen* (1898). С повышением температуры исчезают полосы спектра молекулы J_2 и появляются многочисленные линии спектра атома J ; в то же время усиливается непрерывная полоса при 3460 \AA .

Эта-то полоса и возникает благодаря ат.-эл. средству нода и ей соответствует

$$\left. \begin{aligned} E &= 41,8 \text{ б. кал.} \\ \lambda &= 3460 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19, e)$$

в превосходном согласии с теоретическими числами (19) Вогна. К вопросу об ат.-эл. средстве мы еще возвратимся в главе IX.

III. Спектр поглощения газов. Поглощение (абсорпция) представляет явление, обратное лучеиспусканию. Извне притекающая лучистая энергия поглощается атомами или молекулами газа; она тратится на поднятие одного из электронов внешнего слоя из орбиты, по которой он движется, на одну из более удаленных, возможных орбит. И в этом случае волновое число линии спектра поглощения равно деленной на h разности энергий, соответствующих двум положениям электрона. Таким образом квантовые условия для испускания и поглощения лучистой энергии одни и те же. В этом заключается количественное обоснование чисто качественной формулировки закона Кирхгофа (т. II), гласящего, что всякой линии спектра поглощения газа соответствует линия той же длины волны в спектре испускания. Если газ находится в невозбужденном состоянии, то электрон, который может быть поднят, движется по своей нормальной, наиболее устойчивой орбите, а потому спектр поглощения должен соответствовать спектру испускания, который получается при падении электрона от одной из внешних орбит на ту нормальную, которой соответствует наибольший терм. Таким образом изучение спектров поглощения невозбужденных газов дает возможность определить нормальную орбиту странствующего электрона. Для гелия основная орбита есть $1S(1_1)$; серия $1S - mP$ лежит в крайней ультрафиолетовой части, и этим объясняется, что невозбужденный гелий не дает линий поглощения в видимой и в более доступной ультрафиолетовой частях спектра.

Поглощенная лучистая энергия может поднять электрон от той орбиты, на которой он находится, до произвольной из выше лежащих; предел серии спектра поглощения, конечно, совпадает с пределом соответствующей серии спектра испускания. Но за этим пределом может находиться сплошная полоса поглощения, вполне аналогичная тому непрерывному спектру испускания, происхождение которого было объяснено в начале этого параграфа. До предела серии возможно поглощение только таких лучей, которые удовлетворяют известным квантовым условиям. Но за предельным поглощенным лучем (мы полагаем, что через газ пропускаются «белые» лучи) следуют в сторону увеличивающихся частот ν такие лучи, кванты которых больше, чем кванта предельного луча. Все эти лучи могут поглощаться, при чем их энергия не только поднимает электрон до предела атома, но и придает ему некоторую скорость v , которая никаким квантовым условиям не подвержена. Уравнение (18, b) и здесь прилагается: все лучи, ν' которых больше ν , могут подвергнуться поглощению. Ясно, что полоса поглощения соответствует ионизации газа; в главе, посвященной ионизации газов, мы возвратимся к только-что рассмотренному вопросу.

Мы предполагали, что притекающая лучистая энергия действует на невозбужденный газ. Если атомы газа предварительно подверглись возбуждению, то притекающая лучистая энергия дает спектр поглощения, соответствующий переходам электрона от орбиты, на которую он уже был поднят, к орбитам еще более высоким. На это явление смотрят как на доказательство того, что электрон, который, по постулату Бора, может неограниченно долго двигаться по нормальной орбите, не лучиспуская, и на других возможных орбитах остается некоторое время без того, чтобы энергия его движения переходила в энергию лучистую. Так, напр., молекула водорода расщепляется под влиянием электрического возбуждения на два атома, и в то же время один электрон перебрасывается на вторую орбиту 1_2 , которая и является основной при возникновении серии Бальмера. Такой возбужденный водород дает эту же серию и в спектре поглощения; около линий H_α и H_β была даже наблюдена аномальная дисперсия (т. II и V).

Вопрос об интенсивности абсорпции может быть решен, пользуясь исчислением вероятностей, при помощи принципа соответствия, который будет рассмотрен ниже. Подробное изложение этого вопроса и других, с ним связанных (рассеяние и дисперсия), можно найти в статье R. Ladenburg'a и F. Reiche.

§ 6. Спектры и периодическая система элементов. Нам неоднократно приходилось, как бы мимоходом, намекать на дублеты в спектрах щелочных, и на триплеты в спектрах щелочно-земельных металлов. Кроме того, мы в § 3, I говорили о дуговых и искровых спектрах и познакомились с законом смещения, который открыли Kossel и Sommerfeld. Теперь мы несколько подробнее рассмотрим то немногое, но зато весьма важное, что можно сказать о связи между спектром элемента и его положением в периодической системе элементов. Нам при этом все время придется ссылаться на таблицу элементов стр. 50 и на таблицу стр. 97, показывающую распределение электронов по различным слоям. Полный обзор всех спектральных серий, найденных до 1922 г., мы находим в книге F. Paschen'a и R. Götze.

Прежде всего оказывается, что, если не считать гелия, спектральные серии были до 1922 г. найдены почти только в элементах первых трех групп; в элементах остальных групп найдены немногие серии. Они относятся к группе шестой (O, S, Se) и седьмой (Mn); в группе четвертой имеются лишь слабые намеки у C и некоторые серии у Si, а в группе пятой не открыто ни одной серии. В группах восьмой и нулевой (благородные газы, кроме гелия) были (1922) открыты серии только у неона и аргона, но в настоящее время они найдены также в спектре железа. Мы знаем, что в спектре данного элемента могут быть или только серии дублетов, или только серии триплетов и одиночных линий. Во всех элементах одной группы спектры одинакового типа, либо первого (дублеты), либо второго (триплеты и одиночные линии).

Имеющийся, хотя и неполный, материал привел сперва Rydberg'a, а затем Sommerfeld'a к знаменитому закону чередования (Wechsel-satz), который говорит, что если в группах периодической системы идти по направлению возрастающих номеров групп, то два

типа спектров правильно чередуются. Если соединить этот закон чередования с законом смещения, то получается следующая схема:

Группы нечетные, I, III, (V), VII	Группы четные II, IV, VI	}	. . (20)
Дуговой спектр . . . дублеты	триплеты и одиночн.		
Искровой спектр . . . трипл. и одиночн.	дублеты.		

Можно сказать, что, при переходе дугового спектра к искровому, один из двух типов спектров заменяется другим. Мы знаем, что номер группы равняется числу валентных электронов, находящихся в наружном слое. Поэтому мы можем закон чередования формулировать и так: в дуговом спектре (нейтральный атом) атомы с нечетным числом валентных электронов имеют спектры из дублетов, атомы с четным числом — спектры из триплетов и одиночных линий. В искровом спектре (ионизированный атом) имеет место обратное. Рассмотрим несколько точнее отдельные группы периодической системы элементов.

Группа I. Сюда относятся, прежде всего, щелочные металлы Li, Na, K, Rb и Cs. Их дуговые спектры состоят, см. (20), из дублетов, расстояние между которыми возрастает с увеличением порядкового числа элемента, как видно из следующих чисел:

Li	Na	K	} (20, a)
$\Delta\lambda = 0,151$	6,0	34,4		

К первой группе относятся еще Cu, Ag и Au (Ib в табл. стр. 50) в которых, см. табл. стр. 97, также находится по одному электрону во внешнем слое. О спектре Au в книге P. & G. (Paschen'a и Götze) указаний нет. У Cu и Ag имеются серии из дублетов. Об искровом спектре Na и K уже было сказано в § 3 I, что он подобен многолинейному спектру благородных газов.

Группа II. Сюда относятся щелочноземельные металлы, а также Zn, Cd и Hg; у последних трех, см. табл. стр. 97, находятся, как у первых, по два валентных электрона во внешнем слое. Эти элементы дают триплетные и одиночные дуговые спектры; последние найдены у Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd и Hg. У всех найдены дублетные серии в искровом спектре; последнее относится также к Ra. Расстояния между линиями в соответствующих триплетях и здесь увеличиваются при возрастании порядкового числа, как видно из следующей таблички, в которых даны длины волн в Å и их разности.

Mg		Cd		Hg	}	. . (20, b)	
5184	11	5086	185	5461			1103
5173	5	4801	123	4358			311
5168		4678		4047			

Группа III. Мы должны ожидать дуговые спектры из дублетов, искровые из триплетов и из одиночных линий. И действительно, такие

именно спектры и наблюдаются. Для бора имеется намек на дублет. Al, Ca, In, Tl дают дублеты; Al в искре триплеты; для Sc, Vt, La известны только серии триплетов.

Группа IV. Paschen и Götze приводят только спектр Si, состоящий из триплетов. K. W. Meissner нашел некоторые закономерности в спектре свинца; V. Thorsen открыл и некоторые серии (1923—24). В группе V Paschen и Götze спектральных серий не приводят.

Группа VI. Следует ожидать в дуговом спектре серии триплетов и одиночных линий. В действительности имеются в спектре кислорода серии триплетов и дублетов. Однако, судя по признаку, о котором будет сказано впоследствии (явление Земана, т. V), это лишь кажущиеся, не настоящие (uneigentliche), по выражению Sommerfeld'a (1922), дублеты. В действительности мы имеем две серии одиночных линий, хотя и расположенных близко друг к другу, но вовсе не связанные между собой так, как две линии одного дублета. Для серы и для селена известны серии триплетов.

Хром, марганец и железо. О мультиплеттах хрома и марганца уже было сказано в § 4, I. У Mn имеются также серии триплетов в дуговом спектре, что противоречит схеме (20). Однако, Ladenburg (1920) приходит к заключению, что у Mn и его соседних элементов число внешних электронов равно двум, как у элементов группы II. Спектр железа содержит многие тысячи линий, в которых лишь в последнее время удалось разобраться. A. S. King (1913, 1922) разделил все линии спектра железа на пять групп, которые отличаются друг от друга теми температурами, при которых они появляются, так что группа I появляется при наиболее низкой температуре, а группа V — при наиболее высокой. Первая работа о сериях железа принадлежит F. M. Walters'у (1923), который нашел в спектре железа около 20 мультиплетов с одинаковыми разностями чисел колебаний. Затем Catalán (1923) показал, что дело идет о триплеттах и квинтетах. Далее, Hagenbach и Schumacher (1923) нашли некоторые серии. В 1924 г. появились обширные работы O. Laporte'a, H. Gieseler и W. Grotrian'a, наконец, Angerer'a и Joos. Оказалось, прежде всего, что в спектре железа имеются квинтеты и триплеты. Основным термом, соответствующим нормальному состоянию атома, оказывается квинтетный d -терм. Затем были обнаружены и мультиплеты из 7 линий. Gieseler и Grotrian определили численную величину основного терма $3d_4 = 65994 \text{ см}^{-1}$; это значит, что 26-й электрон атома железа нормально движется по орбите, азимутальное квантовое число которого равно 3. Любопытно, что линии одного мультиплетта принадлежат большею частью к одной и той же группе A. S. King'a. Во второй работе O. Laporte подробнее исследовал мультиплеты из 7 линий. В конце своей статьи он приводит список 600 линий, которые удалось разместить по сериям, что составляет примерно одну четверть всех линий железа. Любопытно, что размещены все наиболее яркие линии, а также и все наименее зависящие от температуры, т.-е. принадлежащие к первым двум группам A. S. King'a.

Благородные газы. О дуговом спектре неона уже было упомянуто в § 3, I; здесь мы имеем мультиплеты из 4 различных s -термов, 10 p -термов и 12 d -термов; всего около 900 линий, особенно густо располо-

женных в красной части спектра. Для аргона Paschen и Götze также приводят три серии, при чем пришлось отличать 18 *p*-термов.

Для гелия следовало бы, согласно закону чередования, ожидать в дуговом спектре одиночные линии и триплеты. Однако, мы видели в § 4 II, что ортогелий дает серии дублетов. Оказывается, что линии этих дублетов также не удовлетворяют признакам настоящих дублетов (см. выше группа VI, кислород). Sommerfeld (A. & S., 3-е изд., стр. 469), полагает, что линии дублетов принадлежат двум сериям одиночных линий. W. Gerlach (1923) выражает мысль, что серия состоит из триплетов, которых не удалось разделить.

Все изложенное в этом параграфе служит прекрасным подтверждением правильности закона чередования. Исключение, которое составляют мультиплетные спектры хрома, марганца и железа (Co и Ni не исследованы), объясняется, вероятно, тем, что в этих элементах происходит внутренняя достройка (глава IV, § 1). Возможно, что нечто подобное же относится к другим группам Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt, в которых также мы имеем дело с такой достройкой.

Теоретическое объяснение зависимости характера спектральных серий от числа электронов во внешнем слое пытались дать Sommerfeld (A. & S., 3-е изд., стр. 497) и W. Heisenberg (1921).

В заключение упомянем о замечательной работе W. Wien'a (1922), который непосредственным опытом показал, что дуговые линии испускаются нейтральными атомами, которые не отклоняются в электрическом поле, а искровые линии — ионизированными атомами, которые претерпевают отклонение в электрическом поле.

§ 7. Введение в принцип соответствия. В 1918 г. Бор дополнил свое учение новым принципом, оказавшимся достойным собратом тех трех принципов или постулатов, которые составляли первоначальную основу его гениальной теории. Четвертый принцип столь же смел, столь же по существу непонятен и столь же оказался для науки плодотворным, как и первые три. Мы будем его называть принципом соответствия; Ю. А. Крутков называет его принципом аналогии; по-немецки — *Korrespondenzprinzip*. Некоторые сюда относящиеся мысли можно найти уже в первых работах Бора 1913 года.

Изучение принципа соответствия, особенно его применения к разбору и решению разнообразных задач, представляет совершенно исключительные трудности вследствие необычайной сложности необходимого математического аппарата. Существует книга E. Buchwald'a (1923), посвященная принципу соответствия, нечто в роде учебника, автор которого старался по возможности упростить изложение и несколько смягчить указанные трудности. Затем существуют специальные статьи Ю. А. Круткова, Н. А. Крамерс'a, Sommerfeld'a (A. & S., 4-е изд., 1924) и др., в которых излагается сущность этой новой и обширной главы учения Бора. Чтобы не выйти из рамок «Курса физики», мы должны ограничиться изложением общих основ и главной сущности принципа соответствия.

Чтобы подойти к нашей задаче, мы, прежде всего, сравним между собой два различных учения, старое и новое, которые, казалось бы, стоят в непри-

миримом друг к другу противоречия. Мы имеем в виду старую, так называемую классическую электродинамику и новое квантовое учение; мы сравним их, обращаясь к тем явлениям, с которыми мы все время встречались и будем ниже встречаться, и которые стоят на первом месте в вопросах, относящихся к молекулам и атомам. Рассмотрим сперва, что говорит классическая теория в некоторых простейших случаях движения электропа. Вообразим, что электрон совершает гармоническое колебательное движение (осциллятор), совершая ω колебаний в секунду с амплитудой C , или движется с постоянной скоростью по окружности радиуса C (ротатор), совершая ω оборотов в секунду. Классическая теория приводит к следующим результатам.

1. Электрон, как осциллятор и как ротатор, непременно испускает лучистую энергию.

2. В обоих случаях частота колебаний ν (кл.), где «кл.» есть сокращение слов «классическая теория», определяется формулой

$$(\text{осц. и рот.}) \nu (\text{кл.}) = \omega \dots \dots \dots (21)$$

3. Энергия E испускаемых лучей, или яркость спектральной линии пропорциональна квадрату амплитуды или радиуса C , и четвертой степени частоты ω , так что можно написать

$$(\text{осц. и рот.}) E = bC^2\omega^4, \dots \dots \dots (21, a)$$

где b множитель пропорциональности, зависящий от направления луча.

4. Осциллятор дает прямолинейно поляризованный луч; электрические колебания в нем параллельны колебаниям электропа.

5. Ротатор дает, вообще, эллиптически поляризованный луч. По направлению, перпендикулярному к плоскости орбиты, луч поляризован по кругу; по направлениям, лежащим в плоскости орбиты, луч поляризован прямолинейно.

Обратимся к ангармоническому вибратору. В то время, как мы для гармонического вибратора имеем уравнение колебаний

$$x = C \cos 2\pi(\omega t + \beta), \dots \dots \dots (21, b)$$

где t время, β фазовая постоянная, мы для ангармонического вибратора имеем

$$x = \sum_{\tau} C_{\tau} \cos(2\pi\tau\omega t + \beta_{\tau}), \dots \dots \dots (21, c)$$

где τ ряд целых, положительных чисел 1, 2, 3, 4.... Здесь $x = f(t)$ разложено в бесконечный ряд Фурье; движение складывается из основного (первого) колебания с амплитудой C_1 , частотой ω и начальной фазой β_1 , и из ряда дальнейших колебаний с амплитудами C_2, C_3, C_4, \dots , частотами $2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$ и начальными фазами $\beta_2, \beta_3, \beta_4, \dots$. По аналогии с акустическими колебаниями называют такие добавочные колебания иногда обертонами. Классическая теория говорит:

6. Ангармонический осциллятор непременно испускает бесконечное число лучей, основной со всеми его обертонами. Все эти лучи

испускаются одновременно одним и тем же источником (осциллятором).

7. Частота колебаний ν_τ (к.л.) в τ -том луче, или $(\tau - 1)$ -ом обертоне, равна

$$\text{(анг. осц.) } \nu_\tau \text{ (к.л.)} = \tau\omega (\tau = 1, 2, 3, 4, \dots) \dots \dots (21, d)$$

8. Энергия E_τ этого луча, т.е. $(\tau - 1)$ -ого обертона, выражается аналогично (21, а), формулой

$$\text{(анг. осц.) } E_\tau = b_\tau C_\tau^2 (\tau\omega)^4 \dots \dots \dots (21, e)$$

Теперь посмотрим, что говорит квантовая теория.

9. Когда электрон движется по одной из «возможных» (квантовых) орбит, он вовсе не излучает. Каждой орбите соответствует свое квантовое число n .

10. Излучение происходит только при таком переходе (падении) электрона от одной из этих орбит к другой, при котором энергия J_1 атома уменьшается до некоторой величины J_2 .

11. Частота ν (кв.), где «кв.» сокращение слов «квантовая теория», испускаемого излучения определяется формулой

$$\text{(рот.) } \nu \text{ (кв.)} = \frac{J_1 - J_2}{h}, \dots \dots \dots (22)$$

где h постоянная Планка.

12. Данный атом испускает при каждом падении электрона луч только одной частоты (22).

13. Лучи различной частоты возникают, при неодинаковых падениях электронов, и притом, вообще, в различных атомах, т.е. при независимых друг от друга событиях.

14. Энергия различных лучей, т.е. яркость отдельных линий спектральных серий данного элемента при данных условиях, зависит от степени вероятности тех состояний и событий, которые вызывают соответствующие им излучения.

15. О поляризации испускаемых лучей квантовая теория ничего сказать не может.

Сравнивая первые 8 пунктов с последними 7 пунктами, мы видим перед собой две теории, совершенно различные, не только по основным представлениям, но и по тем выводам, к которым они приходят. Эти выводы отчасти различны, отчасти даже друг другу противоположны, как, напр., пункты 1 и 10, 6 и 13 (впрочем, здесь 6 относится к осциллятору, а 13 к ротатору). Непримиримы пункты 2 и 11, т.е. формулы (21) и (22), далее пункты 3 и 14.

Казалось бы, что между этими двумя теориями никакой связи нет и быть не может, и что выводами одной из них никоим образом не может воспользоваться другая. Однако, гению Бора удалось найти то место, в которой обе теории не только соприкасаются, но даже сливаются, приводя к тождественным результатам. Это место — **область больших квантовых чисел n** , т.е. весьма удаленных из возможных орбит. Рассмотрим простой случай ротатора, каким, напр., представляется электрон

в атоме водорода и He^+ , когда орбита электрона окружность. Квантовая теория дала нам следующие две формулы: в гл. IV формула (33) определяла частоту ν_i оборотов электрона на i -той возможной орбите; теперь, см. гл. IV (43), мы обозначаем порядковый номер орбиты, т.-е. главное квантовое число, через n , а частоту оборотов на этой орбите обозначим через ω_n . Тогда (33) дает

$$\omega_n = \frac{2cRZ^2}{n^3} \dots \dots \dots (23)$$

Когда электрон падает с m -той орбиты на n -тую, где $m > n$, то испускается кванта энергии, частота которой равна, см. (46, b) главы IV с новыми обозначениями,

$$\nu_{m,n} \text{ (кв.)} = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots \dots (23, a)$$

Для частоты оборотов на m -той, исходной, орбите мы имеем, аналогично (23),

$$\omega_m = \frac{2cRZ^2}{m^3} \dots \dots \dots (23, b)$$

Предположим теперь, что падение электрона совершается в «далекой» области, т.-е. при очень больших m и n , и введем обозначение

$$m - n = \Delta n \dots \dots \dots (23, c)$$

Пусть сперва

$$\left. \begin{aligned} \Delta n = m - n = 1 \\ m = n + 1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (23, d)$$

Это значит, что электрон падает с одной орбиты на соседнюю. Подставив $m = n + 1$ в (23, a), получаем

$$\nu_{n+1,n} \text{ (кв.)} = cRZ^2 \frac{2n + 1}{n^2(n + 1)^2} \dots \dots \dots (23, e)$$

Когда n очень большое число, можно пренебречь единицами в числителе и знаменателе; тогда остается

$$\nu_{n+1,n} \text{ (кв.)} = \frac{2cRZ^2}{n^3} \dots \dots \dots (23, f)$$

Сравнив это с (23), мы видим, что

$$\text{(рот.) } \nu_{n+1,n} \text{ (кв.)} = \omega_n \dots \dots \dots (23, g)$$

Откинем значки n ; тогда (23, g) и (21) дают для ротатора

$$\text{(рот.) } \nu_1 \text{ (кв.)} = \omega = \nu \text{ (кл.)} \dots \dots \dots (24)$$

Классическая и квантовая теории приводят к формально одинаковому результату: частота колебаний в испускаемом луче равна частоте оборотов электрона. Если бы мы в (23, a) подставили $n = m - 1$, то мы, вместо (23, g), получили бы, см. (23, b),

$$\nu_{m,m-1} \text{ (кв.)} = \omega_m \dots \dots \dots (24, a)$$

Левые стороны в (23, г) и (24, а) очевидно тождественны; ясно, что то упрощение, которое мы ввели, переходя от (23, е) к (23, ф), приводит к равенству $\omega_n = \omega_m$, в справедливости которого, впрочем, легко убедиться, вводя, напр., $m = n + 1$ в (23, б). Поэтому мы и могли отбросить значки в (23, г) и написать равенство (24).

Возвратимся к более общему равенству (23, с), где $\Delta n = 1, 2, 3, 4, \dots$ по $n \gg \Delta n$, т. е. n весьма велико, сравнительно с Δn . Если в (23, а), подставить $m = n + \Delta n$ или $n = m - \Delta n$ и пренебречь числом Δn сравнительно с n или m , то легко получается, если еще ввести упрощенное обозначение и сравнить с (21, д),

$$\nu_{\Delta n} (\text{кв., рот.}) = \omega \cdot \Delta n (\Delta n = 1, 2, 3, 4, \dots) = \nu_{\tau} (\text{кл., англ. рот.}) \dots (25)$$

И здесь классическая и квантовая теории приводят к формально одинаковому результату, при чем целому числу $\Delta n = m - n$, определяющему величину падения электрона, в квантовой теории ротатора соответствует порядковый номер в ряде, составленном из основного колебания и его обертонов, классической теории ангармонического осциллятора.

Недостаток формулы (25) заключается в том, что мы сравниваем классическую теорию ангармонического осциллятора с квантовой теорией ротатора или, точнее говоря, атомом водорода. Однако, эту формулу можно заменить другою, если поставить вопрос о квантовой теории ангармонического осциллятора или, еще общее, для любой системы, обладающей одной степенью свободы и, следовательно, одной степенью периодичности. Такая система характеризуется тем, что состояние определяется одной обобщенной координатой q и одним обобщенным импульсом p , определенным формулой (25) главы I; кроме того, такая система возвращается к своему состоянию через равные промежутки времени $T = 1 : \omega$. Прилагая квантовую теорию к такой системе, частный случай которой представляет ангармонический осциллятор, можно доказать, что в области больших квантовых чисел частота $\nu_{\Delta n}$ лучей, испускаемых системой при переходе от состояния m (квантовое число) к состоянию n , где $m - n = \Delta n$, определяется формулой (25), т. е.

$$\nu_{\Delta n} (\text{кв.}) = \omega \cdot \Delta n = \nu_{\tau} (\text{кл.}) \dots \dots \dots (26)$$

При больших m и n мы имеем основное колебание и его обертоны. Вывод обобщенной формулы (26) довольно сложный, и мы его опускаем. Классическая теория и в этом общем случае исходит из формулы вида (21, с), дающей для частоты выражение (21, д). Тождество числовых значений Δn и $\tau (= 1, 2, 3, \dots)$ и дало нам право написать (26).

Мы назвали результаты формально одинаковыми, так как обе теории дают только одинаковые численные величины для частот некоторого рода лучей, могущих возникнуть при движении электрона; обе теории показывают, что эти частоты равны $\omega, 2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots, p\omega, \dots$, где p целое число и ω частота колебаний или оборотов электрона. Но по физическому существу здесь глубочайшая разница.

По классической теории все лучи испускаются одновременно при движении электрона; по квантовой теории они испускаются при падениях электрона с его орбиты на различные другие орбиты. При этом основное испускаемое по классической теории колебание равно колебанию, которое по квантовой теории испускается при падении электрона на соседнюю орбиту; а обертоны классической теории соответствуют в теории квантовой падениям электрона на вторую, третью, четвертую и т. д. от него орбиту. Тут даже трудно говорить об аналогии; мы имеем дело с внешним, формальным соответствием или даже приблизительным равенством двух рядов чисел. При этом следует помнить, что все сказанное относится только к случаю движения электрона по отдаленнейшим орбитам, т.е. к явлениям, происходящим как бы в окраинах атома. Действительное равенство получается только в пределе, при $n = \infty$, т.е. в бесконечном удалении от ядра атома.

Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 329) дает любопытную интерпретацию формул (24) и (26). Он рассматривает простой ротатор, т.е. атом водорода. По квантовой теории мы имеем две основные формулы

$$\Delta J = h\nu \text{ и } K = \int pdq = nh, \dots \dots \dots (26, a)$$

где ΔJ изменение энергии атома при том падении электрона, которое сопровождается изменением квантового числа орбиты на Δn единиц; K квантовый интеграл, так что $\Delta K = h\Delta n$. Если отсюда взять h и вставить в первое равенство (26, a), то получается

$$\nu \text{ (кв.)} = \frac{\Delta J}{\Delta K} \Delta n (\Delta n = 1, 2, 3, \dots) \dots \dots \dots (27)$$

Обратимся к классической теории, по которой существует только одна основная частота колебаний ν_1 (кл.), равная частоте оборотов ω_n на n -той орбите, см. (21), так что

$$\nu_1 \text{ (кл.)} = \omega_n \dots \dots \dots (27, a)$$

Энергия J атома, когда электрон движется по n -той орбите, равна

$$J = -\frac{cRhZ^2}{n^2}, \dots \dots \dots (27, b)$$

где R постоянная Ридберга для волнового числа; отсюда

$$\frac{1}{h} \frac{dJ}{dn} = \frac{2cRZ^2}{n^3}.$$

Но $hdn = dK$; величина с правой стороны, см. (23), равна ω_n или, см. (27, a), ν_1 (кл.), так что получается

$$\frac{dJ}{dK} = \nu_1 \text{ (кл.)} \dots \dots \dots (27, c)$$

Добавим сюда обертоны (реально не существующие для классической теории резонатора), и мы получаем

$$\nu \text{ (кл.)} = \frac{dJ}{dK} \tau (\tau = 1, 2, 3, \dots) \dots \dots \dots (28)$$

Сравнение формулы (27) и (28) показывает, что разница между классической и квантовой теориями сводится к разнице между теорией бесконечно малых (дифференциальное исчисление) и теорией конечных разностей. Мы рассмотрели ротатор, гармонический и ангармонический осциллятор и общий случай периодической системы, обладающей одной степенью свободы. Перейдем к случаю много-периодической системы; предполагаем, что число s одновременно существующих периодов равно числу степеней свободы. Пусть $\omega_1, \omega_2, \omega \dots \omega_s$ частоты тех s периодических движений, которые существуют в системе, при чем эти частоты несоизмеримы, так что не может быть равенства вида

$$a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + \dots + a_s\omega_s = 0, \quad \dots \dots \dots (28, a)$$

где $a_1, a_2 \dots a_s$ целые числа. Примером такой системы может служить электрон, описывающий плоскую незамкнутую фигуру Лиссажу (т. II) при несоизмеримых частотах ω_1 и ω_2 двух взаимно перпендикулярных колебаний

$$\begin{aligned} x &= A \cos 2\pi(\omega_1 t + \beta_1) \{ \dots \dots \dots (28, b) \\ y &= B \cos 2\pi(\omega_2 t + \beta_2) \} \end{aligned}$$

Квантовая теория показывает, что если состояние системы определяется s обобщенными координатами $q_1, q_2 \dots q_s$, то и число квантовых условий равно s . По отношению к каждой из них система может находиться в целом ряде «возможных» состояний, так что истинное состояние системы в данный момент определяется совокупностью квантовых чисел $n_1, n_2, n_3 \dots n_s$; для другого состояния имеем числа $m_1, m_2, m_3 \dots m_s$. Когда система переходит из второго состояния в первое, то изменения квантовых чисел равны

$$\Delta n_1 = m_1 - n_1, \quad \Delta n_2 = m_2 - n_2, \quad \dots \dots \Delta n_s = m_s - n_s \quad \dots \dots \dots (28, c)$$

Можно доказать, что такое изменение состояния системы сопровождается лучеиспусканием, частота которого, при больших n_i , т.е. $n^i \gg \Delta n_i$,

$$\nu \text{ (кв.)} = \omega_1 \cdot \Delta n_1 + \omega_2 \cdot \Delta n_2 + \omega_3 \cdot \Delta n_3 + \dots \dots \omega_s \cdot \Delta n_s \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right. \dots \dots (29)$$

Отсюда видно, что система может испускать s различных основных колебаний ($\nu = \omega_i$), все обертоны ($\nu = \omega_i \cdot \Delta n_i$) и всевозможные (беря термин из акустики) комбинационные тоны (29). Однако, каждому изменению системы соответствует только одно испускаемое колебание, частота которого выражена общею формулой (29).

Классическая теория говорит, что любая из обобщенных координат q_i , а также и смещение x в любом направлении определяется s -кратным рядом Фурье

$$x = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \dots \sum_{\tau_s} C_{\tau_1 \dots \tau_s} \cos \left\{ 2\pi(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots \omega_s \tau_s) t + \beta_{\tau_1 \dots \tau_s} \right\} \dots \dots (29, a)$$

Здесь каждая сумма распространена на значения $\tau_i = 0, 1, 2, 3, \dots$; амплитуды C и фазовые постоянные β зависят от всех множителей $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_s$.

Такая система испускает, по классической теории, одновременно все колебания, частоты которых определяются общей формулой

$$\nu \text{ (кл.)} = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3 \tau_3 + \dots + \omega_s \tau_s \quad \left. \begin{array}{l} \tau_i = 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (30)$$

Энергия $E_{\tau_{1-s}}$ пропорциональна квадрату амплитуды $C_{\tau_{1-s}}$. Сравнивая (29) и (30), мы видим, что при больших квантовых числах

$$\nu \text{ (кв.)} = \nu \text{ (кл.)} \dots \dots \dots (31)$$

Однако, по классической теории, все «тоны», «обертоны» и «комбинационные тоны», которые все вместе можно назвать парциальными колебаниями, испускаются системой одновременно и непрерывно. По квантовой теории эти же колебания могут по одной все испускаться системой, когда ее изменения происходят в областях больших квантовых чисел ($n_i \gg \Delta n_i$); но эти испускания происходят при событиях, различных по времени или по источнику, когда, напр., имеется большое число одинаковых систем.

Все до сих пор изложенное приводит к следующему результату: квантовая теория дает в области больших квантовых чисел те же частоты колебаний для лучей, испускаемых системой, как и теория классическая.

Если от больших квантовых чисел перейти к небольшим, то формальное равенство двух теорий прекращается. Это видно из следующей таблички, в которой для случая простого ротатора (атом водорода) даны, при различных квантовых числах n , отношения $\nu \text{ (кл.)} : \nu \text{ (кв.)}$ и притом для случая перехода электрона от орбиты n к орбите $n - 1$, т.е. когда $\nu \text{ (кл.)} = \omega_n$ определяется формулой (23)

$$\omega_n = \frac{2cRZ^2}{n^3} \dots \dots \dots (31, a)$$

Для $\nu \text{ (кв.)}$ мы получим выражение, если в (23, a) подставим n вместо m и $n - 1$ вместо n . Получается

$$\frac{\nu \text{ (кл.)}}{\nu \text{ (кв.)}} = \frac{2(n-1)^2}{n(2n-1)} \dots \dots \dots (32)$$

Эта формула дает

$n =$	2	4	6	10	20	40	100	}	. . . (32, a)
$\frac{\nu \text{ (кл.)}}{\nu \text{ (кв.)}} =$	0,333	0,643	0,758	0,853	0,926	0,963	0,985		

Неодинаковость результатов двух теорий при малых квантовых числах особенно ярко выступает, если обратиться, напр., к серии Бальмера, при чем мы, как и выше, падения электрона при $m - n = 2, 3, 4, \dots$ сравниваем с обертонами того колебания, которое дает классическая теория. В серии Бальмера мы имеем не падения электрона от одной орбиты к ряду последовательных других, но, наоборот, падение от ряда орбит ($m = 3, 4, 5, \dots$) на одну и ту же ($n = 2$). Но легко понять, что результаты должны получиться одни и те же. По классической теории (электрон на второй

орбите) мы должны получить один луч, для которого $\nu = \omega$; можно добавить обертоны $\nu = 2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$, которые получились бы при немногих измененных обстоятельствах. Таким образом мы получаем спектр из линий, частоты которых составляют арифметическую прогрессию. Квантовая теория дает серию Бальмера совершенно другого характера, ибо частота ν определяется формулой вида

$$\nu = A - \frac{B}{m^2} \quad (m = 3, 4, 5, \dots) \quad \dots \dots \dots (33)$$

с пределом $\nu = A$ при $m = \infty$. Разница частот соседних линий быстро уменьшается, и бесконечное число линий сосредоточено на небольшом участке спектра. Тут нет даже отдаленной аналогии между выводами двух теорий.

§ 8. Принцип соответствия. В предыдущем параграфе мы довольно подробно рассмотрели те факты, которые послужили Бору основой при формулировке своего принципа соответствия. Укажем еще раз на два из этих фактов. Для простого ротатора мы нашли, см. (24), что при больших n

$$\nu_1 \text{ (кв.)} = \omega = \nu \text{ (кл.)} \quad \dots \dots \dots (34)$$

Для общего случая многопериодической системы мы вывели формулу (31), которая также относится к большим квантовым числам n_i ; мы ее повторяем с добавлением, см. (29) и (30),

$$\left. \begin{aligned} \nu \text{ (кв.)} &= \nu \text{ (кл.)} \\ \Delta n_i &= \tau_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (34, a)$$

Повторим формулировку: квантовая теория дает в области больших квантовых чисел для лучей, испускаемых системой, те же частоты колебаний, как и теория классическая. В последнее время (1923) **Bohr** считает наиболее важным первое из равенств (34), т. е. $\nu_1 \text{ (кв.)} = \omega$, как связывающее квантовочное лучеиспускание с квантовым атомным механизмом.

Исходя из только-что сформулированного факта, **Bohr** строит свой принцип соответствия, который мы назвали столь же смелым, непонятным и для науки плодотворным, как и те три постулата, на которых построена вся квантовая теория строения атома. Принцип соответствия состоит из двух частей:

I. При больших квантовых числах не только частота колебаний, но и все другие свойства излучения делаются одинаковыми с теми свойствами, которые устанавливаются классической теорией.

II. При небольших квантовых числах свойства излучения находятся в соответствии со свойствами классического излучения; это значит, что вторые могут давать руководящие указания для приблизительного определения первых. Признаком соответствия является основное равенство

$$\Delta n_i \text{ (кв.)} = \tau_i \text{ (кл.)} \quad \dots \dots \dots (35)$$

Между свойствами излучения, о которых здесь говорится, стоят на первом плане: интенсивность (энергия) и поляризация, а затем,

как мы увидим, и самое существование излучения, т.-е. возможность его возникновения.

Часть I принципа соответствия представляет смелое обобщение результата, найденного для одного частного свойства излучения (частота колебаний). Часть II — еще более смелая экстраполяция из одной области явлений (большие n) в другую (небольшие n). В простой форме Бор первоначально выразил этот принцип словами: все законы квантовой теории переходят при возрастающих n асимптотически в законы теории классической.

Равенство (35) устанавливает, что чему соответствует в двух теориях; она символически выражает следующую более точную и полную формулировку (Sommerfeld, A. & S., 3-е изд., стр. 703):

Всякому изменению состояния системы, возможному по квантовой теории, соответствует определенное парциальное излучение по теории классической, а именно то, порядковое число τ_i которого равно изменению $\Delta n_i = m_i - n_i$ квантового числа, характеризующему происшедшее изменение состояния системы. Следует вычислить амплитуду и определить характер поляризации этого парциального излучения, пользуясь методами классической теории, и затем перенести результаты на то излучение (или ту спектральную линию), которое определяется соответствующим квантовым изменением состояния системы. Принцип соответствия утверждает, что этим способом получают яркость и поляризация спектральной линии вполне точно для бесконечно больших и приблизительно верно для небольших (но и не очень малых) квантовых чисел.

Bohr подчеркивает, что принцип соответствия отнюдь не может быть рассматриваем как мост, соединяющий квантовую теорию с классической, и как бы сглаживающий различие между их основами. Эти основы непримиримы, они по существу различны. Принцип соответствия представляет исключительно только указание на асимптотически достигаемое равенство между результатами двух теорий.

В вышеприведенной, подробной формулировке говорится о яркости и о поляризации испускаемой спектральной линии. Обратимся сперва к вопросу о яркости, т.-е. об энергии излучения. О ней говорят пункты 3 и 14 в начале предыдущего параграфа; их сравнение обнаруживает с особою ясностью непримиримость основных положений двух теорий. В одной теории говорится о квадрате амплитуды, и это, конечно, относится также к случаю, о котором говорят формулы (29, а) и (30). В другой теории яркость определяется вероятностью данного состояния и события, а именно перехода системы из одного определенного состояния в другое. Принцип соответствия постулирует, что при больших n эта вероятность измеряется точно, а при небольших приблизительно квадратом амплитуды, соответствующей данному событию по классической теории.

Чрезвычайно интересно и характерно то, что говорит Sommerfeld в 4-м изд. A. & S., 1924, стр. 332: «Неизвестная нам статистика квантован-

ных отдельных событий (*Einzelvorgänge*) фактически определяется классической теорией; вычисляя отношение амплитуд для классического спектра, мы получаем истинное отношение яркостей, т.-е. относительную частоту (*Häufigkeit*) соответствующих квантовых событий». И на той же странице: «Классическая теория ошибается, полагая, что отношение яркостей механически определяется характером движения (*durch den Bahnmlauf*) электрона; в действительности она дает (*liefert*) статистику отдельных событий, недостающую квантовой теории, так сказать, вовсе этого не желая (*gewissermassen ohne es zu wollen!*) и не давая себе отчета об ее основах (*und ohne sich in ihren Grundlagen davon Rechenschaft zu geben!*)».

Тот же принцип постулирует, далее, что поляризация лучей, испускаемых по квантовой теории (условия и оговорка те же) равна той, которую выводит классическая теория. Положим, напр., что мы имеем простой ротатор, напр., атом Н или Н⁺ (при круговой орбите), для которого классическая теория дает поляризацию, указанную в п. 5 (начало § 7). Принцип соответствия говорит, что при падении электрона от одной далекой орбиты на соседнюю ($\Delta n = 1$) получается излучение, которое, вообще, поляризовано по эллипсу; в плоскости орбиты имеем прямолинейную поляризацию, а по направлению, перпендикулярному к этой плоскости, — поляризацию по кругу. Следует ожидать, что то же самое относится и к случаю падения электрона на несоседнюю орбиту, когда $\Delta n = 2, 3, 4, \dots$, а также к случаю небольших квантовых чисел n .

Кроме на вопросы об энергии и поляризации излучения, принцип соответствия отвечает, как уже было сказано, и на вопрос о самом существовании излучения, т.-е. на вопрос о возможности того или другого изменения состояния системы. Ответ очень простой: если классическая теория показывает, что одно из излучений отсутствует, т.-е. его энергия равна нулю, или, иначе, если один из коэффициентов C в разложении (29, а), в частном случае (21, с), равен нулю, то соответствующее ему изменение состояния системы невозможно. Точнее: если в (29, а)

$$\left. \begin{aligned} C_{1-s} &= C(\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_s) = 0, \\ \nu \text{ (кв.)} &= 0 \\ \Delta n_i &= \tau_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36)$$

то (29) дает

при чем, см. (35)

Таким образом принцип соответствия делается принципом отбора. Приложим сказанное к простому ротатору; мы знаем, что первоначально Бор считал таковым атом водорода. Классическая теория показывает, что ротатор дает только одно излучение, для которого $\nu = \omega$; обертоны отсутствуют. Принцип соответствия говорит, что по квантовой теории в этом случае возможным должен быть переход электрона только от одной орбиты к соседней ($\Delta n = 1$). Однако, мы знаем, что в спектре водорода имеются линии, которые вызываются падениями электрона $\Delta n = 2, 3, 4$ и т. д. Отсюда следует, что принцип соответствия заставляет нас отказаться от модели атома водорода (и He⁺)

в виде простого ротатора и заменить его такую систему, разложение движения которого дает не только основное колебание, но и его обертоны. К сожалению, мы не можем входить в подробное изложение различных случаев применения принципа соответствия и должны ограничиться указанием некоторых результатов.

Особый интерес представляет случай, когда одна из координат q_1, q_2, q_3, \dots , определяющих состояние системы, представляется координатой циклической; это значит, что энергия системы не зависит от этой координаты, которую обозначим через φ , и что соответствующий ей импульс постоянен, т.е. не зависит от времени. Такой случай мы имеем, когда в атоме существует один внешний, валентный электрон, перемещения которого с одной орбиты на другую представляют возможные изменения состояния системы. Введем цилиндрические координаты r, z и φ , где r расстояние электрона от оси, проведенной перпендикулярно к неизменяемой плоскости, существование которой может быть доказано; начало координат берем на этой плоскости. Для r и z получаются формулы вида (29, а), при чем $s = 2$, так что с правой стороны, в круглых скобках, стоит выражение $\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2$, и сумма (двойная) берется для всех целых чисел τ_1 и τ_2 . Для φ получается подобное же выражение, с добавлением одного члена $2\pi\omega_3 t$, где t время. Если ввести координаты $x = n \cos \varphi$ и $y = n \sin \varphi$, то оказывается, что x и y также определяются формулами вида (29, а), при чем в круглых скобках стоит сумма $\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3$, последний член которой не содержит множителя τ_3 . По классической теории такая система должна испускать, во-первых, прямолинейно поляризованные гармонические колебания, параллельные оси z ; их частоты определяются формулой

$$\nu_z (\text{кл.}) = \omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 \dots \dots \dots (36, a)$$

Во-вторых, по кругам поляризованные движения, перпендикулярные к оси z ; частоты оборотов равны

$$\nu (\text{кл.}) = \omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3 \dots \dots \dots (36, b)$$

Прилагая принцип соответствия, можно строго доказать следующее: так как при ω_3 стоит множитель единица, то азимутальное квантовое число, которое мы обозначали буквой k , может меняться только на $\Delta k = \pm 1$ или 0. Изменению ± 1 соответствуют по кругу поляризованные колебания, параллельные неизменяемой плоскости системы; изменение 0 дает прямолинейно поляризованные колебания, перпендикулярные к этой плоскости. Для водородоподобных атомов неизменяемая плоскость совпадает с плоскостью орбиты электрона, $z = 0$, прямолинейные колебания отпадают, и $\Delta k = 0$ делается невозможным. Таким образом важное правило отбора (глава III, § 8) выведено из принципа соответствия. Все сказанное относится к атому, не подверженному внешнему полю, электрическому или магнитному. Классическая теория показывает, что при наличии поля должны существовать колебания, параллельные направлению z этого поля; а принцип соответствия показывает, что в этом случае должно быть возможно такое изменение состояния атома, при котором $\Delta k = 0$. На этот факт, подтверждаемый на опыте, мы уже неоднократно указывали.

Наиболее непонятным следует признать в принципе соответствие определения относительной яркости спектральной линии коэффициентом в разложении движения электрона в ряд Фурье. Опыты измерения ионизационного потенциала, которые мы рассмотрим ниже, ясно доказывают, что эта яркость определяется статистически. И по квантовой теории, и фактически вопрос о яркости есть вопрос статистический, вообще имеющий смысл только при наличии огромного числа одинаковых систем, т.-е. атомов. Непонятно, каким образом такой статистический вопрос может решаться путем анализа атомного механизма. Если даже исходить из асимптотического сближения результатов двух теорий, все же непонятно, как может получиться статистический закон из вычисления, основанного на классической теории и не имеющего никакого отношения к статистике (см. выше цитату из книги Sommerfeld'a).

Существует, однако, еще один, до сих пор нами незатронутый, вопрос, который ложится густым туманом на принцип соответствия, вносит в него элемент неясности, неопределенности, а в связи с этим — и произвола. Дело вот в чем. Мы полагаем, что система переходит от одного состояния A к другому B . Квантовая теория признает их оба возможными, а бесконечное число промежуточных состояний, за единичными исключениями (при $\Delta n > 1$) — невозможными. При очень больших n эти два состояния мало друг от друга отличаются. Но принцип соответствия относится и к небольшим n (пункт II в начале этого параграфа) и в этом его главное значение. Он утверждает, что анализ состояния системы, т.-е. движения электрона, приводящей к формуле вида (29, а), дает, на основании классической теории, свойства излучения, сопровождающего переход системы из состояния A в состояние B . Но тут возникает принципиальный вопрос: которое из двух состояний, A или B , следует подвергнуть классическому анализу? При огромных n этот вопрос отпадает; но при не очень больших n он встает перед нами во весь рост. Этот вопрос не решен, и в его наличии заключается тот туман, который мы только-что упомянули. Анализ двух состояний может дать совершенно различные результаты, как видно из следующего примера. Положим, что мы имеем атом водорода с эллиптическими и круговыми орбитами (гл. III, § 6), и что электрон переходит от эллиптической (A) орбиты на круговую (B). Ясно, что классический анализ дает совершенно различные результаты для A и для B . Состояние A дает (см. ниже) основное колебание и его обертоны; состояние B — только одно основное колебание, притом другое, чем A , и отсутствие всяких обертонов. Как же поступить для определения относительной яркости спектральной линии, т.-е. вероятности перехода системы от A к B ? Возможны различные ответы, и только сравнение результатов с данными опыта может привести к решению вопроса, к рассеянию тумана. Можно, напр., подвергнуть оба состояния классическому анализу, т.-е. определить коэффициенты разложения Фурье, и затем взять нечто среднее, но какое среднее — неизвестно. Если одно из парциальных колебаний (30) имеется в одном из двух состояний, но отсутствует в другом, то мы будем склонны допустить, что соответствующее изменение Δn , квантовых чисел возможно, но мало вероятно. Если парциальное колебание (30) отсутствует в обоих

состояниях, то казалось бы, что соответствующий квантовый переход невозможен. Однако, опыт показывает, что (при небольших n) такое заключение неправильно. Приходится подвергнуть классическому анализу также и промежуточные состояния, невозможные по квантовой теории, и только в случае, если одно из колебаний (30) отсутствует не только в крайних состояниях A и B , но и во всех промежуточных, мы можем заключить, что соответствующее изменение состояния (29), при чем $\Delta n_i = \tau_i$, невозможно. Математически строго может быть доказана следующая теорема: испускаемая по квантовой теории частота равна определенным образом взятому среднему из частот всех промежуточных состояний, вычисленных согласно классической теории. Эта теорема вытекает непосредственно из формул (27) и (28).

Почти все вопросы, которых мы коснулись в этом и в предыдущем параграфе, разобраны в первой четверти упомянутой нами прекрасной книги Е. Buchwald'a (1923); они составляют как бы введение в учение о принципе соответствия. Вся остальная часть книги посвящена изложению математического метода получения формул вида (29, а) и приложениям принципа соответствия к движению электрона по эллипсам Кеплера и Зоммерфельда (гл. III, §§ 6 и 7), к вопросу о спутниках спектральных линий, к явлениям Земана и Штарка, к атомам, содержащим более одного электрона, к молекулам и т. д. Относительно всего остального материала мы должны отослать читателей к упомянутой книге. Об одном только вопросе скажем несколько слов, а именно о разложении движения электрона по Кеплеровскому эллипсу на гармонические колебания. Ядро атома находится в одном из фокусов эллипса. Электрон движется по эллипсу с неравномерною скоростью, оставаясь дольше на той половине орбиты, которая более удалена от ядра атома. Введем обыкновенные декартовы координаты x и y с началом в центре эллипса, и пусть ядро находится на стороне отрицательной оси x . Среднее во времени значение координаты x оказывается равным $\frac{1}{2}\varepsilon a$, где a полуось эллипса, ε эксцентриситет. Это x есть координата точки, лежащей как раз в середине между центром эллипса и вторым его фокусом; она называется электрическим центром эллипса. Оказывается, что движение электрона по эллипсу может быть разложено на бесконечное число равномерных движений по круговым орбитам, общий центр которых находится в электрическом центре эллипса. Частоты оборотов по этим эллипсам составляют арифметическую прогрессию $\omega, 2\omega, \dots, \tau\omega, \dots$. Коэффициенты в разложениях вида (29, а) для x и y имеют сложный вид; они выражаются через Бесселевы функции от $\tau\varepsilon$. Для движения электрона по эллипсу Зоммерфельда (гл. III, § 7) также получается бесконечное число круговых движений, при чем частоты оборотов равны $\tau\omega + \omega_0$, где ω_0 частота оборотов самого эллипса (см. рис. 9, гл. III, § 7). Мы должны ограничиться этими намеками.

Заключение. В этой главе мы рассмотрели ряд вопросов, относящихся к учению о линейных спектрах. Необходимо, однако, отметить, что мы вовсе не касались трех важных и обширных отделов этого учения,

а именно: 1) рентгеновых лучей, 2) явлений Земана и Штарка, 3) ионизации газов ударами электронов. Эти отделы дают богатый материал, дополняющий и разъясняющий многое из того, что нами было изложено. Вопросы первый и третий рассмотрены ниже (гл. VI и IX).

ЛИТЕРАТУРА.

К § 1.

- F. Paschen und R. Götze.* Seriengesetze der Linienspektren, Berlin, 1922.
A. Fowler. Report on Series in line spektra, London, 1922.
W. M. Hicks. Treatis on the analysis of spektra, Cambridge, 1922.
E. Fues. Annal. d. Phys. (4) 63, p. 1, 1920.

К § 2.

- W. Ritz.* Собрание сочинений, p. 162, Paris. Gauthiers - Villars, 1911.

К § 3.

- W. Kossel u. A. Sommerfeld.* Verh. d. D. phys. Ges. 1919, p. 240.
F. Paschen. Annal. d. Phys. (4) 60, p. 405. 1919; 63, p. 201, 1920.
P. Zeeman & H. W. J. Dik. Annal. d. Phys. (4), 71, p. 199, 1923.
H. Reinhamer. Annal. d. Phys. (4) 71, p. 162, 1923.
L. A. Sommer. Annal. d. Phys. (4) 75, p. 163, 124.
Eder u. Valenta. Denkschr. Wiener Akad. 61, p. 347, 1894.
Lorenzen. Дисс. Tübingen, 1913.
Д. С. Рождественский. Труды Госуд. Оптыч. Инстит. Т. I, № 6, 1920. Т. II, № 7, 8, 9, 13, 1921. Т. III, № 18, 1924; № 6, 7 и 8 по-немецки в Verhandl. des Optischen Instituts, Берлин 1921 и 1922; № 9 по-английски, там же, Берлин 1923.
A. Fowler. Phil. Trans. R. Soc. 214 A, p. 225, 1914.
A. Sommerfeld. A. & S., 3-е изд., p. 721—726, 1922; Münch. Akad. Ber. 1916.
J. Weinacht. Дисс. Мюнхен, не напечатана.
E. Fues. Ztschr. f. Phys. 11, p. 364, 1922; 12, p. 1, 1923.
W. Thomas. Ztschr. f. Phys. 24, p. 161, 1924.
E. Schroedinger. Ztschr. f. Phys. 4, p. 347, 1921.
Van Urk. Ztschr. f. Phys. 13, p. 268, 1923.
G. Wentzel. Ztschr. f. Phys. 19, p. 53, 1923.

К § 4.

- A. Sommerfeld.* Ann. d. Phys. (4) 63, p. 221, 1920; 470, p. 32, 1923; Phys. Ztschr. 1923, p. 360; Ztschr. f. Phys. 19, p. 221, 1923.
F. A. Saunders. Astrophys. J. 50, p. 2, 1919; 51, p. 23, 1920.
W. Meissner. Ann. d. Phys. (4) 65, p. 378, 1920.
С. Попов. Ann. d. Phys. (4) 45, p. 147, 1914.
Ю. А. Крутков. Добавление к немецкому переводу главы 4 статьи *Д. С. Рождественского* (Труды Гос. Опт. Инст., т. I, № 6, 1920), изд. Книга (Книга), Берлин, 1922.
M. A. Catalán. Trans. R. Soc. 223, p. 127, 1922.
A. Landé. Phys. Ztschr. 1921, p. 417.
Fulcher. Phys. Ztschr. 1912, p. 1140.
Croze. Ann. de phys. (9) 1, p. 37, 1914.
E. Gehrcke. Tätigkeitsber. d. Phys. - Techn. Reichsanstalt, 1921.
J. Stark. Annal. d. Phys. (4) 52, p. 255, 1917.
E. Goldstein. Verh. d. d. Phys. Ges. 1913, p. 402.
Curtis. Proc. R. Soc. 89, p. 146, 1914.

- A. Fowler.* Proc. R. Soc. 91, p. 210, 1915.
F. Paschen. Ann. d. Phys. (4) 71, p. 142, 537, 1923.
A. Fowler. Proc. R. Soc. 103, p. 413, 1923; 105, p. 299, 1924.
Simeon. Proc. R. Soc. 102, p. 484, 1922; 104, p. 368, 1923.
Millikan. Astrophys. J. 53, p. 159, 1921.
Hutchinson. Astrophys. J. 58, p. 291, 1923.

К § 5.

- R. W. Wood.* Phil. Mag. (6) 18, p. 530, 1909.
J. Holtzmark. Phys. Ztschr. 1919, p. 88.
J. Hartmann. Phys. Ztschr. 1917, p. 429.
W. Steubing. Ann. d. Phys. 64, p. 673, 1921.
J. Franck. Ztschr. f. Phys. 5, p. 428, 1921.
W. Kossel. Annal. d. Phys. (4) 49, p. 229—362, 1916.
M. Born. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 679; Ztschr. f. Phys. 5, p. 428, 1921.
K. Fajans. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 714, 723.
M. Born. u. W. Gerlach. Ztschr. f. Phys. 5, p. 428, 1921.
W. Gerlach. Phys. Ztschr. 1923, p. 467.
W. Gerlach. u. F. Gromann. Ztschr. f. Phys. 18, p. 239, 1923.
P. Knipping. Ztschr. f. Phys. 7, p. 328, 1921.
H. Koenen. Annal. d. Phys. (3) 65, p. 257, 1898.

К § 6.

- F. Paschen u. R. Götze,* см. § 1.
R. Ladenburg. Die Naturwiss. 1920, p. 5.
K. W. Meissner. Annal. d. Phys. (4) 71, p. 135, 1923.
V. Thorsen. Naturwiss. 1923, p. 78; 1924, p. 705.
F. M. Walters. Journ. Wash. Acad. 13, p. 243, 1923; Journ. Opt. Soc. Amer. 8, p. 245, 1924.
Hagenbach u. Schumacher. Annal. d. Phys. (4) 71, p. 19, 1923.
O. Laporte. Ztschr. f. Phys. 23, p. 135, 1923; 26, p. 1, 1924.
H. Gieseler u. W. Grotrian. Ztschr. f. Phys. 25, p. 163, 1924.
L. Goudsmit. Amsterd. Akad. Wetensch. 1924, p. 107.
A. S. King. Astroph. Journ. 37, p. 239, 1913; 56, p. 351, 1922.
E. v. Angerer u G. Joos. Naturwiss. 1924, p. 140; Annal. d. Phys. (4) 74 p. 743, 1924.
A. Catalán. Anales de la Sociedad Espanola d. fis. y quimica 21, p. 464, 1923.
W. Gerlach. Materie, Elektrizität, Energie, Dresden—Leipzig, 1923, p. 103.
W. Heisenberg. Ztschr. f. Phys. 8, p. 273, 1921.
W. Wien. Münch. Ber. 1922, p. 119; Annal. d. Phys. (4) 69, p. 325, 1922.

К § 7.

- N. Bohr.* Kgl. Danske Vidensk. Skrift. Afd. 8, Raecke IV, 1. Kopenhagen 1918.
H. A. Kramers. Intensity of Spectral Lines. Kgl. Danske Vidensk. Skrift. Afd. 8, Racke III, 3 Kopenhagen 1919.
P. S. Epstein. Annal. d. Phys. (4) 58, p. 553, 1919.
H. A. Kramers. Naturwiss. 1923, p. 550.
Ю. А. Крэмков. Успехи физ. наук. II, 2, стр. 272, Москва, 1921.
E. Buchwald. Das Korrespondenzprinzip. Saml. Vieweg № 67, Braunschweig, 1923.

К § 8.

- N. Bohr.* Ztschr. f. Phys. 13, p. 117, 1923, см. p. 142 в след.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Лучи Рентгена.

§ 1. Введение. В т. V (глава XIII) мы познакомились с тем, что было известно о лучах Рентгена в самом начале 1914 года. Напомним бегло самое существенное, вводя местами некоторые добавления. Рентгеновы лучи возникают в том месте, где поток быстро движущихся электронов, напр., катодный луч, ударяется в антикатод. Пусть V выраженная в эл.-магн. единицах разность потенциалов между катодом и антикатодом, e и m заряд и масса электрона, v скорость электронов в момент их удара о поверхность антикатада; их начальную скорость при выходе из катода можно принять равную нулю. В этом случае работа eV электрических сил при движении электрона должна равняться кинетической энергии $\frac{1}{2}mv^2$ электрона при ударе в антикатод; таким образом мы получаем основное равенство

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

связывающее разность потенциалов V со скоростью v . Здесь e и V выражены в эл.-магн. единицах, m в граммах, v в сантиметрах в секунду. Формула (1) дает

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V} \frac{c.m}{сек} \dots \dots \dots (1, a)$$

Если V , как это общепринято, выражать в вольтах, то численное значение разности потенциалов уменьшится в 10^8 раз, а потому для v получается

$$v = 10^4 \sqrt{2 \frac{e}{m} V} \frac{c.m}{сек} \dots \dots \dots (1, b)$$

Вместо $\frac{e}{m}$ подставим число, см. (28) гл. I, $1,769 \cdot 10^7$; получается

$$v = 10^8 \sqrt{0,354 V} \frac{c.m}{сек} = 10^3 \sqrt{0,354 V} \frac{к.м}{сек}, \dots \dots \dots (2)$$

или, если под корнем написать 0,36, приблизительно (c = скорости света, т.-е. $3 \cdot 10^5 \frac{к.м}{сек}$),

$$v = 600 \sqrt{V} \frac{к.м}{сек} = \frac{1}{5} \sqrt{V} \frac{c}{100} \frac{к.м}{сек} \dots \dots \dots (3)$$

Последняя формула показывает, что скорость, приобретенная электроном в любом электрическом поле при пробеге через разность потенциалов в V вольт, составляет $\frac{1}{5}\sqrt{V}$ процентов скорости света. Эта же формула дает нам скорость электронов катодного луча при их ударе об антикатод, если разность потенциалов катода и антикатада равна V вольтам. Поразительно, какие громадные скорости приобретает электрон, пробежав сравнительно небольшую разность потенциалов V ; это видно из следующей таблички, в которой даны V в вольтах, а скорость v в километрах в секунду и в долях скорости света.

$$\begin{array}{l}
 V = \\
 v =
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{cccc}
 1 & 25 & 100 & 10000 \text{ вольт} \\
 600 & 3000 & 6000 & 60000 \frac{\text{к.м}}{\text{сек}} \\
 \frac{1}{500} & \frac{1}{100} & \frac{1}{50} & \frac{1}{5}c
 \end{array}
 \right\} \dots \dots (4)$$

Мы видим, что скорость электрона вполне определяется числом вольт, пройденных этим электроном. Вследствие этого общепринято выражать скорость электронов в вольтах, как это ни звучит странно. Переход от вольтов к километрам в секунду или к долям скорости света дается формулой (3). Говорят, напр., о скорости электронов в 100 вольт; она равна $6000 \frac{\text{к.м}}{\text{сек}}$ или $\frac{1}{50}c$. Удобство обозначения скорости v в вольтах основано на том, что на практике измеряется именно та разность потенциалов между началом и концом пути, пройденного электроном (напр., между катодом и антикатодом), которая вполне определяет скорость v .

Возвращаемся к тому, что в т. V уже изложено о рентгеновых лучах. Мы познакомились с вторичными лучами, возникающими у поверхности вещества, на которую падают лучи первичные, испускаемые антикатодом. Далее, мы рассмотрели вопрос о поглощении рентгеновых лучей различными веществами, что привело нас к понятию о лучах мягких и жестких, а также вопрос о поляризации рентгеновых лучей.

Рентгеновы лучи бывают рассеянные и характеристичные; последние были открыты (1907) Barkla и Sadler'ом, которые заметили существование двух групп лучей K и L . Добавим, что Le Roux уже в 1896 г., заметив неоднородность рентгеновых лучей, испускаемых антикатодом, и их изменение под влиянием металлических экранов, пришел к выводу, что «металлы, повидимому, обладают свойством особого рода флюоресценции». Затем Sagnac (1897) открыл селективное поглощение рентгеновых лучей металлами, т.-е. лучей, характеристичных для данного металла.

Фотоэлектрическое действие рентгеновых лучей заключается, как мы видели, в том, что поверхность тела, на которую падают эти лучи, испускает электроны; это действие, по своему характеру, вполне аналогично фотоэлектрическому действию лучей видимых и ультрафиолетовых (т. V). В тесной связи с ним находится ионизация газов рентгеновыми лучами. Напомним, что эти лучи действуют на фотографическую пластинку и на флюоресцирующую поверхность.

Великое открытие Laue (1912) диффракции рентгеновых лучей в кристаллах, возникновение спектроскопии рентгеновых лучей и учения о структуре кристаллов также уже были упомянуты в т. V, ко времени выхода которого это были вопросы новые, и к их разработке ученые только начали приступать. Из двух бессмертных работ Moseley'a упомянута в т. V только первая (1913). Группам спектральных линий *K* и *L* была посвящена всего только одна страница.

Однако, то, что было изложено в т. V, вполне доказывало, что рентгеновы лучи представляют особый вид лучистой энергии, отличающийся от ранее известных прежде всего тем, что длина волны λ этих лучей значительно меньше, а частота колебаний больше, чем для крайних ультрафиолетовых лучей. Мы увидим, что эта длина волны имеет всевозможные значения от $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ до $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$ (считая также «мягкие» лучи γ , см.

§ 3); отсюда следует, что спектр рентгеновых лучей расположен далеко за спектром ультрафиолетовых лучей, кратчайшая измеренная длина волны которых еще недавно (1923) оказывалась приблизительно равной 500 \AA . Спектр рентгеновых лучей занимает около 7 октав; ее середина находится на расстоянии 13 октав от середины спектра видимых лучей, а его концы на расстоянии почти 16 октав от крайних видимых фиолетовых лучей. Если спектр электрических лучей ограничить со стороны больших длин волн лучом, для которого $\lambda = 4 \text{ км}$, то весь спектр лучистой энергии от $\lambda = 4 \text{ км}$ до $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$ составляет 50 октав. Длины волн λ и числа колебаний ν двух крайних лучей этого спектра следующие:

$$\left. \begin{array}{cc} \lambda & \nu \\ 4 \text{ км} & 75000 \\ \frac{1}{14} \text{ \AA} & 4 \cdot 10^{19} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4, a)$$

Для крайних рентгеновых лучей имеем чудовищное число колебаний $4 \cdot 10^{19}$. Чтобы характеризовать это число, представим себе, что какая-либо частица совершает один миллион колебаний в секунду; нужен один миллион лет, чтобы эта частица совершила $4 \cdot 10^{19}$, т.-е. то число колебаний, которое в крайнем рентгеновом луче совершается в одну секунду! Отношение длин волн двух крайних лучей (4, а) равно $0,5 \cdot 10^{13}$, т.-е. полумиллиону миллиардов. Размер атома можно принять примерно равным одному опгстрему; разность длин волн двух желтых натриевых линий D_1 и D_2 равна 6 опгстремам. Это дает для длины волны крайнего рентгенового луча

$$\lambda_{min} = \frac{1}{14} \text{ \AA} = \frac{1}{140 \cdot 10^6} \text{ м.м} = \frac{1}{90} (D_1 - D_2) = \frac{1}{14} \text{ атома} \dots (4, b)$$

Итак, вся длина волны этого луча в 90 раз меньше разности длин волн двух, как известно, весьма близких друг другу лучей, из которых складывается желтая натриевая линия. Следует, впрочем, заметить, что здесь идет речь о длине волны луча γ , испускаемого радиоактивными

веществами (т. V); но так как эти лучи по существу тождественны с лучами, возникающими у антиматериального рентгеновского трубки, мы их здесь и рассматриваем вместе с лучами Рентгена.

Рассеянные лучи дают спектр сплошной или непрерывный, или, как его по аналогии с лучами видимыми иногда называют, «белый» спектр. Отметим важную особенность, которая заключается в том, что сплошной спектр всегда имеет резкую границу со стороны малых длин волн λ . Эта граница находится при тем меньших λ , чем больше скорость v катодных лучей, вызывающих данное рассеянное излучение.

Характеристические лучи дают спектр линейный, т.-е. подобный спектру лучей, испускаемых светящимися газами и парами. Однако, между теми и другими спектрами существует фундаментальная разница. Спектр газов и паров зависит от лучеиспускающего вещества; каждое вещество имеет свой спектр, и лишь особые, тщательные и сложные исследования могут раскрыть те или другие родственные черты между спектрами различных веществ, как это было изложено в предыдущей главе. Совершенно другое мы видим в спектрах характеристических лучей, получаемых от различных элементов, покрывающих поверхность антиматериального. Все элементы имеют, в известных, но весьма широких пределах, совершенно одинаковые рентгеновы спектры: это значит, что число, относительное расположение и относительная яркость линий не зависят от лучеиспускающего вещества. Поэтому можно говорить вообще о «рентгеновом спектре», о его структуре, не добавляя названия вещества, дающего этот спектр. Влияние этого вещества сказывается на том положении, которое вся совокупность спектральных линий занимает на общей спектральной шкале лучистой энергии, или, иначе говоря, длины волн спектральных линий зависят от рода вещества, при чем эта зависимость очень простая: чем больше атомный номер Z элемента, тем более его рентгеновый спектр отодвинут в сторону уменьшающихся длин волн, тем более жестки (проникающи) те отдельные лучи, из которых состоит весь «спектр рентгеновых лучей». Итак, зависимость спектра от вещества выражается положением, но не структурой спектра; при переходе от одного элемента к другому весь спектр, целиком, передвигается в ту или другую сторону. Так как порядковое число Z , за четырьмя исключениями, меняется параллельно атомному весу A , мы можем сказать, что рентгеновы лучи тем более жестки, чем тяжелее атомы, испускающие эти лучи.

Спектр рентгеновых лучей состоит из групп линий. В настоящее время (1925) таких групп известно четыре; они обозначаются буквами K , L , M и N . Каждая группа состоит из определенного числа линий, относительные расположения и яркости которых также вполне определенные. Из них группа K расположена наиболее далеко от видимой части спектра; в ее состав входят лучи наиболее жесткие, с наименьшей длиной волны. Группа L состоит из более мягких лучей; она расположена ближе к ультрафиолетовым лучам и отделена от группы L промежутком, длина которого доходит до нескольких октав. Еще мягче лучи группы M , а наиболее

мягкими оказываются недавно (1923) открытые лучи N ; их длина волны наибольшая, доходящая до $17,66 \text{ \AA}$. В виде примера укажем на расположение спектра вольфрама ($Z=74$): группа K расположена между $178 X$ ($0,178 \text{ \AA}$) и $213 X$, группа L между $1025 X$ и $1675 X$, группа M между $6066 X$ и $6973 X$ ($6,973 \text{ \AA}$). Не следует, однако, думать, что у всех элементов найдены все линии всех четырех групп. Это далеко не так! Во-первых, каждая группа могла быть наблюдаена лишь для определенного ряда элементов, порядковые числа Z которых заключаются между некоторыми пределами Z_1 и Z_2 , где мы полагаем $Z_1 < Z_2$. Так, группа K исследована для всех элементов от Na ($Z_1=11$) до Pt ($Z_2=78$); группа L для элементов от Fe ($Z_1=26$) до U ($Z=92$); группа M — от Dy ($Z_1=66$) до U ($Z_2=92$); группа N известна только для Bi ($Z=83$), Th ($Z=90$) и U ($Z=92$). Для элементов от Na (11) до Mn (25) известна только одна группа K ; три группы K , L и M найдены для немногих элементов от Dy (66) до Pt (78), напр., для W (74), для которого расположение этих групп было нами указано. Несомненно, что группы K , L , M , N находятся в спектрах многих элементов, находящихся внеуказанных пределов, т.-е. K для $Z < 11$ и $Z > 78$ (см. стр. 182), L для $Z < 29$, M для $Z < 66$ и N для $Z < 83$. Но эти группы не могли быть исследованы, так как длина волны соответствующих лучей слишком велика ($\lambda > 18 \text{ \AA}$), и метод Laue к ним неприменим. Чем мягче группа, тем больше должно быть порядковое число элемента, в спектре которого эта группа удобно наблюдается. Во-вторых, одна и та же группа содержит неодинаковое число линий в спектрах различных элементов. Это значит, что из тех линий, которые входят в данную группу, все могут быть наблюдаемы лишь в спектрах немногих элементов. Для остальных элементов наблюдение тех или других линий невозможно, при чем могут быть разные причины: или длина волны слишком велика, или линии слишком слабы, чтобы можно было обнаружить их наличие, или некоторые линии не могут возникнуть по причине, о которой будет сказано ниже.

Добавим еще одно важное замечание, относящееся к условию возникновения какого-либо из рентгеновых лучей; пусть λ длина волны этого луча, который может быть первичным, вызванным потоком электронов (катодным лучем), ударяющихся в антикатод, или вторичным, вызванным другими рентгеновыми лучами, падающими на поверхность какого-либо тела. Жесткость рентгенового луча определяется, как мы видели, длиной волны. Условимся катодные лучи считать тем более жесткими, чем больше их скорость, выраженная хотя бы в вольтах, см. (3). Условие возбуждения луча можно выразить словами: возбуждающие лучи должны быть более жестки, чем лучи возбужденные. Это надо понимать следующим образом: если характеристичные лучи длины волны λ являются лучами вторичными, т.-е. возбуждаются рентгеновыми лучами, то длина волны λ последних должна быть меньше λ . Если же мы имеем дело с первичным лучем, то жесткость, т.-е. скорость (в вольтах) катодных лучей должна превышать некоторую минимальную величину V_{min} , как бы эквивалентную жесткости возникающего луча. Связь между V_{min} и λ будет указана ниже. В первом из этих двух случаев приведенное условие вполне соответствует закону Stokes'a, относящемуся к флюоресценции (т. II).

Весьма важно отметить следующее обстоятельство. Положим, что λ' или V_{min} достигли того значения, которое соответствует условию появления наиболее жесткой линии (с наименьшим λ) одной из групп K, L, M, N ; тогда сразу появляются все линии этой группы. Можно было ожидать, что менее жесткие линии данной группы появятся раньше, т.е. при бóльшем λ' (менее жестком возбуждающем луче) или при скорости электронов, которая меньше того V_{min} , которое необходимо для возникновения наиболее жесткого из лучей этой группы.

Относительная яркость J линий данной группы не зависит от величины $V \geq V_{min}$. Она растет в зависимости от V по закону

$$J = a (V - V_{min})^{\frac{3}{2}}, \dots \dots \dots (5)$$

который нашли Webster и Clark (1917).

§ 2. Работа Moseley'a. В декабре 1913 г. и в апреле 1914 г. появились две бессмертные статьи молодого английского ученого Н. Г. J. Moseley'a, погибшего в 1915 г. во время войны в Турции от шальной пули в то время, как он в тылу работал у телефона. Основные статьи, в которых Bohr изложил свое учение о строении атома, появились в июле и ноябре 1913 года. Moseley всецело принимает учение Bohr'a и на нем основывает свои рассуждения. Понятно, что он при этом принимал ту картину строения атома, которая соответствует учению Бора в его первоначальной форме, при чем кольца электронов играли весьма важную роль. Мы видели, что от представления о таких кольцах пришлось впоследствии отказаться. Поэтому не удивительно, что некоторые из представлений и выводов Moseley'a теперь уже не могут быть приняты, как не соответствующие действительности. Однако, в виду огромного исторического значения двух статей Moseley'a мы подробно изложим их содержание, указывая, конечно, на те рассуждения, которые впоследствии пришлось видоизменить.

W. H. и W. L. Bragg (отец и сын) первые измерили (начало 1913 г.) длины волн характеристичных лучей платины. Затем Н. Г. J. Moseley и С. G. Darwin (июль 1913) расширили эти наблюдения, измерив λ для пяти линий и исследовав также непрерывный спектр, испускаемый платиной; наконец, W. H. Bragg измерил λ для некоторых линий спектров Ni, Wo и Rh. Из этих работ уже вытекало, что в рентгеновом спектре находятся две группы линий K и L . В первой работе (декабрь 1913) Н. Г. J. Moseley показал сперва, что в каждой из двух групп K и L находятся, прежде всего, две наиболее интенсивные линии, которые он обозначил через α и β ; иногда употребляются для них обозначения K_α и K_β , L_α , L_β . Лучи α более интенсивны, или, как часто говорят, более «ярки», чем лучи β , и их длина волны больше, чем длина волны лучей β . Обозначая длины волн через λ_α и λ_β , яркости через J_α и J_β , имеем:

$$\lambda_\alpha > \lambda_\beta \text{ и } J_\alpha > J_\beta \dots \dots \dots (6)$$

На рис. 16 символически изображены четыре луча α и β групп K и L , при чем длины волн λ предполагаются убывающими слева направо; более яркие линии α изображены более толстыми штрихами. Лучи α и β ,



Рис. 16.

принадлежащие одной группе (K или L), находятся весьма близко друг от друга; их расстояние определяется немногими десятими долями онгстрема. Расстояние же групп K и L данного элемента, как было сказано, доходит до нескольких октав. В виде примера приводим длины волн лучей K_α и L_α в онгстремах для циркония ($Z = 40$) и для серебра ($Z = 47$)

	Zr (40)	Ag (48)
K_α	0,794	0,650
L_α	6,091	4,170

Moseley нашел в группе L , кроме лучей α и β , еще три луча, которые он обозначил через γ , ϵ и φ . Лучи K он исследовал от Al (13) до Ag (47), лучи L от Zr (40) до Au (79). Вот тут-то он и открыл, что лучи K и L

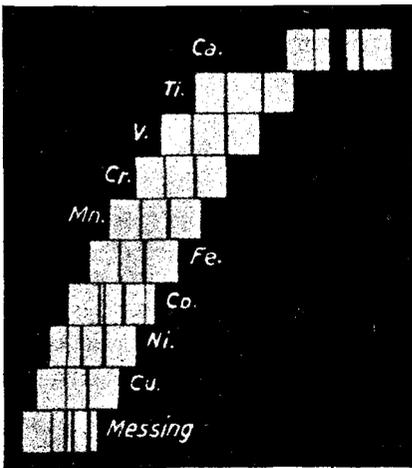


Рис. 17.

правильно перемещаются в сторону уменьшающихся длин волн, когда в системе элементов переходить от одного к другому в порядке увеличивающихся порядковых чисел. На рис. 17 воспроизведен знаменитый рисунок из первой работы Moseley'a; здесь показаны для ряда элементов линии K , расположенные так, что длины волн увеличиваются слева направо (видимый спектр находится далеко направо). Здесь подтверждается, что в периодической системе Co (27) стоит раньше Ni (28), хотя их атомные веса расположены в обратном порядке. Далее видно, что испускание рентгеновых лучей есть явление атомное, а потому аддитивное (т. Д), ибо Co, кото-

рый содержал следы Ni и Fe, дал также линии последних двух металлов. Последний снизу спектр, полученный от латуни, содержит линии цинка и меди. Итак, положение рентгеновых спектров определяется порядковым числом Z элемента. Изучение этих спектров дает возможность определить порядковые числа всех элементов, если одному из элементов приписать определенное значение Z . Moseley так и поступил, приняв для Al значение $Z = 11$. При этом он мог впервые указать, как общее число элементов до урана (92), так и порядковые номера элементов, до сих пор не открытых. На рис. 18 показаны также линии K для ряда элементов от As (33) до Rh (45) по Siegbahn'y; число линий здесь больше, чем на рис. 17.

Значение двух работ Moseley'a далеко не исчерпывается тем, что он открыл первенствующее значение порядковых чисел Z элементов. Он нашел также общую формулу, связывающую частоту колебаний ν определенного спектра элемента с порядковым числом Z того же элемента. Эту связь он выражает общию формулою вида

$$\nu = A(Z - b)^2, \dots \dots \dots (7)$$

где A и b постоянные, т.-е. одинаковые для всех элементов, но различные для различных спектральных линий. Для линий K_α и L_α Moseley находит

$$\left. \begin{aligned} K_\alpha \dots \dots b = 1 \\ L_\alpha \dots \dots b = 7,4 \end{aligned} \right\} \dots \dots (7, a)$$

Вместо (7) можно написать, положив $\sqrt{A} = a$

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \dots \dots (8)$$

Это значит, что квадратный корень из частоты колебаний ν есть линейная функция порядкового числа Z . Мы увидим ниже, что формула (8) не может считаться вполне точной.

Перейдем теперь к теоретическим соображениям, которыми Moseley старался доказать необходимость связи, выраженной формулой (8). Он исходит из теории Бора в ее первоначальном виде, предполагающей, что ядро атома окружено электронными кольцами, и пользуется формулой (35, a) главы III:

$$\nu_{ki} = c R (Z - s_p)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\}, \dots \dots \dots (9)$$

где ν_{ki} частота колебаний луча, испускаемого атомом, когда электрон перескакивает от k -той орбиты на i -тую ($k > i$); c скорость света, R постоянная Ридберга, см. (32) гл. III; s_p выражение, зависящее от числа p электронов на кольце, при чем для p_i имеем $s_4 = 0,957$ или приблизительно

$$s_4 = 1 \dots \dots \dots (9, a)$$

см. (35) и (35, b) гл. III. Moseley предположил, что луч K_α получается при перескоке электрона от второго кольца на первое ($i = 1, k = 2$), а линия — L_α при перескоке от третьего кольца на второе ($i = 2, k = 3$).

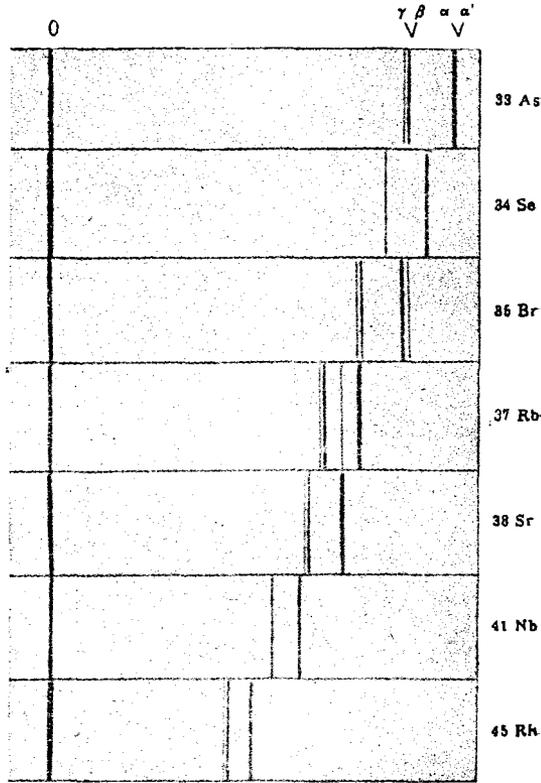


Рис. 18.

Прежде всего ясно, что формулы (7) и (9) делаются тождественными, если положить

$$\left. \begin{aligned} A &= cR \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \\ b &= s_p \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (9, b)$$

Вводя вместо i и k те числа, которые соответствуют указанным перескокам электрона, мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \text{для } K_\alpha \dots \nu &= \frac{3}{4} cR (Z - b)^2 \\ \text{для } L_\alpha \dots \nu &= \frac{5}{36} cR (Z - b')^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

Во второй формуле мы пишем b' , так как постоянная имеет неодинаковые значения для лучей K_α и L_α . Если частоты для этих лучей обозначить через $\nu(K)$ и $\nu(L)$ и ввести сокращенные обозначения $Q(K)$ и $Q(L)$, то получается

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{\frac{\nu(K)}{\frac{3}{4} cR}} &= Q(K) = Z - b \\ \sqrt{\frac{\nu(L)}{\frac{5}{36} cR}} &= Q(L) = Z - b' \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Moseley измерял длины волн лучей K_α и L_α , переходил к частотам $\nu(K)$ и $\nu(L)$ и вычислял величины $Q(K)$ и $Q(L)$. При этом он и получил

$$Q(K) = Z - 1, \quad Q(L) = Z - 7,4 \dots \dots \dots (11, a)$$

см. (7, a). Приводим табличку величин $Q(K)$ и Z для ряда элементов.

	Z	$Q(K)$		Z	$Q(K)$		Z	$Q(K)$	
Al	13	12,05	Vd	23	21,96		Cu	29	28,01
Si	14	13,04	Cr	24	22,98		Zn	30	29,0
Cl	17	16,00	Mn	25	23,99		Yt	39	38,1
K	19	17,98	Fl	26	24,99		Zr	40	39,1
Ca	20	19,00	Co	27	26,00		Nb	41	40,2
Ti	22	0,992	Ni	28	27,04		Mo	42	41,2

Мы видим, что действительно, с большим приближением,

$$Q(K) = Z - 1 \dots \dots \dots (11, b)$$

Отсюда Moseley заключает, что для луча K_α имеем, см. (11), $b = 1$, следовательно, см. (9, b), $s_p = 1$. Сравнивая это с (9, a), он получает $s_p = s_4$, т.е. $p = 4$. Moseley заключает, что на ближайшем к ядру кольце вращаются четыре электрона. Кроме того, постоянство чисел b и b' в (11) показывает, что действительно

$$\nu(K) = \nu_{2,1} \text{ и } \nu(L) = \nu_{3,2} \dots \dots \dots (11, c)$$

Moseley рассматривает два луча α и β группы K и пять лучей α , β , γ , ϵ и ϕ группы L и доказывает, что ко всем этим семи лучам приложима

формула вида (8), т.е. \sqrt{v} есть линейная функция атомного числа Z . Таким образом, в главных чертах оправдывается применение теории Бора к рентгеновым лучам.

В начале этого параграфа мы упомянули, что от некоторых из соображений и выводов Moseley'a пришлось впоследствии отказаться. Но основное признается и до сих пор. Сюда относится тесная связь между рентгеновым спектром и порядковым числом элемента, а также основная мысль о возникновении рентгеновых лучей в областях атома, ближайших к ядру. Наиболее важным оказывается, конечно, выяснение значения порядкового числа Z ; его определение для всех известных элементов, точное указание числа элементов (92) до U и определение порядковых чисел еще неоткрытых элементов. Но формулу (7) пришлось признать неточною, как мы увидим ниже, и, конечно, пришлось отказаться от мысли, что $b = 1$ для луча K_α указывает на наличие четырех электронов на кольце, ближайшем к ядру атома, так как самая мысль об электронных кольцах была, как мы видели, оставлена.

§ 3. Слои и уровни энергии. В этом параграфе мы намереваемся напомнить (с некоторыми добавлениями) то, что уже было сказано об электронных слоях и уровнях энергии, и дать обзор спектральных линий K , L , M и N , оставляя теоретический вопрос о возникновении рентгеновых лучей, соответствующих этим линиям, до следующего параграфа. Прежде всего мы обратимся к вопросу о точной установке терминологии и буквенных обозначений различных величин, с которыми мы далее будем встречаться. Дело в том, что в настоящее время терминология и обозначения представляют такой хаос, распутать который оказывается весьма не легкой задачей. Без большого преувеличения можно сказать, что каждый автор придумывает свою терминологию и свои обозначения. Больше того, один и тот же автор меняет, с течением времени, и то и другое. Так, A. Sommerfeld в третьем издании (1922) своей книге «*Atombau und Spektrallinien*» пользуется одной терминологией и одними обозначениями, а в четвертом издании (1924) он в корне меняет и то и другое.

В гл. III § 5 было сказано, что первоначальное представление Бора об электронных кольцах пришлось оставить и заметить кольца электронными слоями, которые обозначаются буквами K , L , M , N , O , P , Q , при чем слой K ближайший к ядру атома, а каждый следующий в этом ряду находится дальше от ядра, чем предыдущий. Эти слои соответствуют периодам менделеевской системы элементов. Число возможных орбит в каждом слое, когда его постройка вполне закончена, равно числу элементов, входящих в состав соответствующего периода. Электронные орбиты данного слоя могут глубоко проникать в слои, лежащие ближе к ядру атома. Введем понятие о «выше» и «ниже», считая направление от ядра за направление вверх; K есть самый нижний, Q — самый верхний слой.

В первоначальной теории Бора мы имели для каждой возможной электронной орбиты свое квантовое число, которое мы обозначали (гл. III, § 3) через i . Когда мы перешли к эллиптическим орбитам (гл. III, § 6), мы ввели для каждой орбиты два квантовых числа, азимутальное i_1 и радиальное i_2 , при чем оказалось, что в формулах встречается только сумма $i_1 + i_2$,

как главная характеристика орбиты и, что особенно важно, энергии атома, см. (41) и (42), гл. III, § 6. Поэтому мы ввели новые обозначения, см. там же (43), $n = i_1 + i_2$ главное квантовое число, и $k = i_1$ азимутальное квантовое число. Все орбиты одного слоя имеют одно и то же n , равное 1, 2, 3, 4 и т. д. в порядке слоев K, L, M, N и т. д. Все орбиты, имеющие одинаковые n и k , где $k = 1, 2, 3 \dots n$, составляют подгруппу орбит n_k ; число подгрупп равно n , а число орбит одной и той же подгруппы может доходить до 8, см. таблицу на стр. 97. В гл. IV, § 1 формула (3, а) дает обзор слоев и числа обозначений подгрупп.

Те обозначения (n, k и n_k), которыми мы здесь пользовались, были введены Bohr'ом; ими еще не пользовался Sommerfeld в 3-м издании A. & S. (1922), и только в 4-м издании (1924) он их вводит, и то нехотя и даже не без некоторого протеста и сожаления, что радиальное квантовое число оказывается как бы отодвинутым на задний план (A. & S., 4-е изд., стр. 546). До какой степени обозначения нельзя считать установившимися, видно, напр., из того, что Laue придает (1922) буквам n и k как раз обратные значения и вместо n_k пишет k_n , где k главное, а n азимутальное число (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften I, 1922, стр. 263 — 264).

Однако, наибольший хаос мы до сих пор находим в обозначениях уровней энергии. Мы в гл. III § 5 впервые встретились с представлением об уровнях энергии, которые существуют в тех электронных слоях, постройка которых в данном атоме закончена (см. таблицу на стр. 97). Выпишем еще раз обзор (4) гл. IV § 1 слоев, числа подгруппы и числа уровней энергии:

Слой	K	L	M	N	O	P	Q	} (12)
Главн. квант число n и число подгрупп }	1	2	3	4	5	6	7	}	
Число уровн. энергии	1	3	5	7	5	3	(2)	}	

Начиная от слоя O , число уровней энергии уменьшается, так как даже в самых тяжелых атомах постройка слоев O, P и Q еще не окончена, как это видно из таблицы на стр. 97. Все уровни энергии мы мысленно располагаем в один ряд, начиная от ближайшего к ядру, т.-е. в порядке возрастающей высоты. Чем выше уровень энергии, на котором находится электрон, тем больше запас энергии в атоме; этот запас уменьшается, когда электрон падает от более высокого уровня к более низкому, при чем энергия, потерянная атомом, излучается в виде одной кванты $h\nu$ лучистой энергии. Мы принимаем потенциальную энергию двух зарядов в виде отрицательной величины (15) вместо (15, а), см. главу III, § 2, IV, а потому и для энергии получили отрицательное выражение (26) глава III, § 3. Поэтому термы убывают по мере удаления уровня энергии от ядра атома. Итак: чем выше уровень энергии, на котором находится электрон, тем больше запас энергии атома, и тем меньше терм, соответствующий этому уровню.

Переходим к большому вопросу о том, как обозначить различные уровни энергии в атоме; таких уровней, в наиболее тяжелых атомах всего 24, см. (12). В слое K находится только один уровень энергии,

который и обозначается буквой *K*. Но в слое *L* имеются 3 уровня энергии, в слое *M* их 5 и т. д. Вот и спрашивается: как их обозначать? Первоначально их обозначали, в порядке удаления от ядра, т.е. снизу вверх, символами

$$K | L_1 L_2 L_3 | M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 | N_1 N_2 \dots N_7 | \dots \dots \dots (12, a)$$

так что *L*₁, *M*₁, *N*₁ и т. д. соответствовали низшим уровням, наименьшей энергии и наибольшему терму соответствующих слоев. Но потом это обозначение было заменено следующим

$$K | L_3 L_2 L_1 | M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 | N_7 N_6 \dots N_1 | \dots \dots \dots (13)$$

так что *L*₁, *M*₁, *N*₁ и т. д. наиболее высокие уровни с наибольшей энергией и наименьшим термом, см., напр., A. & S., 3-е изд., фиг. 121, стр. 625, или Laue (l. c.), черт. 1, стр. 262. При этом авторы в различных таблицах всегда распределяли уровни энергии в порядке (12, а), сохраняя в то же время те значения, которые соответствуют ряду (13), что весьма затрудняло уразумение дела, см., напр., A. & S., изд. 3-е, табл. (53), стр. 630 и 631, или ряд дублетов, стр. 633, или Laue (l. c.) табл. (1), стр. 263. Хотя слои распределялись, напр., в порядке убывающих термов, но для каждого слоя уровни писались в порядке возрастающих термов. Иначе говоря: слои распределены в порядке снизу вверх, а уровни энергии в каждом слое в порядке сверху вниз! Так было до 1924 г. В 4-м издании A. & S. (1924) Sommerfeld ввел совершенно новые обозначения, гораздо более рациональные; мы должны с ними познакомиться, хотя мы не можем знать, войдут ли они в общее употребление. Новое обозначение уровней энергии встречается впервые в табл. 10, стр. 256; затем автор непрерывно им пользуется, но объяснение этих обозначений он дает только на стр. 311 — 312. Познакомимся сперва с этим новым обозначением. Оно заключается в том, что буквы *K*, *L*, *M*, *N* и т. д. снабжаются внизу, в виде индексов, не одной цифрой, как в (12, а) и (13), но двумя. Эти двойные индексы идут во всех слоях в одном и том же порядке, если идти по направлению от ядра, т.е. снизу вверх, что напоминает скорее (12, а), чем (13). Порядок этих двойных индексов следующий:

$$11 \quad 21 \quad 22 \quad 32 \quad 33 \quad 43 \quad 44 \dots \dots \dots (14)$$

Дальнейшие индексы 54, 55, 65, 66 и т. д. не встречаются, так что общее число индексов 7, т.е. равно тому наибольшему числу уровней энергии, которое мы имеем в слое *N*, см. (12). Сопоставим теперь новые обозначения со старыми (13):

$$\begin{array}{l} \text{Нов: } K | L_{11} L_{21} L_{22} | M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33} | N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44} \} \dots (15) \\ \text{Стар: } K | L_3 L_2 L_1 | M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 | N_7 N_6 N_5 N_4 N_3 N_2 N_1 \} \dots \end{array}$$

Siegbahn пользуется старыми обозначениями. Само собой разумеется, что Sommerfeld теперь и в таблицах распределяет все уровни энергии в этом же порядке, так что и слои, и уровни оказываются распределенными в одном и том же порядке, т.е. снизу вверх, при чем энергия только растет, а термы убывают. В этом отношении весьма интересно сравнить табл. 53

на стр. 630 и 631 издания 3-го с табл. 28, стр. 304 и 305 издания 4-го; таблица одна и та же, а столбцы совершенно переставлены. Еще интересное сравнить ряды дублетов (см. ниже) на стр. 633, изд. 3-го, и на стр. 311, изд. 4-го, в которых скобки расставлены в обратном порядке, что не может не затруднить читателя, сравнивающего оба издания. В слое O мы имеем уровни $O_{11}, O_{21}, O_{22}, O_{32}, O_{33}$, а в слое P уровни P_{11}, P_{21}, P_{22} . Отметим, что разница двух чисел индекса равна единице или нулю, и что первый индекс равен второму или больше его.

Перейдем теперь к объяснению этих индексов. Мы имели до сих пор дело с главным квантовым числом n и азимутальным k . Радиальное квантовое число можно не вводить, так как оно равно $n - k$, см., напр., формулы (60) и (61) в гл. III, § 7; там, где мы им пользовались, мы его обозначали через i_2 , см. там же (60, а), (60, б) и (60, е). Подробное исследование рентгеновых спектров показало, что кроме n и k приходится ввести еще третье квантовое число, которое до 1923 г. называлось (Sommerfeld, Laue, Landé) основным квантовым числом (Grundquantenzahl) в отличие от Hauptquantenzahl, главное квантовое число (n). Но в 4-м издании A. & S. (1924) Sommerfeld вводит, по предложению Bohr'a и Coster'a, вместо одного азимутального квантового числа k , два азимутальных квантовых числа k_1 и k_2 , при чем k_1 соответствует прежнему основному квантовому числу и в то же время первоначальному азимутальному квантовому числу k . Числа k_1 и k_2 удовлетворяют следующим двум условиям: оба числа не могут быть больше главного числа n ; числа k_1 и k_2 или равны, или $k_1 = k_2 + 1$, так что мы имеем:

$$k_1 \leq n, k_2 \leq n \left. \begin{array}{l} k_1 = k_2 \text{ или } k_1 = k_2 + 1 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Каждый уровень энергии характеризуется двумя азимутальными квантовыми числами k_1 и k_2 , при чем эти числа одни и те же во всех уровнях всех слоев; они одни и те же во всех вторых, одни и те же во всех третьих и т. д. Эти значения как раз и соответствуют тем парам чисел, которые приведены в ряде (14). Итак, во всех слоях имеем в уровнях

	первых	вторых	третьих	четвертых и т. д.	} (16, а)
$k_1 =$	1	2	2	3		
$k_2 =$	1	1	2	2		

Общие символы для уровней энергии должны быть:

$$K, L_{k_1 k_2}, M_{k_1 k_2}, N_{k_1 k_2} \text{ и т. д. } \dots \dots \dots (16, б)$$

Естественно вместо k_1 и k_2 писать численные значения (16, а) или, что то же самое, (14). Таким образом и получаются те новые обозначения, которые указаны в (15).

Мы уделили много места вопросу о том, как обозначать уровни энергии. Думается, что это сделано не напрасно. Помимо того, что наш разбор облегчит переход от третьего издания A. & S. к четвертому, следует заметить, что до самого последнего времени многие авторы пользуются старыми обозна-

чениями, и весьма возможно, что они будут продолжать ими пользоваться, и мы не знаем, в какой мере новые обозначения четвертого издания A. & S. войдут во всеобщее употребление. Добавим еще, что некоторые авторы отличали два рода уровней энергии, которые они обозначали через a и b , при чем в каждом слое, если идти снизу вверх, уровни a и b чередуются в таком порядке:

$$b \quad a \quad a \quad b \quad b \quad a \quad a \quad \dots \quad (16, c)$$

Мы видели, что в каждом слое существуют подгруппы, характеризуемые символом n_k ; число их равно n . Но число уровней больше n , и потому является вопрос: каким подгруппам n_k соответствуют различные уровни энергии? Этот вопрос нельзя считать окончательно выясненным. Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 312, примечание) ясно говорит, что k в символе n_k должно быть заменено буквой k_1 , между тем как Laue (I. с., стр. 262, рис. 1) ставит вместо k число k_2 . Таким образом получаются, напр., в слое $M(n=3)$ следующие значения n_k для пяти уровней энергии этого слоя:

Уровни энергии	{	Sommerfeld.	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	} (17)
		Laue.	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1		
n_k		Sommerfeld.	3_1	3_2	3_2	3_3	3_3		
		Laue.	3_1	3_1	3_2	3_2	3_3		

В заключение сопоставим еще раз новые и старые обозначения; значение величин, к которым относятся новые обозначения, достаточно ясно из предыдущего:

Новое	n	k	$n - k$	k_1	k_2	{ (17, a)
Старое	k	n	n'	m	n		

Такое сопоставление получается, если держаться того, что Sommerfeld говорит в начале вышеупомянутого примечания (4-е изд., стр. 312); из него вытекает, что k_2 соответствует прежнему азимутальному числу k ; но в том же примечании он дальше говорит, что в n_k следует принять $k = k_1$, как это и показано в (17), а при рассмотрении дублетов рентгеновых лучей (см. ниже) следует принять $k = k_2$.

§ 4. Лучи K, L, M, N и γ . Переходим к простому обзору рентгеновых лучей K, L, M, N, а также лучей γ . И здесь мы встретимся с неустановившимися обозначениями.

I. Лучи K. Moseley отмечал только два луча α и β . Ныне хорошо изучены четыре луча, которые Siegbahn и Sommerfeld обозначают буквами:

Siegbahn	α_2	α_1	β_1	β_2	{ (18)
Sommerfeld	α'	α	β	γ		

Обозначения Siegbahn'a, повидимому, общеприняты, но Sommerfeld и в 4-м издании A. & S. сохранил свои обозначения. Линии приведены в порядке убывающих длин волн. Кроме этих четырех, найдено некоторыми наблюдателями еще восемь слабых линий в спектрах различных элементов, и притом наиболее легких, от Na (11) до Va (23), а некоторые

линии до Zn (30). На рис. 19 показан схематический рисунок Hjalmar'a всех линий K в порядке возрастающих длин волн.

Лучи K исследованы от Na (11) до Pt (78), а также для Uг (92). Выписываем некоторые длины волн в единицах $X (= 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-11} \text{ см.})$

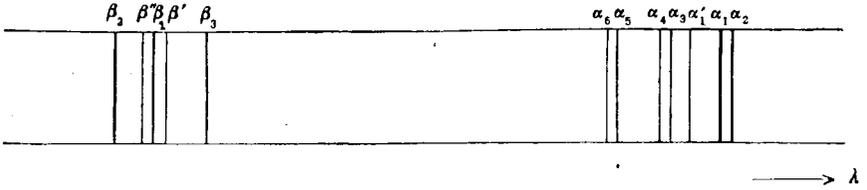


Рис. 19.

От Na (11) до P (15) лучи α_2 и α_1 не могли быть разделены; луч β_2 наблюдался, только начиная от Ti (21).

	α_2	α_1	β_1	β_2
11 Na	11883,6		11591	—
15 P	6141,7		5786,1	—
16 S	5363,75	5360,90	5021,3	—
21 Sc	3028,40	3025,03	2773,94	—
22 Ti	2746,81	2743,17	2508,98	2493,7
26 Fe	1936,51	1932,30	1752,72	1740,6
30 Zn	1435,87	1432,06	1292,71	1281,11
35 Br	1041,72	1037,68	930,73	918,22
42 Mo	711,87	707,59	630,75	619,27
50 Sn	493,88	489,41	434,25	424,72
74 W	213,52	208,85	184,36	179,40
78 Pt	190,10	185,28	163,4	158,2

Dessauer и Back (1919) нашли для U:

$$U (92) \quad \frac{\alpha_2 \alpha_1}{154} \quad \beta_1 \quad 104$$

$\lambda = 104 X = 0,1 \text{ \AA}$ наименьшая из наблюдавшихся до сих пор длин волн рентгеновых лучей (если не считать лучей γ).

Здесь мы впервые видим, до какой точности ныне доходит измерение длин волн рентгеновых лучей; вторая десятичная, т.е. $0,01 X = 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-13} \text{ см.}$ Далее, этот список показывает, что лучи K элементов от Na до Pt распределяются почти по всей области, в которой вообще до сих пор были найдены рентгеновы лучи и измерены их длины волн.

Приведем еще некоторые длины волн для слабых линий K из таблицы Hjalmar'a, а также те обозначения, которыми этот ученый пользуется.

	α'	α_2	α_4	α_5	α_6	β_2	β'	β''
11 Na	11835	11802	11781	—	—	—	—	—
13 Al	8285,6	8264,6	8253,0	8205,8	8189,2	8025	—	—
14 Si	7083	7063,8	7053,7	7014	7003	6793,3	6744,2	—
19 K	3718,7	3708,83		—	—	—	—	3442,5

Hjalmar дает также длины волн линии β_2 для S, K, Ca, Sc, которые в предыдущей таблице отсутствуют.

Если в рентгеновой трубке постепенно увеличивать напряжение, т.-е. разность потенциалов между катодом и антикатодом, при чем соответственно увеличивается скорость электронов катодного луча, ударяющихся об антикатод, то при некоторой определенной скорости, выраженной в вольтах (см. § 1), все лучи группы *K* появляются одновременно.

II. Лучи *L*. Moseley измерил длины волн 4 лучей, которые он обозначил буквами α , β , φ , γ в порядке возрастающей жесткости. Его измерения распространялись на элементы от Zr (40) до Au (79). Наибольшая длина волны равнялась 6,091 Å для Zr (α), наименьшая — 1,078 Å для Au (γ). Кроме этих 4 лучей, Moseley наблюдал для отдельных элементов еще целый ряд других более слабых линий.

Группа *L* имеет гораздо более сложное строение, чем группа *K*. В ней найдено до 23 различных линий, а именно у вольфрама. До 1924 года лучи *L* были исследованы для элементов от Uг (92) до Cu (29), при чем для Cu была известна только одна линия $\lambda = 13,309 \text{ Å}$, и это была наибольшая измеренная длина волны для рентгеновых лучей. Весь спектр лучей *L* занимал область от $\lambda = 0,597 \text{ Å}$ (Uг) до $\lambda = 13,309 \text{ Å}$ (Cu). В 1924 г. появилась работа Manne Siegbahn'a и R. Thoräus'a, которым удалось измерить длины волн лучей *L* для Ni (28), Co (27) и Fe (26), а также дать более точные числа для Cu (29) и Zn (30). Результаты показаны в следующей табличке (в Å):

	α	β
Zn (30)	12,25	11,99
Cu (29)	13,39	13,10
Ni (28)	14,65	14,33
Co (27)	16,07	15,80
Fe (26)	17,66	17,33

Таким образом спектр рентгеновых лучей расширен в сторону больших длин волн до $\lambda = 17,66 \text{ Å}$. Так как последняя линия весьма резкая, авторы надеются, что им удастся проникнуть еще дальше в область мягких лучей.

На рис. 20 показаны линии *L* для Au (79), Tl (81), Pb (82) и Bi (83) по снимкам Siegbahn'a и Friman'a. Что касается обозначения линий *L*, то, к сожалению, существуют две системы обозначений, из которых одна

принадлежит *Sommerfeld*'у, который старался развить обозначения *Moseley*, другая введена *Siegbahn*'ом. Последний употребляет, главным образом, три буквы α , β и γ , прибавляя к ним числа в виде индексов, при чем имеются линии от α_1 до α_3 , далее линии от β_1 до β_{14} и от γ_1 до γ_{10} ; кроме того, две линии обозначены через η и l (наиболее мягкая). Сопоставляем обозначения двух названных ученых:

$$\begin{array}{l} \text{Siegbahn} \dots \alpha_2 \alpha_1 \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \beta_5 \beta_6 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 l \eta \{ \dots (18, a) \\ \text{Sommerfeld} \dots \alpha \alpha \beta \gamma \varphi \varphi' \zeta \iota \delta \theta \chi \psi \kappa \varepsilon \eta \} \end{array}$$

К счастью, существует еще другое, рациональное обозначение, с которыми мы познакомимся ниже. Все линии L могут быть разделены на три

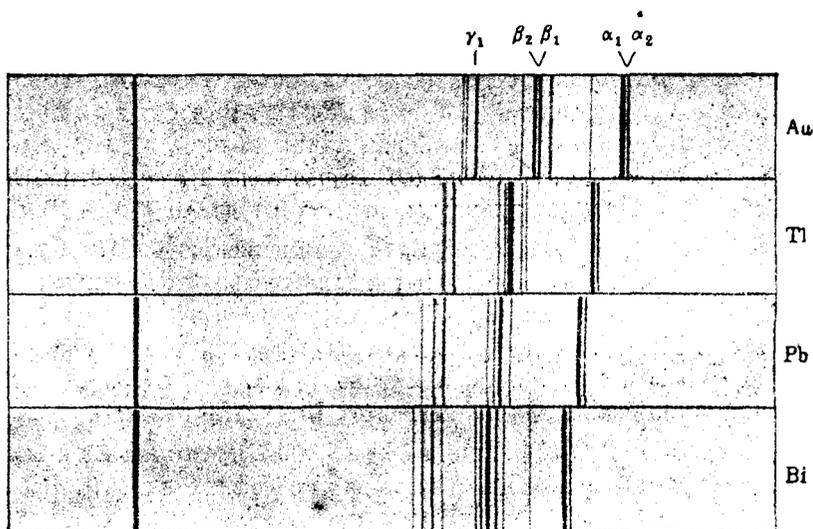


Рис. 20.

группы, при чем все линии одной группы появляются сразу при определенной скорости возбуждающих электронов, однако, различной для этих трех групп. *Webster* и *Clark*, а также *Нойт* показали, что для платины эти три группы содержат следующие линии: группа I l , α_2 , α_1 , β_2 , β_3 , β_7 , группа II η , β_1 , γ_1 , группа III β_3 , β_4 , γ_7 . При возрастающей скорости электронов эти группы появляются в указанном порядке.

III. Лучи M . Эти лучи открыл *M. Siegbahn* в 1916 г. Их подробно исследовали *W. Stenström* 1918 и затем *E. Hjalmar* 1923. Из них *W. Stenström* нашел три линии α , β , γ для элементов от U (92) до Dy (66). Длины волн оказались между $\lambda = 3,9014 \text{ \AA}$ для U и $9,509 \text{ \AA}$ для Dy. *E. Hjalmar* также исследовал элементы от U до Dy, но ему удалось найти большое число линий, напр., до 17 для U. Длины волн расположены от $2,248 \text{ \AA}$ (U) до $9,923$ для Dy. В 1924 г. появилась уже упомянутая нами работа *M. Siegbahn*'а и *K. Thorgäus*'а, которым удалось найти 11 линий у вольфрама (от $\lambda = 4,433 \text{ \AA}$ до $8,987 \text{ \AA}$).

IV. Лучи *N*. Эти лучи открыл V. Delejšek (1922), а E. Hjalmar их подробно исследовал для U (5 линий) и Th (5 линий). Длины волн находятся между $\lambda = 8,691 \text{ \AA}$ и $\lambda = 13,805 \text{ \AA}$. Кроме того, E. Hjalmar наблюдал еще одну линию висмута, для которой $\lambda = 13,208 \text{ \AA}$.

V. Лучи γ . Мы видели (т. V), что радиоактивные вещества испускают лучи γ , которые по общему характеру либо тождественны с известными нам рентгеновыми лучами, либо расположены в общем спектре лучистой энергии еще дальше этих лучей, представляя нечто в роде ультра-рентгеновых лучей. Впервые E. Rutherford и N. Andrade опубликовали в 1914 г. две работы, в которых они дают результаты измерения длин волн «мягких» (сравнительно) лучей γ . В первой работе они исследовали *RaB* и *RaC*, из которых первый изотоп свинца (82), а второй — висмута (93).

Они нашли 20 линий, длины волн которых колеблются между $\lambda = 1,365 \text{ \AA}$ и $\lambda = 0,793 \text{ \AA}$. Повидимому, все они совпадают с различными лучами группы *L* свинца или висмута, так что их можно считать за лучи *L* радия *B* и радия *C*. Во второй работе E. Rutherford и N. Andrade удалось определить длины волн и более жестких лучей γ , отчасти расположенных за пределами изученных рентгеновых лучей (0,1 \AA). Они нашли для тех же *RaB* и *RaC* 13 лучей, длины волн которых находятся между 0,428 \AA и 0,072 $\text{\AA} = 72 X$. Последнее число ($\frac{1}{14} \text{\AA}$) мы и приняли за предел спектра

лучистой энергии в § 1 стр. 170, (4а). Однако, в 1921 и 1922 гг. С. D. Ellis косвенным способом определил длины волн лучей γ , которые испускаются радием *B*, *C'* и *D* и торием *C* и *D*. Для радия *B* он нашел шесть лучей γ , длины волн которых расположены между $\lambda = 0,0519 \text{ \AA}$ и 0,0308 \AA , а для ThD (изотоп свинца) восемь лучей от $\lambda = 0,0599 \text{ \AA}$ до 0,0189 \AA . Ныне надо думать что этими лучами определяется лишь начало ультра-рентгеновского спектра лучей γ и что наиболее жесткие лучи γ имеют длину волны около $\lambda = 0,005 \text{ \AA} = 5 X$! Их расстояние от наиболее жестких измеренных рентгеновых лучей (0,1 \AA) превышает 4 октавы. Эти крайние лучи γ не соответствуют известным нам рентгеновым лучам *K*. Неоднократно поднимался вопрос о существовании группы *J* рентгеновых лучей, более жестких, чем лучи *K*. Однако, их существование путем опыта не доказано, а теоретически оно мало вероятно, как мы увидим ниже.

Познакомившись с составом различных групп рентгеновых лучей, мы можем приступить к проверке одной формулы, которую дал Moseley. В § 2 мы видели, что этот ученый дал формулу (8)

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b), \dots \dots \dots (19)$$

в которой ν число колебаний, соответствующее определенному лучу групп *K* или *L*, *Z* порядковое число элемента, *a* и *b* две постоянные, при чем, см. (7, а), для луча *K_α* оказалось *b* = 1, для луча *L_α* *b* = 7,4. Формула говорит, что

$\sqrt{\nu}$ линейная функция порядкового числа Z элемента. По мысли Moseley, величина $b = s_p$ первоначальной теории Бора, см. (9); мы видели, что от этой мысли пришлось отказаться, так как она вытекает из предположения о существовании электронных колец. Однако, и современный взгляд на строение атома дает возможность сохранить формулу вида (19), хотя бы как приближенную, обосновав ее следующим образом. Число Z равно заряду ядра атома, но электрическая сила, действующая на точку, находящуюся на некотором расстоянии от ядра, определяется заря-

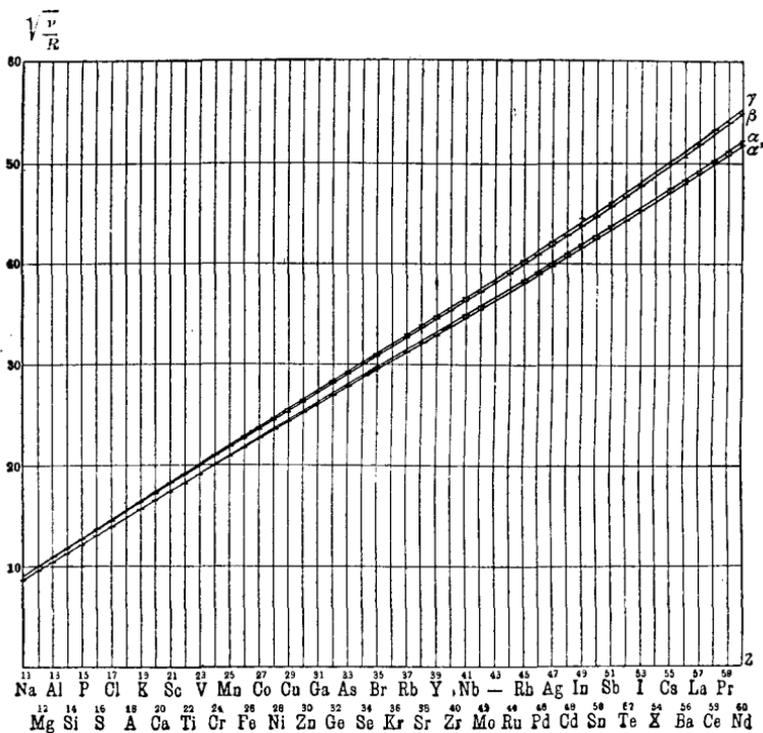


Рис. 21.

дом Z и зарядами тех электронов, которые движутся между ядром и рассматриваемой точкой. Эти электроны уменьшают действие ядра, они экранируют или заслоняют ядро, как бы уменьшая его заряд. Это уменьшение и выражается тем, что в формулах для числа колебаний ν появляется множитель $Z - b$ вместо Z . Такое объяснение формулы (19) показывает, что она вряд ли может быть точной. Зная теперь числа колебаний ν для различных линий групп K и L , мы можем проверить формулу (19), что и сделано на рис. 21 и 22, в которой абсциссы представляют порядковые числа элементов, а ординаты величины $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ (R число Ридберга) для различных линий групп K (рис. 21) и L (рис. 22). Мы видим, что даже на рис. 21 не подтверждается выраженная формулой (19) линейная зависимость: линии немного изогнуты, и притом они обращены выпуклостью в сторону

оси абсцисс. На рис. 22 эта нелинейность выражена более резко, что уже видно из того, что линии между собой пересекаются. Таким образом доказано, что формула (19) Moseley лишь приблизительно верна. Оба рисунка взяты из книги Sommerfeld'a.

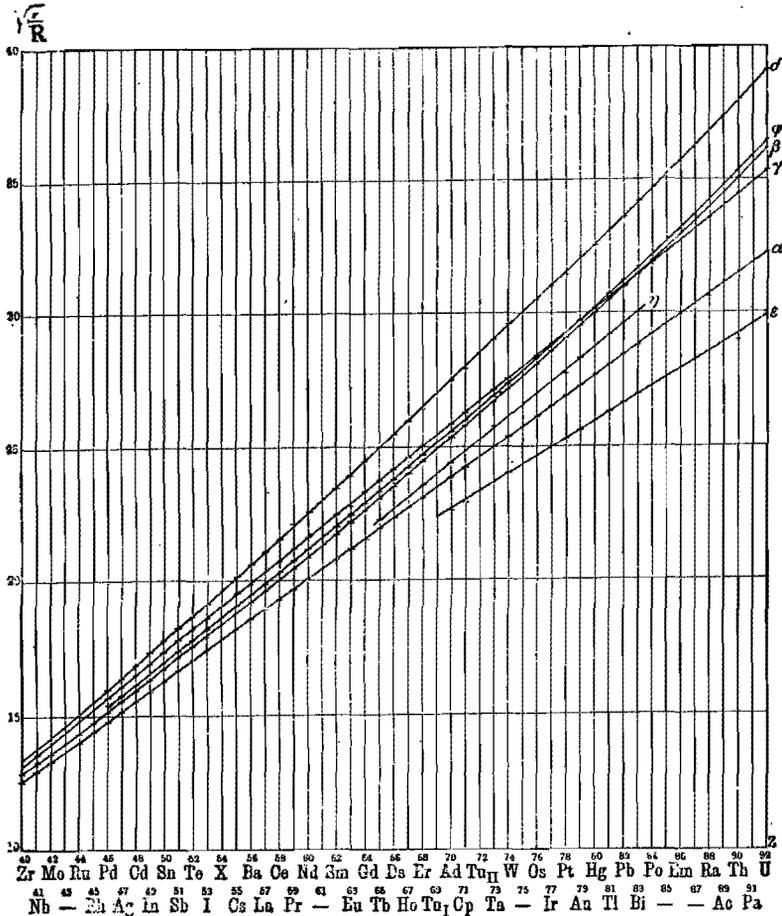


Рис. 22.

§ 5. Возникновение рентгеновых лучей и их систематика. Некоторые общие вопросы. Глава учения о рентгеновых лучах, посвященная вопросам о происхождении этих лучей и, в особенности, об их систематике, разрослась ныне до таких размеров, что для сколько-нибудь подробного их изложения потребовалось бы много десятков страниц. Нам кажется, что в данном случае мы можем, без ущерба для наших читателей, не стремиться к полноте изложения, но ограничиться возможно точною формулировкой тех основных принципов, на которых построено современное учение о возникновении рентгеновых лучей. Мы опустим многочисленные, крайне разнообразные и отчасти весьма сложные детали.

Вопрос о возникновении отдельных линий спектра рентгеновых лучей представляется ныне более ясным и более всесторонне решенным, чем тот же вопрос относительно лучей видимых и ультрафиолетовых. Причина заклю-

чается в следующем. В предыдущем было показано, что видимые и ультрафиолетовые лучи имеют своим источником разного рода изменения, происходящие во внешнем электронном слое атома, еще не законченном и совершенно различно устроенном в различных элементах. Рентгеновы же лучи возникают вследствие изменений, происходящих в слоях, ближайших к ядру атома. Эти слои имеют во всех элементах, в которых они вообще существуют, т. е. которые имеют не слишком малое порядковое число Z , одинаковое строение, и в этом заключается причина, почему спектр рентгеновых лучей одинаков для всех элементов, в которых он вообще появляется.

Рентгеновы лучи возникают, когда от одного из внутренних электронных слоев атома отрывается электрон. Такой электрон выбрасывается до периферии атома, так как все промежуточные слои заполнены, и в них нет места для электрона. Оставляем в стороне вопрос о возможной остановке электрона на недостроенном слое (гл. IV, § 1). Выбрасывание электрона может быть вызвано ударом налетающего извне электрона, как, напр., в рентгеновых трубках при ударе катодных лучей о поверхность антикатада, или под влиянием потока лучистой энергии, которая и тратится на работу подъема электрона до периферии атома. Мы знаем, что каждый из электронов, окружающих ядро атома, принадлежит одному из уровней энергии, подробно рассмотренных в § 3. Работа выбрасывания атома определяется разностью энергии того уровня, на котором он находился, и энергии у периферии атома; напомним, что первую мы принимали за величину отрицательную, а вторую равной нулю, когда электрон выбрасывается за пределы атома.

Место вылетевшего атома не остается пустым; к нему переходит электрон от одного из уровней энергии какого-либо из «выше» лежащих слоев. При этом переходе энергия атома уменьшается на некоторую величину, которую мы обозначим в виде $J_1 - J_2$; тогда формула

$$h\nu = J_1 - J_2, \dots \dots \dots (20)$$

в которой h постоянная Планка, дает нам частоту ν возникающего рентгенового луча. Электронные слои, окружающие ядро атома, мы обозначили буквами K, L, M, N, O, P, Q и теми же буквами группы рентгеновых лучей K, L, M и N . Причина простая: когда под влиянием внешнего воздействия вырывается электрон из слоя K , и притом, конечно, в огромном числе атомов, так что начинаются переходы электронов от выше лежащих уровней энергии к освободившемуся месту слоя K , то возникает именно та группа рентгеновых лучей, которую мы обозначили буквой K . Когда электрон вырывается из слоя L , то переходы электронов от выше лежащих уровней энергии к слою L дают рентгеновы лучи группы L . То же самое относится к слоям M и N и к соответствующему возникновению рентгеновых лучей M и N . Вообще мы можем сказать, что все лучи одной группы возникают при падении электронов к одному и тому же из электронных слоев от различных выше лежащих уровней энергии. Весьма важно здесь же указать на следующее обстоятельство. В слое K имеется только один уровень энергии. В слое L таких

уровней три, и не безразлично, к которому из них принадлежал вырванный из атома электрон, так как падение электронов от выше лежащих уровней слоев M , N , O , P и т. д. происходит очевидно к тому уровню слоя L , который потерял электрон. Ясно, что разность $J_1 - J_2$ в формуле (20) будет зависеть от того, к которому из трех уровней слоя L переходит электрон от одного и того же выше лежащего уровня энергии. В слое M мы имеем пять, в слое N — семь уровней; длины волн возникающих лучей групп M и N должны зависеть от того, к которому из этих уровней принадлежит первоначально вырванный электрон, ибо к нему падают замещающие его электроны от выше лежащих слоев.

Из сказанного явствует, что каждый рентгеновый луч характеризуется теми двумя уровнями энергии, между которыми происходит переход электрона, заменяющего тот электрон, который внешним воздействием был вырван из атома. То, что называется систематикой рентгеновых лучей, и заключается в точном указании двух уровней энергии, характеризующих каждый из этих лучей; систематика будет вполне закончена, когда эти два уровня будут определены для всех рентгеновых лучей. Следует сказать, что в настоящее время эту задачу можно считать почти законченной, как это будет видно из дальнейшего. В связи с только-что сказанным находится тот рациональный метод обозначения отдельных линий спектра рентгеновых лучей, о котором было упомянуто в § 4. В (18) и (18, а) были сопоставлены обозначения Sommerfeld'a и Siegbahn'a, трудно запоминаемые и содержащие не мало произвола. Рациональное обозначение рентгеновых лучей заключается в простом сопоставлении тех двух уровней энергии, которые, согласно вышеизложенному, характеризуют данный луч. Понятно, что такое обозначение тогда только вытеснит обозначение лучей более или менее произвольными буквами, когда систематика рентгеновых лучей будет вполне закончена, т.-е. когда для всех лучей соответствующие два уровня энергии будут известны. Но уже в настоящее время для огромного большинства рентгеновых линий соответствующие им два уровня энергии точно установлены, так что есть полная возможность широко пользоваться рациональным обозначением рентгеновых лучей. И здесь метод обозначения не у всех авторов одинаковый; но в данном случае это беды не составляет. Конечно, различие получается прежде всего вследствие того, что обозначение уровней у различных авторов неодинаковое, см. (15). Sommerfeld ставит стрелку между символами двух уровней, напр.:

$$L_{21} \rightarrow K, M_{32} \rightarrow L_{22}, O_{21} \rightarrow L_{11}, N_{43} \rightarrow M_{33}, O_{21} \rightarrow M_{32}, O_{32} \rightarrow N_{22} \text{ и т. д.}$$

Siegbahn, пользуясь, конечно, своим обозначением уровней, ставит символы рядом (без стрелки) и притом первым тот уровень, к которому электрон переходит, так что, напр., обозначения всех лучей группы L начинаются буквой L с индексом, соответствующим уровню слоя L , к которому электрон переходит. Вышеприведенные примеры лучей обозначаются по Siegbahn'у следующим образом, см. (15):

$$KL_2, L_1M_2, L_3O_4, M_1N_2, M_2O_4, N_5O_2 \text{ и т. д.}$$

(слой O имеет пять уровней). Впрочем, безразлично, в каком порядке писать уровни, так как электрон всегда переходит от более высокого уровня к более низкому; вместо L_1M_2 можно было бы писать и M_2L_1 , так как ясно, что электрон переходит от M_2 к L_1 . Обозначая лучи греческими буквами, см. (18) и (18, а), часто приходится прибавлять еще букву, определяющую ту группу, к которой луч принадлежит, напр. (по Sommerfeld'у) луч $K\beta$, $L\beta$, $L\varphi$ и т. д.

Рассмотрев общие условия возникновения рентгеновых лучей, мы теперь уже можем объяснить то, что в § 4 было сказано об одновременном появлении всех линий группы K и о появлении линий группы L как бы в три приема. Предположим, что рентгеновы лучи вызываются ударами электронов катодного луча об антикатод. Пока скорость этих электронов, выраженная в вольтах (§ 1), недостаточно велика, их удар недостаточен, чтобы вырвать электрон из слоя K . При постепенном увеличении скорости электронов достигается такая их энергия, которая достаточна, чтобы выбросить один из электронов слоя K до периферии атома. Как только это случится, начнутся падения электронов от различных выше лежащих уровней энергии к слою K ; мы, понятно, предполагаем, что вырывание электрона произошло в огромном числе атомов. Вот эти-то падения, которые символически можно представить KA_i , где A один из слоев L , M , N и т. д., а i индекс, определяющий уровень энергии слоя A , и вызывают сразу испускание всех рентгеновых лучей группы K . Для слоя L и испускания лучей группы L дело обстоит сложнее, так как в этом слое имеются три уровня энергии [пользуясь обозначениями Sommerfeld'a, мы иногда в скобках будем ставить обозначения Siegbahn'a, см. (15)] $L_{11}(L_3)$, $L_{21}(L_2)$, $L_{22}(L_1)$. Из них последний наиболее высокий и для вырывания электрона из него требуется наименьшая работа; эта работа больше для слоя L_{21} и еще больше для слоя L_{11} . Отсюда следует, что при постепенном увеличении скорости электронов катодного луча сперва произойдет выбрасывание электронов из уровней $L_{22}(L_1)$ атомов антикатада, вследствие чего появятся те лучи группы L , общее обозначение которых $L_{22}A_i$, где A одна из букв M , N , O , P и т. д., а i один из индексов, характеризующих уровни энергии слоя A . При дальнейшем увеличении скорости электронов катодного луча настанет момент, когда электрон будет вырван из уровней $L_{21}(L_2)$, и тогда сразу появятся все лучи группы L , обозначение которых $L_{21}A_i$. Наконец, при еще большей скорости действующих электронов вырывание произойдет из слоя $L_{11}(L_3)$, и появятся линии $L_{11}A_i$.

Рассмотрим еще один интересный факт, который обнаруживается при детальном рассмотрении рентгеновых спектров, а именно наличие в них дублетов, т. е. нескольких пар таких линий, разность $\Delta\nu$ чисел колебаний которых одна и та же. Оказывается, что следует отличать два рода дублетов; они появляются только в тех группах рентгеновых лучей, которые соответствуют слоям, содержащим более одного уровня энергии. Они могут находиться только в группах L , M и N ; лучи K , строго говоря, дублетов не содержат. Легко объяснить происхождение этих дублетов; они подробно изучены для лучей L , к которым мы и отнесем наше объяснение. В слое L находятся уровни энергии $L_{22}(L_1)$

и $L_{21}(L_2)$; пусть A_i один из уровней энергии выше лежащих слоев M , N , O и т. д. Формула (20) показывает, как зависит частота ν колебаний возникающего луча от энергий атома, соответствующих двум уровням, между которыми происходит переход электрона. Рассмотрим те два луча, которые возникают при переходах электрона от одного и того же уровня A_i к двум уровням L_{22} и L_{21} , и пусть их числа колебаний ν_1 и ν_2 , где очевидно $\nu_2 > \nu_1$, так как уровень L_{21} лежит ниже уровня L_{22} . Формула (20) дает понятные выражения

$$h\nu_2 = J(A_i) - J(L_{21}) \text{ и } h\nu_1 = J(A_i) - J(L_{22}).$$

$$\text{Отсюда } h(\nu_2 - \nu_1) = h\Delta\nu = - \{ J(L_{21}) - J(L_{22}) \} \dots \dots \dots (21)$$

Знак минус объясняется тем, что условились считать энергии за величины отрицательные. В выражении (21) для $\Delta\nu$ уже нет величины $J(A_i)$. Это значит, что $\Delta\nu$ не зависит от того уровня слоев M , N , O и т. д., от которого электроны перешли к уровням L_{22} и L_{21} . Каков бы ни был первоначальный уровень A_i , разность $\Delta\nu$ чисел колебаний двух возникающих лучей получается одинаковой. Таким образом получаются дублеты, которые можно назвать L -дублетами.

Второго рода дублеты получаются, когда от двух различных уровней A_i и A_k одного из слоев M , N , O и т. д. электроны переходят к одному и тому же уровню слоя L . Не повторяя рассуждения, которое нас привело к формуле (21), мы видим, что разность $\Delta\nu$ чисел колебаний двух рентгеновых лучей, возникающих при этих двух переходах, не зависит от того уровня слоя L , к которому электроны переходят от уровней A_i и A_k . Таким образом получаются дублеты второго рода в спектре группы L . Эти дублеты можно назвать A -дублетами, в частных случаях M -дублетами, N -дублетами и т. д. слоя L или группы лучей L .

Ясно, что в лучах K не может быть дублетов первого рода, так как слой K содержит только один уровень энергии; K -дублетов не существует. Но, хотя и с некоторой натяжкой, можно говорить о дублетах второго рода, напр.: об L -дублетах, M -дублетах и т. д. слоя K , если иметь в виду два луча, возникающие при переходе электронов от двух различных уровней одного и того же из слоев L , M , N и т. д. к слою K . Легко сообразить, что между числами $\Delta\nu$ разного рода из перечисленных выше дублетов должны существовать простые соотношения. Ограничимся одним примером. Разность $\Delta\nu$ для того L -дублета слоя K , который состоит из лучей KL_{22} и KL_{21} , должна равняться разности $\Delta\nu$ любого из L -дублетов вида $L_{22}A_i$ и $L_{21}A_i$, где A_i символ одного из уровней слоев M , N , O и т. д., так как для обоих дублетов разность $\Delta\nu$ определяется разностью энергий уровней $L_{22}(L_1)$ и $L_{21}(L_2)$.

Из вопросов общего характера нам остается рассмотреть еще два. Рентгеновый луч возникает при падении электрона от некоторого начального уровня энергии к некоторому конечному уровню. Все линии, которые соответствуют одному и тому же конечному уровню, могут быть расположены в ряд по возрастающей жесткости, т.-е. возрастающей частоте

колебаний или убывающей длине волны λ . Этот ряд соответствует последовательному увеличению расстояния между двумя уровнями, т. е. приближению начального уровня к периферии атома. Назовем последнюю линию этого ряда предельною линией. Она возникает при переходе электрона от последнего существующего в атоме периферического уровня энергии, наиболее удаленного от ядра атома. Допустим, что в атоме существуют, по крайней мере, слои K, L, M, N и O , и обозначим символически через A тот конечный уровень энергии, который одинаков для всех линий рассматриваемого ряда. Предельная линия получается, когда электрон падает от крайнего уровня B последнего слоя на уровень A , из которого внешнее воздействие на атом выбросило электрон; $h\nu$ этой головной линии равняется разности энергий, соответствующих крайнему уровню B и уровню A . Та же разность равняется энергии, которую необходимо затратить, чтобы поднять электрон от уровня A до крайнего уровня B . Но эта энергия мало отличается от той, которая необходима, чтобы выбросить электрон от уровня A за пределы атома. Отсюда получается такой результат: величина $\Delta\nu$ предельной линии лишь немногим меньше той энергии, которая потребна, чтобы вырвать электрон из уровня A и тем вызвать появление всей совокупности линий данного ряда.

Из общих вопросов мы рассмотрим вопрос об отсутствии спектров поглощения рентгеновых лучей. Положим, что слой какого-либо вещества испускает определенный ряд рентгеновых линий, когда в этот слой ударяют электроны катодного луча. Когда через такой слой проходят «белые» рентгеновы лучи, дающие непрерывный спектр, то оказывается, что после прохождения через слой в этом спектре не отсутствуют те лучи, которые данный слой способен испускать. Вещество не поглощает тех рентгеновых лучей, которые оно испускает. Чтобы понять причину этого факта, вспомним, как возникают спектры поглощения лучей видимых (и ультрафиолетовых). Мы знаем, что эти лучи возникают во внешней оболочке атома, когда один из электронов падает от одной и «возможных» внешних орбит A на другую B , лежащую ниже, при чем возникает одна кванта $h\nu$ луча длины волны $\lambda = c : \nu$, где c скорость света. Когда через вещество проходят белые лучи, между которыми находится также луч λ , то по одной кванте этого луча тратится в каждом атоме на поднятие электрона от орбиты B на орбиту A . Таким образом луч λ поглощается данным веществом, и в спектре белого света появляется темная линия на том месте, где в спектре испускания того же вещества находилась линия света (закон Кирхгофа). Возвратимся к рентгеновым лучам. Они получаются, когда под влиянием внешнего воздействия электрон выбрасывается из внутреннего слоя A до периферии атома. В промежуточных слоях он остановиться не может, так как они все заполнены электронами. На его место в слое A переходит электрон от одного из выше лежащих слоев B , при чем возникает кванта $h\nu$ рентгенового луча длины волны λ . Если через это же вещество проходят «белые» рентгеновы лучи, содержащие и луч λ , то кванта этого луча не может быть затрачена на поднятие электрона от слоя A до слоя B , так как этот последний слой

заполнен. Таким образом рентгеновы лучи, возникающие указанным образом, не поглощаются, и соответствующий спектр поглощения получить не может. Поглощаться могут только те лучи, кванты которых достаточно велики, чтобы поднять электрон от какого-либо из уровней энергии до периферии атома. К этому вопросу мы возвратимся ниже.

В учении о видимых и ультрафиолетовых спектрах мы познакомились с принципом отбора, который учил, что только те переходы электронов от одной орбиты к другой возможны, т.е. фактически происходят, для которых азимутальное квантовое число k меняется на $+1$ или -1 . Аналогичный, но несколько более сложный принцип отбора существует и для возникновения рентгеновых лучей; и здесь не все переходы от одного уровня энергии к другому оказываются возможными. Возьмем, напр., слои M и L ; в первом находятся пять уровней энергии, во втором—3. Может показаться, что благодаря переходам электронов от слоя M к слою L должны возникнуть 15 различных лучей группы L . Но это неверно, так как принцип отбора значительно уменьшает число «возможных» переходов, а след. и возникающих лучей L . Мы видели, что азимутальное квантовое число k должно быть заменено двумя квантовыми числами k_1 и k_2 , численные значения которых даны в (15), а их относительные величины в (16). Возможные переходы электронов определяются следующими двумя правилами, которыми и выражается принцип отбора в области рентгеновых лучей:

- I. Число k_2 может меняться только на $+1, 0$ и -1 }
 II. Число k_1 может меняться только на $+1$ и -1 } . . . (22)

Наиболее яркие линии получаются при переходах

$$k_2 \rightarrow (k_2 + 1) \text{ и } k_1 \rightarrow (k_1 + 1) \dots \dots \dots (22, a)$$

Сравнение этого принципа с тем, который относится к лучам видимым показывает, что число k_1 играет в области рентгеновых лучей ту роль, которую в видимом спектре играет азимутальное квантовое число k . Однако, как указывает Sommerfeld (& и S. 4-е изд., стр. 312), в некоторых случаях (учение о дублетах) число k_2 играет роль числа k .

Главное квантовое число n , определяющее номер слоя, считая от ядра, см. (12), не подвергается какому-либо условию, подобному (22). Электрон может переходить к данному слою от любого из слоев выше лежащих. Ясно, что n может только уменьшаться, так что при переходе от слоя n к слою n' мы должны иметь $n' < n$. Однако, повидимому, все-таки существует одно ограничивающее правило, впрочем согласное с неравенством $n' < n$. Дело в том, что никогда не наблюдался переход $n \rightarrow n$, т.е. переход от одного уровня энергии к другому в одном и том же слое. Coster искал линию, которая соответствовала бы переходу $L_{22} \rightarrow L_{11}$ ($L_1 \rightarrow L_3$), но не мог ее найти.

§ 6. Определение уровней энергии. На предыдущих страницах нам почти непрерывно приходилось говорить об уровнях энергии, обозначения которых, по Sommerfeld'у и по Siegbahn'у, были даны в (15). Каждому уровню соответствует определенная энергия J , которую мы считаем за вели-

чину отрицательную, так как мы энергию вне атома приняли равною нулю. Формула (20) определяет частоту колебаний ν или длину волны λ луча, возникающего при падении электрона от одного уровня к другому. Точное определение всех 24 уровней, находящихся в слоях *K*, *L*, *M*, *N*, *O* и *P*, и притом для всех элементов, составляет важнейшую задачу, которую в настоящее время можно считать в значительной ее части решенной. Мы рассмотрим теперь те методы, которые служат для определения уровней энергии, но уже сейчас отметим, что отдельные уровни могут быть характеризованы тройко: определенным числом *V* вольт, определенной длиной волны λ и определенным термом. Между этими тремя величинами существуют простые связи, которые будут указаны ниже. Само собой разумеется, что формула (20) должна играть важнейшую роль при определении различных уровней энергии. Так как для всех рентгеновых линий частоты ν известны, то этим самым оказывается известным весьма большое число разностей энергий, а это очевидно может служить руководящею нитью при окончательном установлении тех величин, которыми мы характеризуем отдельные уровни энергии, или, иначе говоря, которые нам служат мерою энергии этих уровней. Переходим к рассмотрению методов определения уровней энергии в атомах различных элементов.

I. Энергия *J*, соответствующая какому-либо уровню, равна, см. (20), той энергии, которую надо затратить, чтобы выбросить один электрон из этого уровня за пределы атома. Когда рентгеновы лучи вызываются ударами электронов катодного луча, то та же энергия равна живой силе $\frac{1}{2} mv^2$ этих электронов при их ударе об антикатод. Отсюда следует, что энергия уровня может быть характеризована скоростью *v*, или разностью потенциалов *V* анода и антиката, как это было выяснено в § 1 и выражено формулами (1), (1, b), (2) и (3) и таблицей (4), в которых *V* предполагается выраженным в вольтах. Величина *V* представляет то напряжение (*Anregungsspannung*) в рентгеновой трубке, при которой сразу появляются все рентгеновы лучи, соответствующие рассматриваемому уровню энергии. Измерив *V*, мы узнали бы *v*, а затем и величину $\frac{1}{2} mv^2$, равную искомой энергии уровня. Однако, намеченный здесь способ имеет лишь теоретический интерес, так как он практически не применим. Дело в том, что точное определение напряжения *V* представляет большие затруднения. К этому следует прибавить, что для слоев *L*, *M* и т. д. разности энергии уровней одного слоя невелики, и отдельное появление линий, соответствующих различным уровням одного слоя, пока еще наблюдалось только в слое *L* для Pt, см. § 4, II опыты Webster и Clark'a, а также Hogt'a. Величины *V*, конечно, ныне известны для всех уровней, для которых энергии были определены иными путями. Но эти *V* получены вычислением по способу, который будет изложен ниже. Чтобы дать некоторое представление о величинах *V* (в вольтах), заимствуем немногие числа из таблицы, которую дает Siegbahn (*Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1924, стр. 230) для уровня *K* и для наиболее высоких уровней $L_{22}(L_1)$, $M_{33}(M_1)$ и $N_{44}(N_1)$, см. (15), слоев *L*, *M* и *N*. Напряжения *V* даны в киловольтах.

	<i>K</i>	$L_{22}(L_1)$	$M_{33}(M_1)$	$N_{44}(N_1)$
92U	115,0	21,7	5,54	1,44
80Hg	82,9	14,8	3,57	0,82
74W	69,3	12,1	2,81	0,59
68Er	57,5	9,73	2,22	0,45
56Ba	37,4	5,99	1,29	0,25
50Sn	29,1	4,49	0,88	0,13
46Pd	24,4	3,64	0,67	0,08
40Zr	18,0	2,51	0,43	0,05
35Br	13,5	1,77	—	—
30Zn	9,65	1,20	—	—
20Ca	4,03	—	—	—
11Na	1,07	—	—	—

Эти числа показывают, как быстро энергия одного и того же уровня уменьшается, если переходить от тяжелых атомов к более легким, т.е. в порядке убывающих порядковых чисел элементов. Понятно быстрое убывание чисел V , если в данном атоме переходить от уровня к уровню по направлению к периферии атома; энергия самого высокого слоя должна уже весьма мало отличаться от нуля, т.е. от энергии в точке, лежащей вне атома.

II. Пусть A_i символ одного из уровней энергии, которому соответствует ряд лучей, возникающих при падении электронов от выше лежащих уровней на уровень A_i , и пусть λ_m длина волны, а $h\nu_m$ кванта наиболее жесткого (наименьшее λ и наибольшее ν) из этих лучей, соответствующего падению электрона от наиболее высокого уровня на уровень A_i . Та же величина $h\nu_m$ определяет работу поднятия электрона от уровня A_i до наиболее высокого уровня. Эта работа лишь немного меньше той, которая необходима, чтобы электрон выбросить из уровня A_i за пределы атома, т.е. той, которую мы желаем определить, как характеристику уровня A_i энергии. Эту работу можно представить в виде кванты $h\nu_i$ некоторого воображаемого луча длины волны λ_i , где ν_i немного больше ν_m и λ_i немного меньше λ_m . Таким образом оказывается, что уровень энергии может быть характеризован некоторою длиною волны λ (отбрасываем индекс). Но мы только-что видели, что уровень энергии может быть также характеризован некоторым числом V вольт. Найдем связь между величинами V и λ ; полагаем, что λ выражено в единицах длины $X = 10^{-11}$ см. Энергия электрона, ударяющегося в антикатод, равна eV , см. (1) § 1, где e заряд электрона. Эта энергия и расходуется на выбрасывание электрона из рассматриваемого уровня энергии; она должна равняться одной кванте $h\nu$ воображаемого луча. Таким образом мы имеем

$$eV = h\nu = h \frac{c}{\lambda},$$

где c скорость света. Отсюда

$$V\lambda = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (23)$$

Здесь V и e должны быть выражены в эл.-магн. единицах, λ и c в сантиметрах, h постоянная Планка, равная $6,547 \cdot 10^{-27}$; $e = 1,592 \cdot 10^{-20}$, см. гл. I (18), $c = 3 \cdot 10^{10}$. Если V выразить в вольтах, то численное значение уменьшится в 10^8 раз, так что вместо V надо подставить $10^8 V$. Если, кроме того, λ выразить в единицах X , то численное значение длины волны увеличится в 10^{11} раз, так что вместо λ надо подставить $10^{-11} \lambda$. Вставляя в (23) указанные численные значения вместо h , c и e , получаем

$$10^8 V \cdot 10^{-11} \lambda = \frac{6,547 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,592 \cdot 10^{-20}}$$

Отсюда получается легко запоминаемая формула

$$V \lambda = 1234 \cdot 10^4, \dots \dots \dots (24)$$

где V выражено в вольтах, λ в единицах X .

Если V выразить в вольтах, λ в онгстремах, то получается

$$V (\text{вольты}) \lambda (\text{А}) = 12340, \dots \dots \dots (24, a)$$

так как $\text{А} = 1000 X$. Формулы (24) и может служить для вычисления V , когда λ известно. Таким путем и были получены числа последней таблички (стр. 195), в которой V выражены в киловольтах.

Мы видели, что величина λ в (24), которую мы выше обозначали через λ_i , лишь немногим меньше длины волны λ_m наиболее жесткого из тех рентгеновых лучей, которые возникают при выбрасывании электрона из данного уровня энергии A_i . Отсюда следует, что мы с небольшою погрешностью можем принять λ_m за характеристику уровня энергии, и затем по формуле (24) вычислить V в вольтах. Таким образом были, напр., найдены величины V для уровней $L_{11}(L_3)$, $L_{21}(L_2)$ и $L_{22}(L_1)$ слоя L . Мы видели (§ 4, II), что Ноут определил для платины, какие из лучей L соответствуют этим трем уровням. По длине волны наиболее жестких из этих трех групп лучей были вычислены соответствующие V , при чем получилось (для платины) в киловольтах (к. в.):

$$L_{11} \dots 12,0 \text{ к. в.} \quad L_{21} \dots 11,6 \text{ к. в.} \quad L_{22} \dots 10,2 \text{ к. в.} \quad (24, b)$$

III. Обращаемся к весьма интересному способу определения уровней энергии в различных электронных слоях, т.-е. соответствующих им длин волн λ (или λ_i , см. выше). Можно сказать, что этот способ делает уровни непосредственно видимыми. Мы предполагали до сих пор, что рентгеновы лучи возникают под влиянием ударов электронов катодных лучей. Но мы знаем (т. V), что когда на данное вещество падают рентгеновы лучи, то возникают так назыв. вторичные рентгеновы лучи. В этом случае происходит, прежде всего, явление, которое можно назвать фотоэлектрическим, т.-е. вырывание электронов из атомов под влиянием лучистой энергии, роль которой здесь играют первичные рентгеновы лучи. Когда вырванные электроны принадлежали одному из внутренних уровней энергии атомов, то начинается переход электронов от вышележащих уровней на освободившееся место, а след. возникают и те рентгеновы лучи

(вторичные), которые соответствуют уровню, первоначально потерявшему электрон под влиянием первичных рентгеновых лучей. По теории фотоэлектрических явлений, данной Эйнштейном (т. V), мы можем утверждать, что одна кванта рентгенового луча, падающего на данное вещество, тратится на работу вырывания электрона из уровня энергии, который мы обозначим через A_i . Эту работу мы представили в виде $h\nu_i$, где частота ν_i является искомой характеристикой уровня A_i , роль которой может играть и длина волны λ_i , равная $c : \nu_i$, где c скорость света. Пусть теперь λ и ν длина волны и частота падающего на вещество первичного рентгенового луча. Из сказанного следует, что вырывание электрона из уровня A_i возможно только при условии, чтобы кванта $h\nu$ первичного луча была не меньше кванты $h\nu_i$ воображаемого луча, характеризующего уровень A_i ; проще говоря, ν должно быть не меньше ν_i , или λ не больше λ_i . Итак, вырывание электрона происходит, когда

$$\lambda \leq \lambda_i (25)$$

Положим, что на тонкую пластинку испытуемого вещества падают «белые» рентгеновы лучи, т.е. непрерывный их спектр. В § 5 мы уже говорили о таком случае и мы объяснили, почему рентгеновы лучи не дают обычного спектра поглощения. Теперь рассмотрим, что должно произойти, когда на пластинку падают белые рентгеновы лучи, длины волн которых, в обе стороны, не очень удаляются от λ_i . Все лучи, для которых $\lambda > \lambda_i$, а следовательно кванта $h\nu$ меньше кванты $h\nu_i$ не могут выбросить электрона и уровня A_i . Их энергия не затрачивается, и они свободно проходят через пластинку, если, конечно, не обращать внимания на то частичное рассеивание, которое лучи претерпевают внутри пластинки. Зато все лучи, для которых $\lambda \leq \lambda_i$, производят выбрасывание электронов из уровней A_i атомов пластинки. При этом их энергия расходуется на работу этого выбрасывания, т.е. они поглощаются. Таким образом, белые рентгеновы лучи, пройдя через пластинку, должны дать спектр, в котором имеется сплошная полоса поглощения, край которой, со стороны возрастающих длин волн, находится как раз у длины волны λ_i . На фотографии этого спектра край полосы поглощения оказывается иногда весьма резким, так что величина λ_i , характеризующая уровень энергии A_i , может быть довольно точно определена. На рис. 23 дано схематическое изображение такой фотографии.

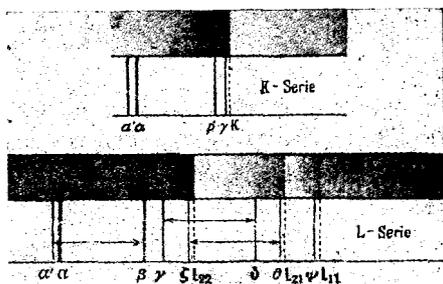


Рис. 23.

Верхняя часть относится к группе K , нижняя — к группе L . Длины волн уменьшаются по направлению слева направо, так что нижнюю половину надо представить себе расположенной слева от верхней. Фотография изображена такою, какою она непосредственно получается. Это значит, что темные места на рис. 23 соответствуют тем лучам, которые прошли через пластинку, а светлые — полосам поглощения, которые находятся справа от края, опреде-

ляющего длину волны λ_i . На рис. 23 как бы непосредственно видны уровни энергии K , L_{11} , L_{21} и L_{22} . Так как фотографическая пластинка содержит AgBr , то в фотографиях обычно видны полосы поглощения серебра и брома. Край полосы, соответствующий уровню энергии слоя K , находится у $\lambda_i = 0,482$ (Ag) и $0,916$ (Br); наиболее жесткие линии группы K имеют длины волн $\lambda_m = 0,485$ и $0,918$ A ; мы видим, что λ_i действительно лишь немного меньше λ_m . Заметим, что край полосы поглощения не всегда представляется резким. Оказывается, что, особенно для легких элементов, край имеет иногда довольно сложную «структуру»; замечаются около края отдельные темные или светлые линии. Kossel (1920) объясняет их происхождение тем, что электрон, вырванный, напр., из слоя K , может остановиться на одной из тех «возможных» орбит, которые лежат вне периферии невозбужденного атома.

Уровень энергии A_i , как мы видели, может быть характеризован числом вольт V или длиной волны λ_i , которой соответствует частота ν_i . Весьма часто уровни определяются несколько иначе, а именно величиною термина

$$\frac{\nu_i}{R} = \frac{c}{R\lambda_i}, \dots \dots \dots (26)$$

где R постоянная Ридберга и c скорость света. Если ν частота колебаний одного из рентгеновых лучей, то $\nu : R$ равняется разности термов тех двух уровней энергии, между которыми происходит переход электрона, вызывающего данный луч.

IV. Существуют еще другие возможности отыскания уровней энергии, но мы на них не останавливаемся. Их изложение можно найти в книге M. Siegbahn'a, «Spektroskopie der Röntgenstrahlen» 1924, стр. 214.

§ 7. Систематика лучей K , L , M и N . Лучи γ . В настоящее время можно систематику рентгеновых лучей считать почти вполне законченной. Для огромного большинства лучей могут быть указаны те два уровня энергии, между которыми происходит переход электрона и обозначения которых, поставленные рядом, дают рациональные обозначения самих лучей. Ограничиваемся простым перечнем.

I. Лучи K . Повторяем буквенные обозначения линий по Sommerfeld'у и Siegbahn'у, см. (18); рациональные обозначения мы также пишем двумя способами, см. (15)

Sommerfeld . . .	α'	α	β	γ
Siegbahn . . .	α_2	α_1	β_1	β_2
Sommerfeld . . .	$L_{21} \rightarrow K$	$L_{22} \rightarrow K$	$M_{22} \rightarrow K$	$N_{22} \rightarrow K$
Siegbahn . . .	KL_2	KL_1	KM_3	KN_5

О происхождении некоторых более слабых линий будет сказано впоследствии при рассмотрении так назыв. искрового спектра рентгеновых лучей.

II. Лучи L . Систематика лучей L также вполне закончена, как видно из следующей таблицы; обозначения те же, что в (18, а).

Sommerfeld.	Siegbahn.	Sommerfeld.
} α' —	α_2	$M_{32} \rightarrow L_{22}$
	α_1	$M_{33} \rightarrow L_{22}$
} β —	β_1	$M_{32} \rightarrow L_{21}$
	—	$N_{32} \rightarrow L_{22}$
} γ' —	—	$N_{33} \rightarrow L_{22}$
	β_2	$N_{32} \rightarrow L_{21}$
} δ —	γ_1	$O_{32} \rightarrow L_{22}$
	—	$O_{33} \rightarrow L_{22}$
} ζ' —	—	$O_{32} \rightarrow L_{21}$
	β_5	$O_{33} \rightarrow L_{22}$
} ζ —	β_5	$O_{32} \rightarrow L_{21}$
	γ_6	$M_{11} \rightarrow L_{22}$
} ϑ —	l	$M_{11} \rightarrow L_{21}$
	l	$N_{11} \rightarrow L_{22}$
} ε —	—	$N_{11} \rightarrow L_{21}$
	γ	$N_{11} \rightarrow L_{22}$
} η' —	—	$N_{11} \rightarrow L_{21}$
	γ_5	$O_{11} \rightarrow L_{22}$
} ι —	—	$O_{11} \rightarrow L_{21}$
	γ_5	$M_{21} \rightarrow L_{11}$
} κ —	β_7	$M_{22} \rightarrow L_{11}$
	β_7	$N_{21} \rightarrow L_{11}$
} λ —	γ_8	$N_{22} \rightarrow L_{11}$
	γ_8	$O_{21} \rightarrow L_{11}$
} μ —	β_4	$O_{22} \rightarrow L_{11}$
	β_4	
} φ' —	β_3	
	β_3	
} φ —	γ_2	
	γ_2	
} χ' —	γ_3	
	γ_3	
} χ —	—	
	—	
} ψ' —	—	
	γ_4	
} ψ —	γ_4	
	γ_4	

Соответствующие рациональные обозначения по Siegbahn'у легко написать на основании (15). В § 5 мы говорили о дублетах двух родов. В первом столбце соединены все L -дублеты, четырехугольными скобками (справа); мы имеем здесь переходы электронов от одного и того же уровня слоев M , N или O к двум различным уровням слоя L . Круглыми скобками (слева) соединены M -, N - или O -дублеты слоя L ; здесь электроны переходят от двух различных уровней слоев M , N или O к одному и тому же уровню слоя L . Так, α' и α и φ' и φ суть M -дублеты, γ' и γ и χ' и χ — N -дублеты, ζ' и ζ и ψ' и ψ — O -дублеты слоя L .

Лишь вкратце мы упомянем еще об одном вопросе. Дублеты первого рода, т.-е. L -дублеты, с своей стороны, бывают двух родов. Sommerfeld называл их прежде регулярными (regulär) и иррегулярными (irregulär) дублетами. В 4-м издании A. & S. он их называет релятивистическими (relativistische Dubletts) дублетами и дублетами заслона (Abschirmungsdubletts). Их происхождение совершенно различное. Релятивистические L -дублеты, к которым принадлежат все вышеуказанные α' и β , γ' и δ , ζ' и ϑ и т. д. (скобки справа), получаются, когда электроны переходят от одного из выше лежащих уровней к уровням L_{21} и L_{22} , так что разность частот колебаний двух лучей дублета определяется разностью термов этих двух уровней. Эти дублеты имеют то же самое происхождение, как и те дублеты

в видимом спектре водорода, которые Sommerfeld объяснил в своей теории (глава III, § 7) спутников спектральных линий, принимая во внимание, что при движении электрона по эллиптической орбите скорость его меняется, а следовательно и его масса, как того требует теория относительности (релятивистости, отсюда название дублета). В главе III была приведена самая общая формула (58), которая, после упрощения, дала нам формулу (60, d) для разности Δ_2 чисел колебаний двух лучей, соответствующих орбитам кругов и эллиптической. Она оказалась пропорциональной Z^4 , где Z порядковое число элемента. Для урана $Z = 92$, а потому разность Δ_2 должна быть для урана в

$$92^4 = 7,2 \cdot 10^7$$

раза больше, чем для водорода; зато разность длин волн мало зависит от Z . Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 422) дал полную теорию этого рода дублетов для области рентгеновых лучей и показал, что дублеты $L_{22} - L_{21}$ действительно удовлетворяют выводам этой теории и должны быть рассматриваемы как аналоги дублетам волородного спектра.

Совершенно иным представляется происхождение дублетов заслона. В конце § 4 было сказано, что формула (19) Moseley должна быть сохранена, несмотря на то, что пришлось отказаться от мысли об электронных кольцах. Величина b в (19), заменившая величину s_p в (9), служит мерою заслоняющего (отсюда название этих дублетов) действия электронов, окружающих ядро атома. В уровнях энергии L_{11} и L_{21} заслон не одинаковый, величина b различная, а потому и термы этих двух уровней не одинаковы. Подробная теория дублетов заслона находится на стр. 454 выше указанной книги Sommerfeld'a. Оказывается, что не только в слое L , но и в слоях M , N , O и т. д. существуют пары уровней энергии, дающие релятивистические дублеты, и другие пары уровней, дающие дублеты заслона. Эти пары правильно чередуются, как показано на следующем ряде всех уровней:

$$K \left| \underbrace{L_{11} L_{21} L_{22}} \right| \left| \underbrace{M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33}} \right| \left| \underbrace{N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44}} \right| \left| \underbrace{O_{11} O_{21} O_{22} O_{32} O_{33}} \right|$$

Здесь верхние скобки соединяют те уровни энергии, которые дают релятивистические дублеты; нижними скобками определяются пары уровней, дающие дублеты заслона.

III. Лучи M . И для этих лучей можно ныне считать установленными те уровни энергии, между которыми происходит переход электрона при возникновении каждого из лучей, как это видно из следующей таблички, в которой греческие буквы соответствуют обозначениям Sommerfeld'a,

$$\alpha' \left| \alpha \right| \beta \left| \gamma' \right| \gamma \left| \delta \right| \zeta' \left| \zeta \right| \vartheta \left| \varepsilon \right| \eta \left| \chi' \right| \chi$$

$$N_{43} M_{33} \left| N_{44} M_{42} \right| N_{43} M_{32} \left| N_{32} M_{22} \right| N_{33} M_{21} \left| N_{32} M_{21} \right| O_{32} M_{12} \left| O_{33} M_{12} \right| O_{32} M_{21} \left| N_{11} M_{22} \right| N_{11} M_{21} \left| N_{21} M_{11} \right| N_{22} M_{11}$$

Мы опускаем стрелки; само собой разумеется, что электрон переходит от первого из указанных уровней ко второму, принадлежащему слою M . Siegbahn, пользуясь своими обозначениями уровней, см. (15), ставит их в обратном порядке, так что первые четыре луча у него напишутся в виде

M_1N_2 , M_1N_1 , M_2N_2 , M_3N_1 , а последний в виде M_3N_3 . Легко видеть, что лучи $\alpha'\beta$, $\gamma'\delta$, $\zeta'\theta$, $\epsilon\eta$ суть дублеты первого рода, т.-е. M -дублеты (от одного вышележащего уровня к двум различным уровням слоя M). Далее мы имеем дублеты второго рода: $\alpha'\alpha$, $\gamma'\gamma$ и $\chi'\chi$ суть N дублеты слоя M , $\zeta'\zeta$ — O -дублет слоя M (от двух уровней одного из слоев N или O к одному и тому же уровню слоя M).

IV. Лучи N . Мы видели в § 4, что для U и Th открыто по 5 линий, для Li — одна линия. Их происхождение следующее:

Sommerfeld . . .	$P_{22}N_{11}$	$O_{32}N_{11}$	$O_{32}N_{21}$	$P_{11}N_{22}$	$O_{33}N_{22}$
Siegbahn	N_7P_1	N_7O_3	N_6O_2	N_3P_3	N_5O_4

В § 4 было сказано, что рентгеновы лучи J , еще более жесткие, чем лучи K , по теоретическим соображениям, вряд ли существуют. Теперь понятно, на чем эти соображения основаны. Лучи K возникают, когда электрон вырывается из слоя K . Если бы существовала группа рентгеновых лучей, более жестких, чем лучи K , они должны были бы возникать в слое, который ближе к ядру атома, чем слой K . Однако, все учение о строении атомов и вся теория спектров (гл. III и IV), см., напр., таблицу на стр. 97, согласно приводят к результату, что слой K ближайший к атомному ядру и что слоя J , который давал бы лучи J , не существует.

V. Лучи γ . Мы подробно рассмотрели вопрос о возникновении рентгеновых лучей под влиянием электронных ударов или падающих извне рентгеновых лучей. В § 4 уже было сказано о лучах γ , спектр которых отчасти совпадает со спектром наиболее жестких рентгеновых лучей, а большею частью расположен еще дальше последних, в сторону убывающих длин волн. Весьма большой интерес представляет вопрос о возникновении лучей γ ; его решение могло бы пролить свет на вопрос о строении атомного ядра. Наиболее важные сюда относящиеся работы произвели С. D. Ellis, С. D. Ellis и Н. W. Skinner, О. Hahn и L. Meitner и в особенности L. Meitner, которая напечатала (1924) превосходный обзор всех работ; извлечением из этой статьи и является нижеследующее изложение.

Напомним, что лучи γ испускаются, главным образом, теми радиоактивными веществами, переход которых в следующие за ними, в радиоактивных рядах, вещества сопровождается испусканием лучей β , т.-е. электронов. Существуют, однако, и такие радиоактивные вещества, которые при своем распаде испускают частицы α и в то же время лучи γ , хотя и малой интенсивности; к таким телам принадлежит Ra. Между лучами α и β замечается, между прочим, следующее важное различие: первые однородны, вторые — неоднородны. Это вот что значит. Все частицы α , выбрасываемые данным радиоактивным веществом, обладают одинаковою скоростью; но для различных веществ она неодинакова. Частицы же β одного и того же вещества выбрасываются им с различными скоростями; луч β может быть разложен на ряд лучей, скорости которых неодинаковы, так что может быть получен спектр лучей β . Метод получения такого спектра разработал J. Danysz (1911); он основан на том, что, под влиянием однородного магнитного поля, электроны описывают круговые орбиты, плоскости которых перпендикулярны к линиям магнитных сил (т. V). Схему

этого метода можно понять из рис. 24. Источник лучей β находится в Q ; он представляет тонкую полоску, длина которой перпендикулярна к плоскости рисунка. Параллельно ему расположена щель S ; P фотографическая пластинка; Pb кусок свинца, защищающий пластинку P от действия лучей γ и вторичных лучей β ; верхняя трубка ведет к пасосу. Перпендикулярно к плоскости рисунка расположено поле сильного электромагнита. Под влиянием этого поля частицы β движутся по круговым орбитам; радиусы орбит

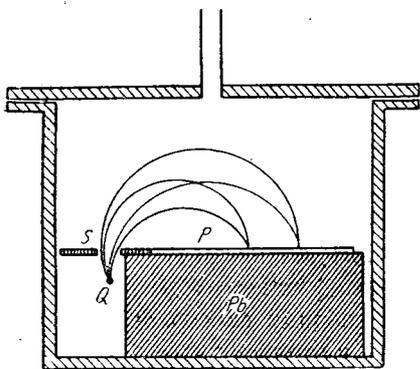


Рис. 24.

тем больше, чем больше скорость этих частиц. На фотографической пластинке получается ряд узких полос или линий, из которых каждая соответствует определенной скорости частиц β . Эта скорость может быть вычислена, когда известны напряжение магнитного поля и радиус орбиты электрона; она может быть выражена в процентах скорости света, или в вольтах V , или в эргах E , измеряющих энергию движения электрона. Полосы, получаемые на фотографической пластинке, составляют так назыв. магнитный спектр лучей β . Для различных радиоактивных элементов этот спектр

получается различный как по числу полос, так и по величинам V или E , соответствующим отдельным полосам. Так, *Rad D*, изотоп свинца, дает спектр, состоящий из трех линий, для которых $V = 0,312—0,431—0,465 \cdot 10^5$ вольтам; спектр *ThB* состоит из 5 линий. Но, напр., *RaB*, *RaC* и *ThC* дают спектры, содержащие большое число линий, соответствующих весьма различным скоростям электронов; для *RaB* эти скорости колеблются от 36% до 80%, для *RaC* от примерно тех же 36% до 98% скорости света. Эти спектры подробно изучили Ellis и Skinner. На рис. 25 изображена та часть спектра *RaB*, которая соответствует наиболее быстрым частицам β . Ellis и Skinner

нашли в спектре *RaB* всего 31 линию, со скоростью от $0,3725 \cdot 10^5$ до $3,925 \cdot 10^5$ вольт. Трудно себе представить, чтобы из ядер атомов одного и того же радиоактивного вещества могли

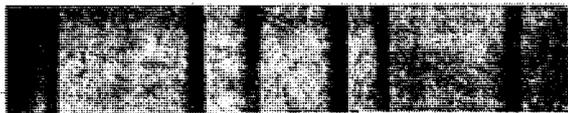


Рис. 25.

вылетать частицы β со столь многочисленными и в то же время вполне определенными скоростями. Оказывается, что некоторые элементы, испускающие частицы α , в то же время дают и лучи β , имеющие иногда весьма сложные, магнитные спектры; сюда относятся *Ra*, *RaTh*, *RaAc* и *AcX*, при чем спектр лучей β радия состоит из 3 линий, а спектры *RaAc* и *AcX* из весьма большого числа линий. Весьма важно, что для этих веществ испускание частиц β не сопровождается возникновением тех новых веществ, которые следовало бы ожидать по известному правилу (увеличение порядкового числа Z на одну единицу). Оказалось далее, что и в этом случае испускание

частиц β сопровождается лучами γ , которые всегда появляются одновременно с чистым излучением β .

Все изложенные факты привели С. D. Ellis'a и L. Meitner к мысли, что частицы β , т.е. электроны, вырываются из слоев K , L , M и т. д. под влиянием лучей γ , выходящих из ядра атома. Это своего рода фотоэлектрический эффект, возбужденный, однако, не лучами, падающими извне на электронную оболочку, окружающую ядро атома, но лучами, которые действуют изнутри, выходя из этого ядра. Если это верно, то разности энергий различных групп лучей β , т.е. различных линий магнитного спектра этих лучей, должны равняться разностям энергий различных уровней энергии слоев K , L , M и т. д. Проще скажем, что лучи β , дающие магнитные спектры, вызываются поглощением лучей γ в электронных слоях атома. При этом энергия $E(\gamma)$ луча γ тратится на возбуждение энергии $E(\beta)$ луча β и на работу вырывания электрона. Символически это можно представить в виде:

$$E(\gamma) = E(\beta_1) + K = E(\beta_2) + L = E(\beta_3) + M, \dots \dots \dots (27)$$

где β_1 , β_2 , β_3 соответствуют различным линиям магнитного спектра лучей β . Ясно, что для тех радиоактивных веществ, в которых излучение β сопровождается распадом атома, т.е. возникновением новой разновидности элемента, мы должны допустить двойное происхождение частиц β : одни частицы вылетают из ядра атома, между тем как другие вырываются из электронных слоев теми лучами γ , которые возникают в ядре атома, когда из него вылетает частица β . Если изложенные соображения правильны, то следует ожидать, что, напр., лучи γ изотопа свинца ThB , падая на Pb , должны были бы давать те же скорости частиц β (обыкновенный фотоэлектрический эффект), которые наблюдаются в излучении β вещества ThB . Это и оправдалось на опыте. Если те же лучи γ от ThB падали на Pt , то получались лучи β , энергия которых отличалась от энергии лучей β самого ThB на величину, равную разности работ выбрасывания электрона из одинаковых уровней энергии свинца и платины. Далее оказалось, что разность энергий двух лучей β тория B как раз равна разности энергий уровней K и L свинца. Теперь формула (27) дала возможность вычислить энергию $E(\gamma)$ от ThB , а так как $E(\gamma) = h\nu = hc : \lambda$, где h постоянная Планка и c скорость света, то таким путем можно было вычислить длину волны λ лучей γ тория B , которая оказалась равной $52 X (0,052 \text{ \AA})$; такая длина волны не может быть измерена обычным способом отражения лучей от кристалла. Ellis произвел такие же наблюдения над лучами γ радия B . В настоящее время этим способом применения вторичных лучей β были определены длины волн лучей γ шести элементов, при чем оказалось, что спектр лучей γ иногда состоит из целого ряда отдельных линий. Эти элементы следующие: Ra (одна линия, $\lambda = 66 X$), RaB (5 линий, λ от 230 до 35,2 X), RaC (4 линии, λ от 45,3 до 20,4 X), RaD (одна линия, $\lambda = 270 X$), ThB (две линии, $\lambda = 52$ и 41,6 X), ThC'' (две линии, $\lambda = 45,5$ и 24,3 X).

После всего сказанного, легко понять, что, сравнивая разности энергий различных лучей β с известными нам разностями уровней энергий различных

электронных слоев, можно построить систематику лучей β . Мы видели, что *RaD* дает магнитный спектр лучей β , состоящий из трех линий, энергии которых (в вольтах) были приведены. Оказывается, что они возникают при выбрасывании электронов из слоев *K*, *L* и *M*; пять линий *ThB* возникают (в порядке возникающих энергий) из слоев *K*, *K*, *L*, *M* и *L*. Из 31 линии *RaB* можно было установить уровни энергии для 17 линий; они возникают в слоях *K*, *L*, *M*, *N* и *O*.

S. Meitner доказала, что выбрасывание частиц β происходит в самом атоме, подвергающемся распаду, а не в соседних атомах, к которым могло бы проникнуть излучение γ распадающегося атома. Обращаемся к главному нашему вопросу о происхождении лучей γ . Наиболее естественной и вероятной представляется гипотеза, что как для электронной оболочки атома, так и для его ядра существует ряд возможных состояний, каждому из которых соответствует определенный запас энергии, т.-е. нечто аналогичное тем различным уровням энергии, с которыми мы подробно ознакомились. Различные состояния ядра вероятно удовлетворяют определенным квантовым условиям; они могут отличаться друг от друга расположением составных частей ядра или числом их, когда переход от одного состояния в другое сопровождается выбрасыванием частиц α или β . При переходе ядра из одного состояния в другое с меньшей энергией происходит испускание лучей γ . Относительно дальнейших подробностей существуют две гипотезы. *Ellis*, а также *Ellis* и *Skinner* рассматривают только случай, когда радиоактивное превращение сопровождается излучением β . Они предполагают, что переход ядра из одного состояния в другое, сопровождаемое испусканием лучей γ , предшествует распаду атома, т. е. выбрасыванию частицы β из ядра атома, которое происходит только после того, как одно или несколько таких переходов доводят ядро до неустойчивого состояния. Отсюда следует, что вырывание электронов из слоев *K*, *L*, *M* и т. д. происходит из атома еще не распавшего. *L. Meitner* приводит ряд веских возражений против такого взгляда. Она полагает, что излучение γ происходит после распада атома, т.-е. выделения частицы α или β из ядра, и что, следовательно, выбрасывание электронов из слоев *K*, *L*, *M* и т. д. происходит во вновь образовавшемся атоме. По ее мнению, потеря ядром частицы α или β вызывает в ядре некоторую перегруппировку оставшихся частей, т.-е. переход ядра из одного состояния в другое. Если при этом квантовые условия не меняются, то переход не сопровождается излучением; в противном случае происходит испускание лучей γ , которое может служить показателем величины пертурбации, происшедшей в ядре. Первый случай мы имеем во многих атомах, распад которых сопровождается испусканием частиц α (ионий, полоний, *ThC'* и др.), а также в некоторых случаях излучения β (*UX₁*, *RaE*, *ThC*). Предположение, что лучи γ испускаются после распада, приводит к правдоподобной мысли, что благодаря этому испусканию ядро вновь приобретает устойчивое состояние. *L. Meitner* указывает, что последние, весьма точные измерения *Ellis*'а и *Skinner*'а приводят к результату, что выбрасывание электронов из слоев *K*, *L*, *M* и т. д. происходит именно во вновь образовавшемся атоме.

Относительно лучей β , исходящих из ядра, наши сведения гораздо более ограничены, чем относительно вторичных лучей β , вызываемых лучами γ . Нет сомнения, что частицы β , подобно частицам α , вылетают из ядра с определенной скоростью, зависящей от радиоактивного вещества, испускающего эти лучи. Однако, оказывается, что те из этих веществ, которые не испускают лучей γ , а следовательно и не имеют вторичных лучей β , дают спектр первичных лучей β , состоящий не из одной резкой линии, но из широкой и расплывчатой полосы. S. Rosseland (1923) показал, что это явление может быть объяснено тормозящим действием, которым частицы β подвергаются в поле самого ядра, и которое в неодинаковой степени уменьшает скорость различных частиц β . Не входим в дальнейшие теоретические подробности, пока еще недостаточно обоснованные.

§ 8. Термы рентгеновых лучей. Непрерывный спектр и искровой спектр рентгеновых лучей.

I. Термы рентгеновых лучей. Мы видели, что мерою энергии различных уровней слоев K , L , M и т. д. может служить некоторое число V вольт, или некоторая длина волны λ , или, наконец, соответствующий этой длине волны терм $\nu:R$, где ν частота колебаний и R постоянная Ридберга, и мы познакомились с теми способами, которые дают возможность определить эти величины. Теперь мы можем решить вопрос о зависимости энергии определенного уровня от порядкового числа Z элемента; за характеристику уровня примем терм, который в то же время является одним из двух термов тех рентгеновых лучей, в рациональные символы которых входит обозначение данного уровня. По теории Moseley (§ 2) величина $\sqrt{\nu}:R$, где ν частота колебаний для рентгенового луча, должна быть линейной функцией от порядкового числа Z элемента. Рис. 21 и 22 показывают, что такая зависимость существует лишь приблизительно. Легко понять, что сказанное должно относиться и к термам уровней энергии, т.-е. корни квадратные из этих термов должны быть приблизительно линейные функции от Z . На рис. 26 абсциссы суть порядковые числа элементов, ординаты равны квадратным корням из термов уровней энергии; последние обозначены на концах линий так, как их первоначально обозначал Bohr, из статьи которого рисунок заимствован. В каждом слое индексы растут, если идти по направлению, в котором энергии уровней уменьшаются; в обозначениях Siegbahn'a они уменьшаются, см. (15). Понятно, что напр., M_{II} на рис. 26 соответствует M_4 по Siegbahn'у и M_{21} по Sommerfeld'у. Этот рисунок весьма интересен. Прежде всего мы видим, что уровень слоя K действительно дает прямую линию; в нем наименее сказывается влияние постепенного построения остальных слоев по мере возрастания порядкового номера элементов.

Далее мы видим, что линии тех соседних уровней, которые дают дублеты заслона (L_1L_{II} , M_1M_{II} , $M_{III}M_{IV}$ и т. д.), приблизительно параллельны друг другу, между тем как линии пар соседних уровней, дающих релятивистические дублеты ($L_{II}L_{III}$, $M_{II}M_{III}$, $M_{IV}M_V$ и т. д.), заметно расходятся по мере увеличения числа Z . Оказывается, что теория двух родов дублетов, которую мы не развивали, требует как раз такого относительного расположения линий, относящихся к соседним уровням.

Однако, наибольший интерес представляют те изломы почти всех линий, которые обнаруживаются на рис. 26. Оказывается, что возрастание ординат при увеличении абсцисс в определенных местах замедляется или даже почти прекращается, линии делаются почти параллельными оси абсцисс; это значит, что в некоторой области величины Z , т.е. для некоторой группы элементов периодической системы, возрастание энергии уровня замедлено или даже почти прекращено. Под рисунком проведены горизонтальные черточки, которыми отмечены те ряды элементов, в которых не продолжается

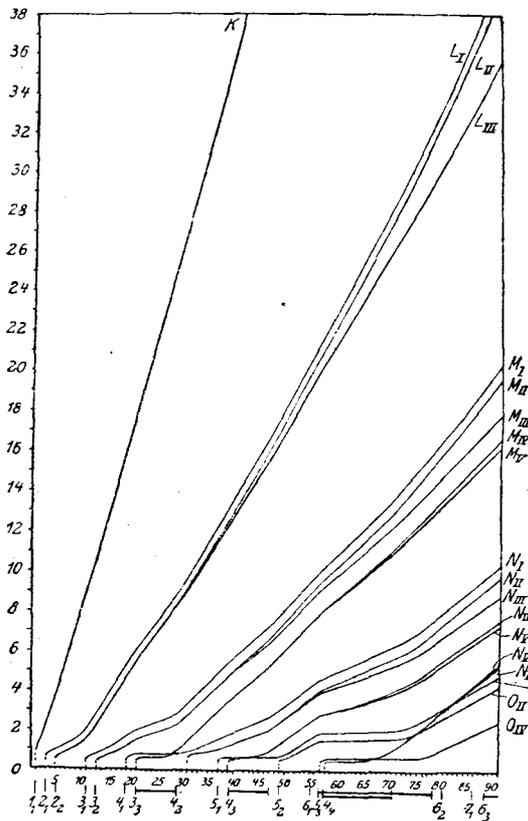


Рис. 26.

постройка внешних электронных слоев, но происходит достройка одного из внутренних слоев (гл. IV, § 1 и таблица на стр. 97). Оказывается, что как раз для тех групп элементов, в которых происходит достройка внутреннего слоя, возрастание энергии некоторых уровней замедлено или почти остановлено. D. Coster дал подробное объяснение этого интересного факта.

На том же рис. 26 проведены внизу вертикальные черточки в тех местах, где впервые появляется электрон на орбите новой подгруппы n_k (глава IV, § 1). Оказывается, что появление такого электрона тесно связано с возникновением нового уровня энергии, терм которого соответствует работе вырывания этого электрона из атома. Интересно еще и то обстоятельство, что для некоторых элементов термы высших уровней N_{VI} и N_{VII} слоя N меньше энергий

нижних уровней слоя O , между так как вообще термы тем меньше, чем выше слой. Siegbahn объясняет это тем, что по схеме Bohr'a (таблица стр. 97) орбиты с меньшими квантовыми числами иногда позже возникают, чем орбиты, квантовые числа которых больше.

II. Непрерывный спектр рентгеновых лучей. Об этом спектре уже было упомянуто в § 1; он образуется теми лучами, которые в т. V были названы рассеянными в отличие от лучей характеристичных. Этот спектр появляется уже при таких скоростях электронов катодного луча, которые еще не могут вызвать лучей характеристичных K , L , M и N . Когда, при возрастании скоростей электронов, эти последние лучи появляются, их линейный спектр накладывается на спектр непрерывный. Наиболее

важное свойство непрерывного спектра заключается в том, что он имеет резкую границу со стороны малых длин волн, между тем как он постепенно ослабевает в сторону возрастающих длин волн. Таким образом, каждый непрерывный спектр характеризуется минимальной длиной волны λ или максимальной частотой ν . Зависимость положения резкого края спектра от скорости электронов, выраженной в вольтах, впервые подробно исследовали W. Duane и F. L. Hunt (1916), которые установили простой закон, носящий их имя: произведение напряжения V на длину волны края спектра есть величина постоянная. Этот закон легко понять, если предположить, что вся энергия eV электрона, ударяющегося в антикатод, тратится при возникновении одной кванты $h\nu$ крайнего луча сплошного спектра, так что мы имеем равенство

$$eV = h\nu_{max} \dots \dots \dots (28)$$

Оно дает, см. (23)

$$V\lambda_{min} = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (28, a)$$

Если считать h известным, то получаются формулы (24) и (24, a). Выражая V в киловольтах и λ в онгстремах, мы из (24, a) получаем

$$V\lambda_{min} = 12,345 \dots \dots \dots (29)$$

Формулы (28, a) и (28, b) выражают закон Duane и Hunt'a. Теперь легко понять и происхождение сплошного спектра. Когда не вся энергия eV электрона тратится на возбуждение одной кванты лучистой энергии, но лишь некоторая часть α ее, где α правильная дробь, то возникает луч, частота ν которой определяется равенством

$$\alpha eV = h\nu \dots \dots \dots (29, a)$$

Ясно, что $\nu < \nu_{max}$ и что в зависимости от величины дроби α могут получиться лучи всевозможных частот, удовлетворяющих этому неравенству, которое дает также $\lambda > \lambda_{min}$; эти лучи и образуют непрерывный рентгеновый спектр. Постоянство произведения $V\lambda_{min}$ проверяли многие ученые. Формуле (29) можно придать несколько иной вид, если сказанное понимать в том смысле, что для возникновения луча заданной длины волны λ необходим некоторый минимальный потенциал V_{min} . Когда потенциал $V < V_{min}$, то луча λ нет; при $V = V_{min}$ он начинает появляться, а когда V растет дальше, то интенсивность луча быстро возрастает. Все это наглядно видно на изохроматах, т.е. линиях, выражающих зависимость интенсивности луча данного λ от возбуждающего потенциала V . Такие изохроматы получили Duane и Hunt. Они изображены на рис. 27 и относятся к шести значениям λ от 0,303 до 0,488 Å. Абсциссы суть киловольты, ординаты — энергия лучей, измеряемая вызванной ими ионизацией газа (т. V). На рисунке видно, как резко все изохроматы как бы упираются в ось абсцисс, которую они встречают в точке V_{min} ; с увеличением V энергия лучей весьма быстро растет; изохроматы поднимаются круто и почти прямолинейно. Если все наши рассуждения правильны, мы очевидно должны иметь

$$V_{min}\lambda = \text{Const} \dots \dots \dots (30)$$

Опыты дали для величины (29) и (30) одинаковые значения постоянного произведения; разница не превышала нескольких тысячных долей, хотя методы были совершенно различные. В первом случае измеряются V и λ_{min} (край сплошного спектра); во втором — измеряются энергии луча λ при различных V , которые больше V_{min} , значение которого получается путем некоторого экстраполирования, продолжая изохромату до пересечения с осью абсцисс. Дальнейшие проверки закона Duane и Hunt'a производили Н. Behnken, А. Müller, Е. Wagner, D. L. Webster, А. W. Hull, А. W. Hull и М. Rice, F. Dessauer и E. Back и др. Из них Behnken доходил до 58 киловольт, Hull до 110 киловольт, а Dessauer и Back даже до 300 киловольт. Все эти работы вполне подтвердили закон Duane и Hunt'a. Для малых V (2,5 киловольт) С. D. Miller косвенно доказал справедливость того же закона. Независимость величины V_{min} от вещества

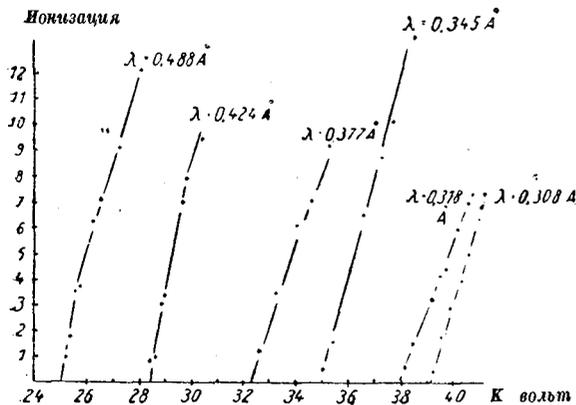


Рис. 27.

антикатада была доказана для Pt, W, Rh, Ag, Cu, Ni и С, т.е. для элементов с атомными весами от 195 до 12 и для некоторых сплавов. Такие исследования произвел С. Т. Ulrey. Далее была доказана независимость величины V_{min} от рода и давления газа в трубке, а также от наличия характеристических лучей K (Е. Wagner).

Число 12,345 в формулах (24), (24, а) и (29) было вычислено путем подстановки численных значений величин h , c и e в формулу (23) или (28, а). Опыты дают значение той постоянной C , которая равна произведению (29) или (30):

$$V\lambda_{min} = V_{min}\lambda = C, \dots \dots \dots (31)$$

при чем

$$C = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (31, а)$$

Отсюда

$$h = \frac{e}{c} C \dots \dots \dots (32)$$

Определив из опыта C и принимая для e (заряд электрона) и c (скорость света) известные числа, можно отсюда вычислить значение постоянной Планка h . Почти все выше названные ученые определяли таким образом величину h , и следует сказать, что этот способ один из наиболее точных. Так, напр., Wagner нашел для $h \cdot 10^{27}$ число 6,52, А. Müller 6,57, Ulrey 6,54 и т. д.; наиболее вероятным считается ныне число 6,547.

Обращаемся к вопросу о законах, относящихся к самому непрерывному спектру рентгеновых лучей, помимо того закона, который относится к его резкому краю. Здесь возникает прежде всего вопрос о зависимости инте-

гральной энергии J всего спектра от напряжения V . Опыты различных ученых, в особенности весьма точные измерения Duane и Shimizu показали, что вся энергия J спектра растет пропорционально квадрату напряжения V или, так как $eV = \frac{1}{2}mv^2$, пропорционально четвертой степени скорости v электронов.

Вторым может быть поставлен вопрос о зависимости всей энергии J спектра от порядкового числа Z элемента, служащего антикатодом. Уже Рентген нашел, что более тяжелые элементы, как антикатоды, дают более интенсивные излучения; поэтому и применяются чаще всего Pt и W. Подробно исследовал этот вопрос G. W. C. Kaye (1917) на 21 элементе от Au ($Z = 79$) до Ti ($Z = 22$); он сравнивал полную энергию J с атомным весом элемента. Siegbahn ввел порядковое число Z , при чем оказалось, что при данном напряжении V энергия J растет пропорционально порядковому числу Z элемента. Новые обширное исследование произвели E. Wagner и H. Kulenkampff (1922). Они нашли, что J состоит из двух частей, из которых главная пропорциональна V^2 и Z , а вторая растет пропорционально V и Z^2 , так что получается выражение

$$J = C(V^2Z + bVZ^2), \dots (33)$$

где C и b не зависят ни от V , ни от Z .

Переходим к вопросу о распределении энергии вдоль спектра. Оно графически может быть представлено изопотенциальными кривыми, которые дают энергию J_ν как функцию частоты ν , или J_λ как функцию от λ . Приблизительное представление о виде этих кривых дает рис. 28, составленный по неисправленным наблюдениям С. Т. Ulrey. Шесть кривых относятся к различным V от 20 киловольт до 50 киловольт. Все кривые начинаются с $J_\lambda = 0$ при $\lambda = \lambda_{min}$; они круто поднимаются кверху, достигают максимума и затем опускаются, приближаясь асимптотически к оси абсцисс. Максимум смещается в сторону малых λ , когда V растет. Это напоминает распределение энергии в спектре абсолютно черного тела (т. II), которая, однако, в обе стороны приближается асимптотически к оси абсцисс. В действительности кривые имеют несколько иной вид, особенно когда на непрерывный спектр накладываются характеристические лучи. Kulenkampff (1922) дает для J_ν формулу

$$J_\nu = A\{Z(\nu_0 - \nu) + aZ^2\}, \dots (33, a)$$

где A и a постоянные, не зависящие от Z и V ; ν_0 равно ν_{max} , т.е. частоте, соответствующей резкому краю спектра. Если через λ_m обозначить длину

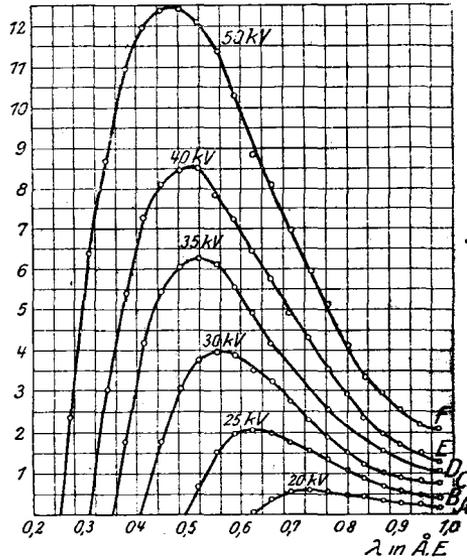


Рис. 28.

волны, для которой J_λ максимальное, то приблизительно $\lambda_m : \lambda_0 = \frac{3}{2}$. Впрочем, сомнительно, чтобы длина волны λ_m имела теоретически важное значение.

Заметим еще, что вся энергия J составляет лишь несколько тысячных долей энергии катодного луча, которая почти вся тратится на нагревание антикатада.

III. Искровой спектр рентгеновых лучей. В § 4 этой главы мы дали обзор лучей K , L , M и N , а в § 7 систематику этих лучей, приведшую нас к рациональному обозначению отдельных линий. Оказывается, однако, что не все линии рентгенового спектра укладываются в общую схему упомянутой систематики. Остается ряд линий, особенно в группе K , происхождение которых, в течение некоторого времени, оставалось непонятным. Эти линии являются как бы спутниками тех основных линий, систематику которых можно считать более или менее окончательно установленной. Они очень слабы и расположены в сторону более кратких длин волн. В группах L и M также находятся такие спутники. Теорию возникновения этих линий дал G. Wentzel (1921). Она подробно изложена в книге Sommerfeld'a (A. & S., 4-е изд. p. 319 — 327, 1924), а также в книге M. Siegbahn'a, «Spektroskopie der Röntgenstrahlen», p. 180 — 185, 1924). В виду сложности этой теории мы должны ограничиться указанием той гипотезы, на которой она построена.

В главе V, § 3 I мы познакомились с так назыв. дуговыми и искровыми спектрами различных элементов. Мы видели, что первые получаются, когда переход электронов от одной возможной орбиты к другой совершается в нейтральном атоме, между тем как искровые спектры возникают при тех же условиях в атоме ионизированном, т.-е. потерявшем один или несколько электронов.

G. Wentzel исходит из следующей гипотезы. Когда под влиянием внешнего воздействия выбрасывается электрон, напр., из слоя K , а затем на освободившееся место переходят электроны от выше лежащих уровней энергии, то возникают те основные линии K , для которых систематика дает рациональные обозначения. Но может случиться, что из атома выбрасываются два, три и т. д. электрона. Тут возможны два случая: выбрасывание этих электронов может произойти одновременно или последовательно. Повидимому, приходится остановиться на первом предположении, т.-е. принять, что электроны одновременно вырываются из атома. В слое K находятся только два электрона. Возможно, что оба электрона слоя K выбрасываются, или один из них и один из других слоев, напр., из слоя L . Могут быть сразу выброшены три электрона: два из слоя K и один из слоя L . Понятно, что здесь возможны и другого рода комбинации. В виду некоторой, хотя и довольно отдаленной аналогии с вышеупомянутыми искровыми спектрами, Wentzel и называет получаемые в этих случаях спектры рентгеновых лучей искровыми. Bohr и Coster предлагают ввести названия спектры первого, второго и т. д. рода, смотря по тому, выбрасывается ли из атома один, два и т. д. электрона; этой же терминологии держится и Siegbahn. Sommerfeld говорит об искровых спектрах первого, второго и т. д. порядка, когда выбра-

сываются два, три и т. д. электрона. Энергия различных уровней не одна и та же в случаях вырывания одного, двух и т. д. электронов. Термы несколько различны, а потому λ и ν для возникающего луча получаются неодинаковыми, а этим и объясняется возникновение линий, не соответствующих схеме систематики линий спектра первого рода. Теория Wentzel'я удовлетворительно объясняет происхождение спектра второго рода.

§ 9. Переход от лучей Рентгена к лучам ультрафиолетовым.

Между крайними, со стороны длинных волн, лучами Рентгена ($\lambda = 17,66 \text{ \AA}$), которые ныне (1924) известны, и теми крайними ультрафиолетовыми лучами, которые были известны в 1914 г. (лучи Шумана [т. II], λ около 1000 \AA), находится промежуток почти в шесть октав. В § 4 был дан обзор лучей *K*, *L*, *M* и *N*. Для удобства сопоставим еще раз пределы длин волн этих лучей (в онгстремах) с указанием крайних членов тех рядов элементов, для которых эти лучи были найдены.

Лучи.	Элементы		Длины волн (\AA)		}
	от	до	от	до	
<i>K</i>	Na (11)	Ug (92)	11,884	0,104	} (34)
<i>L</i>	Fe (26)	Ug (92)	17,66	0,597	
<i>M</i>	Dy (66)	Ug (92)	9,923	2,248	
<i>N</i>	Bi (83)	Ug (92)	13,208	8,691	

Лучи *K* непосредственно не наблюдались для $Z < 11$, а лучи *L* для $Z < 26$. В настоящее время можно сказать, что те шесть октав, которые отделяли друг от друга две области лучистой энергии, завоеваны наукой. Это завоевание происходило с двух сторон: с одной стороны удалось расширить область ультрафиолетовых лучей примерно на $2^{1/2}$ октавы, с другой стороны — доказать существование рентгеновых лучей в остающейся области лучистой энергии. В связи с этими работами, которые мы здесь рассмотрим, возникает вопрос: что мы будем понимать под термином «рентгеновы лучи»? До недавнего времени этот вопрос, казалось, решался очень просто. Рентгеновыми назывались те лучи, которые возникают при ударе быстро движущихся электронов (катодный луч) на поверхность твердого тела (антикатод), или при падении лучей, полученных этим способом, на подобную же поверхность (вторичные рентгеновы лучи); кроме того, характеристикой рентгеновых лучей являлась их весьма малая длина волны. Но последняя характеристика отпала, когда было доказано существование рентгеновых лучей, длина волны которых одного порядка с длиной волны крайних, достигнутых ультрафиолетовых лучей. Метод получения лучей очевидно также не может служить характеристикой какого бы то ни было рода лучей. Таковой может быть только непосредственный механизм их возникновения. Мы видели, что те лучи, которые мы до сих пор называли рентгеновыми, возникают, когда внешняя причина выбрасывает электрон из одного из внутренних слоев атома и когда на освободившееся место переходит электрон от одного из выше лежащих уровней энергии. Здесь полезно будет указать, на основании таблицы стр. 97, у каких элементов начинаются постройка и достройка различных слоев атома.

I. Слои <i>K</i> .	Начало постройке	H (1),	конец	He (2);	2 электрона	}(35).
II. Слои <i>L</i> .	»	Li (3),	»	Ne (10);	8 электронов.	
III. Слои <i>M</i> .	»	Na (11).				
	Конец постройке	Ar (18);			8 электронов.	
	Начало достройки	Sc (21).				
	Конец достройки	Ni (28);			18 электронов.	
IV. Слои <i>N</i> .	Начало постройке	K (19).				
	Конец постройке	Kr (36);			8 электронов.	
	Начало 1 достройки	Y (39).				
	Конец 1 достройки	Pd (46);			18 электронов.	
	Начало 2 достройки	Ce (58).				
	Конец 2 достройки	Lu (71);			32 электрона.	

Эта табличка показывает, в атомах каких элементов существуют готовые слои *K*, *L*, *M* и *N*, и в каких могут возникнуть лучи *K*, *L*, *M* и *N*, если считать вышеприведенный механизм возникновения рентгеновых лучей за их главную характеристику. Если принять пространство вне атома за «вышележащий уровень энергии», то лучи *K* могли бы быть уже у гелия, а если это не принять, то у Li; лучи *L* у Ne или у Na; лучи *M* у Ar или у K; лучи *N* у Kr или у Rb. Таким образом мы называем рентгеновыми все те лучи, которые возникают вследствие выбрасывания электрона из любого слоя, кроме самого наружного, построение которого еще не закончено, и который является местом возникновения как бы обыкновенных, не-рентгеновых лучей. Но такое разделение представляется несколько искусственным, и мы увидим, что некоторые ученые говорят даже о лучах *K*, *L*, *M* водорода.

Переходим к тем замечательным работам, которые привели к расширению спектра рентгеновых лучей в сторону больших длин волн, можно сказать, через всю ту область, которая до этих работ отделяла рентгеновы лучи от ультрафиолетовых. Рассмотрим, прежде всего, основы того метода, которым пользовались ученые при этих работах. Мы видели в §§ 5 и 6, что при постепенном возрастании напряжения *V* в рентгеновой трубке сначала возникают в антикатоде лучи, дающие непрерывный белый спектр. Интенсивность этого спектра растет вместе с *V*, а резкий его край передвигается в сторону уменьшающихся длин волн. Напряжение *V* и длина волны λ , соответствующие краю, связаны равенством (24, а), если *V* и λ выражать в вольтах и ангстремах. При определенных значениях V_i и λ_i сразу появляются все линии группы A_i , где A_i обозначает один из уровней энергии слоев *K*, *L*, *M*, *N*, как весьма убедительно показал D. L. Webster. Те же величины служат мерою энергии этого уровня; они же определяют край спектра поглощения. Если через λ_m и V_m обозначить величины, относящиеся к наиболее жесткому (λ_{min} , V_{max}) из возникающей группы лучей, то мы имеем

$$V_m < V_i, \lambda_m > \lambda_i (36)$$

Для удобства повторим формулу (24, а):

$$V \text{ (вольты)} \lambda \text{ (Å)} = 12340 (37)$$

Почти все работы дают для элементов, лежащих вне пределов, указанных в (34), величины V_i и λ_i , т.е. предельное напряжение, или, что то же самое, предел спектра поглощения, но не V_m и λ_m , относящиеся к самим рентгеновым лучам. Метод заключается в следующем. Катодные лучи падают в рентгеновой трубке на антикатод, покрытый исследуемым веществом или таким, которое содержит исследуемый элемент. Возникающие рентгеновы лучи, не проходя через какое-либо твердое вещество (стекло, кварц), падают на металлическую пластинку, которая испускает вторичные электроны. Производится измерение интенсивности потока этих электронов, т.е. вторичного катодного луча, напр., при помощи чувствительного электрометра. По мере увеличения напряжения V , растет интенсивность «белых» рентгеновых лучей, а потому также интенсивность потока вторичных электронов. Но когда V достигает значения V_i , появляются характеристичные лучи, возрастание энергии рентгеновых лучей начинает идти быстрее, и то же самое относится к интенсивности i_2 потока вторичных электронов. Если начертить кривую, выражающую зависимость силы тока i_2 от напряжения V в трубке, то в этой кривой должен при $V = V_i$ обнаружиться перелом. На деле поступают несколько иначе, пользуясь рентгеновой трубкой, в которой газ разрежен до крайней, ныне достижимой степени (порядка 10^{-6} мм Hg), так что напряжение V при холодном катоде никакого тока не вызывает. Катодом служит накаленная проволока, испускающая электроны (т. V), обычно вольфрамовая; сила J_1 первичного тока в трубке зависит от степени нагревания проволоки. Сила тока i_2 в этом случае очевидно строго пропорциональна J_1 . Чтобы исключить эту зависимость, чертят кривую зависимости отношения $i_2: J_1$ от напряжения V ; абсциссы точек перелома этой кривой дают те напряжения V_i , при которых возникают группы K, L, M, N рентгеновых лучей у поверхности антикатада и которым соответствует длина волны λ_i (край спектра поглощения). На основании выше сказанного мы можем, хотя и с некоторой натяжкой, слить обыкновенные спектры, возникающие во внешней оболочке атома (рассмотренные в главе V), и рентгеновы лучи в одно целое. В этом случае мы могли бы сюда же отнести все те весьма многочисленные работы, которые были произведены по методу электронных ударов в газах и парах; тогда пришлось бы спектральные серии считать аналогами, или даже просто частными случаями групп лучей K, L, M и N . Мы увидим ниже (гл. IX), что, напр., Mohler и Foote определили V_i для различных газов и паров по вышеописанному методу возбуждения вторичных электронов; их прибор, понятно, должен был существенно отличаться от описанного выше.

Рассмотрим вкратце ряд работ, произведенных по методу возбуждения вторичных электронов. Первое исследование по этому методу произвели О. М. Richardson и С. В. Bazzoni (1921). Когда антикатод был покрыт углем, то перелом кривой оказался около $V_i = 286$ вольт, что соответствует длине волны $\lambda_i = 43,4 \text{ \AA}$; авторы полагают, что они имели дело с лучем K углерода. Антикатод из Мо ($Z = 42$) дал $V_i = 356$ вольт, т.е. $\lambda_i 34,8 \text{ \AA}$, что может соответствовать одной из линий группы M рентгеновых линий.

Е. Н. Kurth (1921) исследовал ряд веществ и нашел следующие величины λ_i в Å :

Лучи K С 42,6; О 23,8.

» L С 375; V 248; Al 100; Si 82,5; Ti 24,5; Fe 16,3; Cu 12,3.

» M Al 326; Ti 85,3; Fe 54,3; Cu 41,6.

» N Fe 247; Cu 116.

Эти числа хорошо согласуются с законом Moseley, см. (8), если их сравнить с длинами волн того же рода лучей для рентгеновых лучей элементов с большим порядковым числом. В § 4 мы видели, что M. Siegbahn и R. Thorgäus (1924) нашли длины волн лучей L для Cu 13,10 и 13,39 Å , а для Fe 17,33 и 17,66 Å ; эти числа недалеко от тех, которые нашел Kurth. Далее, A. L. Hughes (1922) также определил длины волн лучей K и L для углерода и бора; его числа значительно расходятся с теми, которые нашел Kurth. Затем J. Holtsmark (1922, 1923) определил для C, B, Li и Be величины V_i и длины волн лучей K . Он находит для C 43,0, для B 84,0, для Li 235, для Be 130 Å . J. C. Mc. Lennan и Miss M. L. Clark (1923) также исследовали B, Li и Be; они находят для каждого элемента несколько различных λ_i , которые должны соответствовать различным уровням энергии. Их числа следующие: B 83,7, 442 и 527 Å , Be 133 Å , 158,608 и 772 Å , Li 334,388 и 1029 Å . O. Stuhlmann (1922) производил опыты над W и Fe. Он нашел для W восемь переломов кривой, которые соответствуют значениям V_i от 4,4 до 1750 вольт, т.-е. λ_i от 2800 до 7,04 Å ; для Fe от 3,3 до 200 вольт, т.-е. λ_i от 3763 до 61,9 Å . G. K. Rollefson (1924) исследовал Fe, для которого он нашел 9 близко друг к другу расположенных значений V_i и λ_i ; крайние значения суть 46,8 и 160,1 вольт, 264 и 77,0 Å .

Все описанные определения величин V_i и λ_i относятся к твердым веществам, составлявшим антикатод или помещенным на его поверхности.

F. L. Mohler и P. D. Foote (1922) первые определили те же вещества для газов и паров. На рис. 29 дано чисто схематическое изображение их прибора. Источником первичных электронов служила и здесь накаленная проволока (средина рисунка). Она окружена весьма близкой к ней цилиндрической сеткой. Затем имеется вторая такая же сетка, которая окружена сплошной трубкой; сетки и трубка металлические. Пространство внутри прибора наполнено испытуемым газом.

Первая сетка находится при потенциале $+V_1$, который здесь играет роль напряжения V ; расстояние между проволокой и сеткой взято очень маленьким, чтобы электроны приобретали полную скорость (в вольтах) V , не претерпев много столкновений с молекулами газа. В пространстве между двумя сетками происходят эти столкновения, вызывающие испуска-

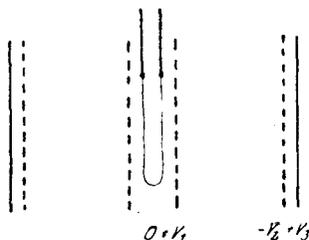


Рис. 29.

ние рентгеновых лучей молекулами газа. Эти лучи падают на наружную сетку и в ней вызывают испускание вторичных электронов, интенсивность которого измеряется силой тока между этой сеткой, находящейся при потенциале — V_2 , и наружным цилиндром, потенциал которой + V_3 . Первичные электроны, прошедшие через первую сетку, не доходят до второй, так как электрическое поле между + V_1 и — V_2 их гонит обратно. И здесь чертилась зависимость отношения первичного тока ко вторичному от напряжения V_1 , т.-е. от скорости первичных электронов. Mohler и Foote исследовали K, Na, Mg, P, Cl, N, O и C (в виде CO, CCl₄, CO₂ и C₂H₂). Приводим полученные значения для λ_i (в онгстремах):

K	Na	Mg	P	S	Cl	N	O	C
650	725	374	130	101	78,6	35,1	25,8	165
537	353	268	112	81,2	62,3	33,0		52,7
			98					45,4
			77,1					

Некоторые из этих λ_i они считают за пределы возбуждения рентгеновых лучей *K* (напр. C 45,4, N 33,0, O 25,8), а другие — лучей *L* (напр., оба λ_i для Na и Mg и $\lambda_i = 98$ для P).

Все приведенные нами работы вполне заполняют промежуток между рентгеновыми и ультрафиолетовыми лучами. Однако, недостаток их заключается в том, что они дают пределы λ_i возбуждения рентгеновых лучей *K, L, M, N*, но не длины волн этих лучей, хотя бы наиболее жестких λ_m . Мы только знаем, что $\lambda_m > \lambda_i$, см. (36). Было бы весьма важно непосредственно определить λ или λ_m тех весьма мягких рентгеновых лучей, которые соответствуют выше найденным λ_i . Эти λ_i определялись интенсивностью потока вторичных электронов, т.-е. тем их количеством, которое испускается в единицу времени, и возрастание которых, в зависимости от напряжения V , внезапно меняется. Оказывается, что можно определить длины волн самих рентгеновых лучей, если измерить скорость вторичных электронов. Однако, это определение еще не может быть произведено с такою точностью, чтобы можно было отличить друг от друга отдельные линии в группах *K, L, M*. Приходится довольствоваться определением одной длины волны λ , характеризующей одну из этих групп; поэтому мы дальше будем писать λ вместо λ_m . Метод определения длины волны λ или частоты ν рентгенового луча основан на формуле Эйнштейна

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + p_1 + p_2 \dots \dots \dots (38)$$

Здесь $h\nu$ кванта лучистой энергии, в данном случае — тех рентгеновых лучей, которые возникают под влиянием ударов первичных электронов. Падая на испытуемое вещество, она отчасти переходит в энергию $\frac{1}{2}mv^2$ вторичного электрона, скорость v которого необходимо измерить; p_2 та часть кванты, которая тратится при прохождении электрона через поверхность тела (контактный потенциал); наконец, p_1 работа вырывания электрона

из того уровня энергии, в котором он находится. Величина p_2 невелика, порядка 1—2 вольт. Скорость v определяется путем отклонения вторичных электронов магнитным полем. Этим методом пользовались М. de Broglie (1921), R. Whiddington (1922), Н. Robinson (1923) и П. И. Лукирский (1924). Первые три из названных ученых занимались, главным образом, проверкой тех разнообразных следствий, которые вытекают из формулы (38). Они имели дело со сравнительно жесткими рентгеновыми лучами. П. И. Лукирский (1924) вызывал вторичные электроны на поверхности внутренней сферы шарового конденсатора (т. IV). Электрическое поле между двумя поверхностями конденсатора

заставляет все вторичные электроны, выходящие по всевозможным направлениям из поверхности внутреннего шара, возвратиться к этому шару, не доходя до поверхности наружного шара. Рентгеновы лучи проходят через отверстие во внешнем шаре и падают на поверхность внутреннего. Главная часть прибора, которым пользовался П. И. Лукирский, изображена на рис. 30. С левой стороны изображена рентгенова трубка. В K находится катодная накаленная проволока (вольфрам), испускающая первичные электроны; между K и антикатодом A установлено напряжение V и течет ток J_1 . Рентгеновы лучи, возникающие на поверхности антикатада A , проходят через диафрагму M и через отверстие в шаре S на поверхность цинкового шарика E ; S и E составляют шаровой конденсатор; между ними устанавливается разность потенциалов V_2 . В этом случае

$$eV_2 = \frac{1}{2}mv^2, \dots \dots \dots (38, a)$$

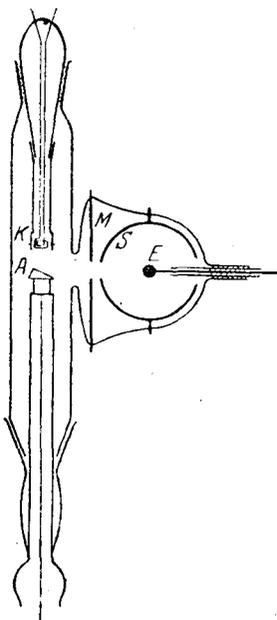


Рис. 30.

как показывает теория. Не входя в дальнейшие подробности, ограничиваемся указанием результатов, полученных П. И. Лукирским. Они относятся к лучу K углерода, к лучу L алюминия и к лучу M цинка. Для этих лучей найдены следующие длины волн:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C, луч } K, \lambda = 48,9 \text{ \AA} \\ \text{Al, } \gg \text{ } L, \lambda = 154 \gg \\ \text{Zn, } \gg \text{ } M, \lambda = 112 \gg \end{array} \right\} \dots \dots \dots (38, b)$$

Из разнообразных работ, относящихся к области мягких рентгеновых лучей, упомянем об интересных исследованиях М. F. Нолвеск'а (1920—1923). Этот ученый помещал тонкую пластинку из целлулоида, состоящего, главным образом, из углерода, на пути лучей между рентгеновой трубкой и низиационной камерой или, в некоторых случаях, электроскопом; для катодных лучей целлулоид непрозрачен. Автор исследовал поглощение рентгеновых лучей газами и по изменению закона поглощения судил о наличии лучей определенной длины волны. Он находит, что при напря-

жении в 276 вольт целлулоид испускает лучи K , которые он приписывает углероду. Исследовались N , O и H ; оказалось, что до $\lambda = 123 \text{ \AA}$ поглощение следует закону поглощения рентгеновых лучей. Предел поглощения лучей L алюминия находится у $\lambda = 193 \text{ \AA}$. Автор мог дойти до лучей $\lambda = 493 \text{ \AA}$.

G. Rebourt нашел, что плохие проводники, напр., бумага, через которые проходит электрический ток, испускают лучи, принадлежащие той же области спектра между рентгеновыми и ультрафиолетовыми лучами. Он определял их поглощение в различных веществах. Сравнивая результаты с теми, которые нашел Holweck, он находит для длины волны $\lambda = 50 \text{ \AA}$. Опыты с целлулоидом доказывают наличие лучей $\lambda = 350 \text{ \AA}$.

Ученые, работы которых рассмотрены в этом параграфе, стремились заполнить промежуток в 6 октав между лучами рентгеновыми и ультрафиолетовыми, идя со стороны первых, т.-е. стараясь получить рентгеновы лучи большой длины волны. Однако, постепенное проникновение в тот же промежуток происходило и со стороны ультрафиолетовых лучей, граница которых находилась около $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ (лучи Шуманна, т. II). В настоящее время, благодаря работам Luman'a и Millican'a, она передвинута до $\lambda = 136 \text{ \AA}$, т.-е. почти на 3 октавы, так что области рентгеновых и ультрафиолетовых лучей в значительной степени покрывают друг друга (см. гл. VIII). К тому богатому материалу, который выражен в результатах всех этих работ, следует прибавить всё то, что дали измерения ионизационных потенциалов газов и паров; относящиеся сюда исследования будут рассмотрены в гл. IX. В настоящее время (1924) стоит перед учеными задача произвести тот общий синтез всего, что нам известно о спектрах, испускаемых элементами от водорода до урана, и о котором уже было сказано в начале этого параграфа. Попытку такого синтеза сделал впервые W. Kossel (1920), а затем J. C. Mc. Lennan. Последний продолжил те линии, которые выражают для рентгеновых лучей зависимость величин $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ от порядковых чисел Z элементов (см. рис. 21 и 22), в область лучей видимых. Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., рис. 115, стр. 572) несколько изменил и дополнил рисунок Mc. Lennan'a. Мы не приводим этого рисунка, так как его еще нельзя считать окончательным и все его детали выясненными. По вопросу об упомянутом синтезе всех частей спектра появился в последнее время ряд статей R. A. Millikan'a.

§ 10. Лучи Рентгена и кристаллы. В т. V было подробно изложено открытие M. Laue (1912) диффракции лучей в кристаллах, впервые давшие возможность выяснить истинную природу лучей Рентгена, как особого случая лучистой энергии. На основе этого открытия выросли две обширные науки, из которых первая относится к лучам Рентгена. Ей посвящена вся эта глава. Но возникла еще и вторая наука, произошло неожиданное как бы взаимодействие между лучами Рентгена и кристаллами. Кристаллы раскрыли природу рентгеновых лучей, дали нам возможность измерить их длины волн, создать их систематику. Но рентгеновы

лучи не остались в долгу: они раскрыли внутреннее строение кристаллов, вполне решили вопрос о расположении молекул и атомов в кристаллах, при чем получились совершенно новые и неожиданные результаты. Возникла новая наука о строении кристаллических веществ; она уже имеет необъятную литературу, и ей посвящены книги, имеющие характер учебников. А в последние годы область этой науки еще расширилась, и можно надеяться, что рентгеновы лучи прольют свет и на строение жидкостей и других аморфных веществ. Эта вторая наука выросла на основании нового представления о том, как возникают диаграммы Лауэ, т.-е. те симметрические системы пятен и точек, которые получаются на фотографической пластинке, когда на нее падают рентгеновы лучи после того, как они подверглись воздействию кристалла. Это новое представление было высказано двумя английскими учеными W. H. Bragg и W. L. Bragg (отец и сын) и одним русским—Г. В. Вульф (в Москве); им принадлежит великая честь открытия нового пути к изучению строения материи.

Всю вторую науку мы должны здесь опустить, так как она, по своему характеру, не укладывается в рамки этой книги. Несомненно, что основные ее выводы имеют большое значение и для физики; но нам придется ограничиться немногими намеками. Изучение этой науки, ныне составляющей отдел кристаллографии, требует основательного знакомства с последней, с ее систематикой, номенклатурой и законами. В этом параграфе мы рассмотрим тот метод определения длины волны рентгеновых лучей, который основан на мысли, впервые высказанной отцом и сыном Брагги и Г. В. Вульфом, а также ряд видоизменений того же самого метода.

В т. V уже было сказано, что кристаллография давно приписывала кристаллам структуру пространственной решетки, в углах которой расположены, как полагала названная наука, молекулы вещества. Такая решетка получается, когда мы имеем три взаимно пересекающиеся системы плоскостей, при чем в каждой системе плоскости друг другу параллельны и находятся в равных друг от друга расстояниях, в общем случае неодинаковых для трех систем плоскости. Те точки, в которых пересекаются три плоскости, принадлежащие трем различным системам, и суть узлы решетки, в которых, как предполагалось, расположены молекулы. Простейший случай мы имеем, когда три системы плоскостей взаимно перпендикулярны и когда во всех трех системах расстояния плоскостей друг от друга одинаковые. В этом случае получается кубическая решетка; сюда относятся кристаллы правильной системы (куб, октаэдр и т. д.). В дальнейшем мы предположим, что имеем дело именно с такой кубической системой, т.-е. с кристаллом правильной системы.

Во всякой пространственной решетке можно провести плоскости, особенно густо усеянные узлами. Берем кубическую сетку, в которой все плоскости всех трех взаимно перпендикулярных систем плоскостей очевидно играют совершенно одинаковые роли. Берем одну из них за плоскость рисунка (рис. 31); узлы обозначим точками. Они как бы разделяют плоскость на квадраты, которые суть стороны кубов, в вершинах которых находятся узлы пространственной решетки. Две плоскости X и Y и плоскость рисунка, принадлежащие трем главным системам плоскостей, встре-

чаются в узле O . Эти три плоскости наиболее густо усеяны узлами. Далее плоскости $(1,1)$, $(2,1)$, $(3,1)$, $(4,1)$, очевидно различно наклоненные к плоскости рисунка, в убывающем порядке, усеяны узлами. Каждая из рассмотренных плоскостей может быть естественной гранью кристалла. Далее, ясно, что каждая из них является представителем системы параллельных плоскостей, одинаково усеянных узлами. Значение символов $(1,1)$, $(2,1)$ и т. д. понятно из рисунка; X есть плоскость $(0,1)$, а Y — плоскость $(1,0)$.

Теперь мы можем объяснить основную мысль Г. В. Вульфа и Брэггов; впрочем Брэгг-отец пишет, что эта мысль принадлежит его сыну; вся же дальнейшая работа произведена ими совместно. Мы видели (т. V), что Laue и его помощники, Friedrich и Knipping, ставили кристаллическую пластинку перпендикулярно к рентгеновым лучам и получали диффракционные изображения или «диаграммы», как их теперь принято называть, на фотографической пластинке, поставленной за кристаллом. Далее, мы видели, что самое возникновение диаграммы объясняется тем, что все частицы, расположенные в узлах пространственной решетки, делают, под влиянием доходящих до них рентгеновых лучей, центрами испускания таких же лучей. Эти лучи, интерферируя между собой, и дают ту диффракционную картину, которая изображена диаграммой.

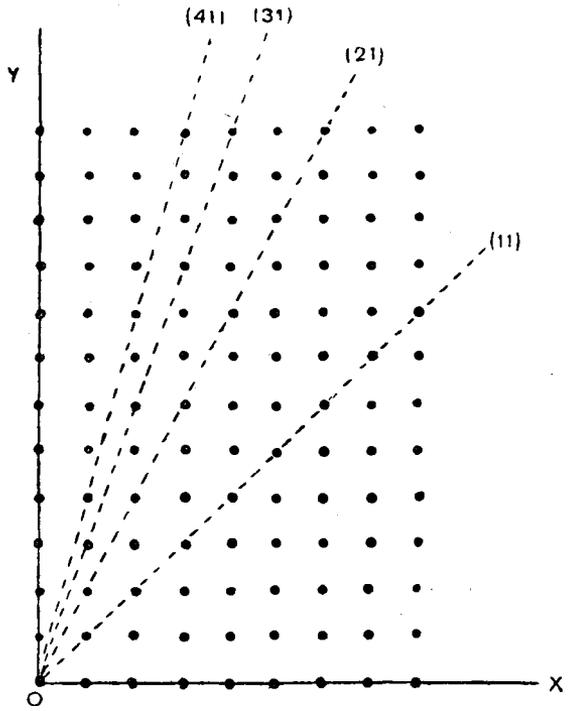


Рис. 31.

Напомним, что каждое пятно диаграммы образуется лучами одной определенной длины волны. То, что на рис. 31 показано на плоскости, не трудно обобщить для пространственной решетки. Плоскости, которые густо усеяны правильно расположенными узлами, можно назвать сетчатыми. В т. V уже были изложены основы метода Брэгга; повторим существенное с некоторыми добавлениями.

На рис. 32 точки обозначают узлы пространственной решетки; AOP направление падающего луча, OQ направление диффракционного луча, вышедшего из кристалла и дающего пятно на фотографической пластинке. Пользуясь формулами, которые были приведены в т. V, легко доказать следующую важнейшую теорему. Плоскость MM , перпендикулярная к плоскости AOQ и делящая пополам угол между OP и OQ , есть плоскость сетчатая; она может быть и одною из естественных граней

кристалла. Отсюда следует, что возникновение диффракционного луча OQ можно рассматривать как результат отражения от сетчатой плоскости MM . Однако, мы имеем здесь дело только с чисто геометрической аналогией; в действительности, разница между этим и обыкновенным отражением весьма велика. Во-первых, отражение происходит не от одной, а от большого числа одинаковых, друг другу параллельных сетчатых плоскостей, до которых проникают падающие на кристалл рентгеновы лучи. Во-вторых, при данном направлении падающих лучей (AO) и данной системе сетчатых плоскостей могут отразиться только лучи вполне определенной длины волны λ . Если, по способу Лауе, через кристалл проходят «белые» рентгеновы лучи, дающие непрерывный спектр, то лишь некоторые лучи различных λ отразятся, и притом от различно расположенных систем сетчатых плоскостей и, конечно, в неодинаковых направлениях. Все остальные лучи белого спектра пройдут через кристалл без изменения своего направления. Если через кристалл пропустить характеристичные лучи, напр., вещества антикатада, то метод Лауе не мог бы их обнаружить, кроме разве случайно, при наличии подходяще расположенной сетчатой плоскости.

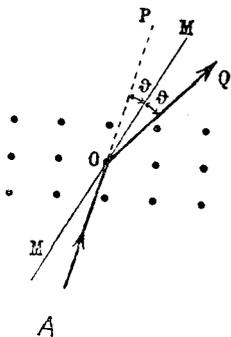


Рис. 32.

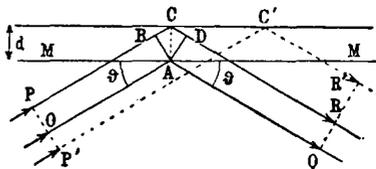


Рис. 33.

Выведем ту формулу метода Вragg'a и Вульф'a, которую постоянно пользуются в практической спектроскопии рентгеновых лучей. Пусть (рис. 33) MM сетчатая плоскость кристалла, на которую падает луч OA ; угол ϑ между лучом и плоскостью MM (а не между лучом и нормалью к этой плоскости) мы назовем углом падения. Ближайшая к ней плоскость той же системы сетчатых, параллельных друг к другу плоскостей находится на некотором расстоянии от нее, которое мы обозначим через d . Положим, что A и C суть узловые точки, от которых исходят лучи AQ и CR , составляющие углы ϑ отражения с двумя рассматриваемыми плоскостями. Чтобы определить разность хода двух лучей OAQ и PCR , опустим из A два перпендикуляра AB и AD на лучи PC и CD . Искомая разность хода равна $BC + CD = 2d \sin \vartheta$, так как $BC = CD = d \sin \vartheta$. Два луча AQ и CR можно считать встречающимися на поверхности фотографической пластинки или внутри ионизационной камеры, весьма далеких (сравнительно с расстоянием d) от кристалла. Чтобы два луча AQ и CR , интерферируя, могли дать максимум энергии, необходимо, чтобы их разность хода равнялась целому числу n длин волн λ падающих лучей. Таким образом мы получаем знаменитое равенство

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \dots \dots \dots (39)$$

Здесь d есть данная величина, зависящая от взятого кристалла и от той системы сетчатых плоскостей, которыми мы пользуемся, напр., от той грани кристалла, на которую мы направляем лучи под углом падения ϑ . Дело в том, что в способе, который ввели Брэгги, исследуемые рентгеновы лучи не проходят через кристаллическую пластинку, как в способе Лауе, но отражаются от ее поверхности. Формула (39) показывает, что для лучей длины волны λ существует ряд углов падения ϑ , при которых луч OQ (рис. 33) возникает, т.е. происходит «отражение». Эти углы определяются по формуле (39), если в ней положить $n = 1, 2, 3$, и т. д.; обозначив их через $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots$, имеем

$$2d \sin \vartheta_1 = \lambda; \quad 2d \sin \vartheta_2 = 2\lambda; \quad 2d \sin \vartheta_3 = 3\lambda \text{ и т. д. . . . (39, а)}$$

Итак, луч данной длины волны λ может дать ряд диффракционных отражений при вполне определенных углах падения ϑ_1, ϑ_2 и т. д. В этом случае говорят об отражении первого, второго и т. д. порядка или о наблюдении в первом, втором и т. д. порядке; чем выше порядок, тем больше угол падения ϑ . Мы говорим здесь об «отражении» лучей, так как законы обыкновенного отражения оказываются удовлетворенными. Однако, как уже было сказано, по существу огромная разница между диффракционным отражением и обыкновенным. Прежде всего ясно, что при данном угле падения ϑ могут отразиться только лучи определенных длин волн, а именно, приняв в (39) последовательно $n = 1, 2, 3$ и т. д., лучи с длинами волны

$$\lambda = 2d \sin \varphi, \quad \frac{\lambda}{2}, \quad \frac{\lambda}{3}, \quad \frac{\lambda}{4} \dots \dots \dots (39, б)$$

Далее, отражение происходит не у одной плоскости, но у системы весьма большого числа параллельных друг другу сетчатых плоскостей. Действительно, на рис. 33 изображены только две сетчатые плоскости; но ясно, что если они дают лучи, разность хода которых равна целому числу волн, то то же самое будет относиться ко всей системе сетчатых плоскостей. Наконец, весьма важно, что все узлы данной сетчатой плоскости играют вполне одинаковую роль. На рис. 33 мы взяли точки A и C так, что AC перпендикулярно к двум сетчатым плоскостям. Но результат был бы тот же самый, если бы мы взяли точки A и C' , так как между лучами PCR и $P'C'R'$ никакой разности хода не существует. Не менее важно, что распределение узлов на сетчатых плоскостях, напр., их взаимное расстояние, никакой роли не играет. Все узлы всей системы параллельных и равноотстоящих сетчатых плоскостей одинаково участвуют в образовании «отраженного» луча. На рис. 33 точки A и C или A и C' могли бы и не лежать в одной и той же плоскости падения.

Чтобы воспользоваться формулой (39), необходимо знать d , т.е. расстояние между соседними плоскостями системы сетчатых плоскостей. Это расстояние зависит от избранного кристалла и от того, которую из систем сетчатых плоскостей, находящихся в этом кристалле, мы пользуемся. На рис. 31 показаны направления плоскостей различных систем для случая

простой кубической решетки: плоскости X (или Y), $(1,1)$, $(2,1)$, $(3,1)$, $(4,1)$. Для одного какого-либо частного случая d должно быть найдено вычислением. Как таковой, берется случай каменной соли (NaCl), при чем сетчатые плоскости параллельны граням куба (плоскости X или Y на рис. 31). Чтобы произвести вычисление d для этого случая, мы должны указать на важнейший и интереснейший результат исследования структуры кристаллов при помощи рентгеновых лучей. Он был открыт Брэггами и заключается в следующем. Выше было сказано, что старое учение о структуре кристаллов предполагало, что в узлах пространственной решетки расположены молекулы того вещества, из которого состоит кристалл. Оказалось, что **в узлах находятся не целые молекулы, но их составные части, т.е. отдельные атомы или определенные группы атомов.** Но и это имеет место лишь в немногих, простейших случаях. Обычно одни атомы или группы атомов расположены в узлах основной решетки, а другие — в определенных местах граней, ребер или внутри ячеек, на которые решетка разделяет пространство. Это неожиданное открытие показывает, что в кристаллическом состоянии вещества нельзя говорить об отдельных молекулах. Весь кристалл представляется как бы одной громадной молекулой. Для каменной соли оказалось, что в узлах кубической решетки

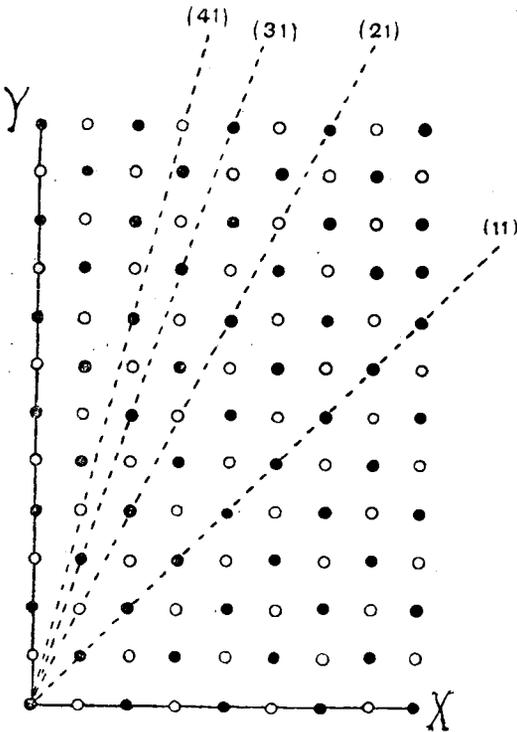


Рис. 34.

находятся не молекулы NaCl , но отдельные атомы Na и Cl , чередуясь между собой. На вершинах куба d^3 расположены 4 атома Na и 4 атома Cl , при чем на концах каждого из 12 ребер находятся атомы неоднородные. Ближайшее расстояние двух одноименных атомов друг от друга $a = 2d$. На рис. (34) мы имеем повторение рисунка 31; изображена сетчатая плоскость каменной соли, при чем черными и белыми кружками обозначены атомы Na и Cl . Уже здесь оказывается, что сетчатые плоскости не одинаковы по отношению к расположенным в них атомам; надо отличать плоскости двух родов. В рядах X $(2,1)$, $(4,1)$ атомы Na и Cl чередуются, в рядах $(1,1)$, $(3,1)$ находятся только одноименные атомы.

Вычислим d для каменной соли. Если каждый из атомов Na и Cl представить себе в центре куба d^3 , то эти кубы заполнят все пространство. Отсюда следует, что на объем $2d^3$ приходится масса $23,00 + 35,46$ (атомные веса Na и Cl), т.е. 58,46, если за единицу принять массу атома водорода.

расположены молекулы того вещества, из которого состоит кристалл. Оказалось, что **в узлах находятся не целые молекулы, но их составные части, т.е. отдельные атомы или определенные группы атомов.** Но и это имеет место лишь в немногих, простейших случаях. Обычно одни атомы или группы атомов расположены в узлах основной решетки, а другие — в определенных местах граней, ребер или внутри ячеек, на которые решетка разделяет пространство. Это неожиданное открытие показывает, что в кристаллическом состоянии вещества нельзя говорить об отдельных молекулах. Весь кристалл представляется как бы одной громадной молекулой. Для каменной соли оказалось, что в узлах кубической решетки

Грамм-молекула каменной соли, т.е. 58,46 гр., содержат $L = 6,06 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) молекул ($\text{Na} + \text{Cl}$), занимающих объем $2d^3L$; отсюда плотность δ каменной соли

$$\delta = \frac{58,46}{2d^3L}.$$

Но для каменной соли $\delta = 2,164$; подставляя δ и L , находим для каменной соли

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46}{2 \times 2,164 \times 6,06 \times 10^{23}}} \text{ см}$$

или

$$d = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,814 \text{ \AA} \dots \dots \dots (40)$$

Этим числом уже пользовался Moseley. Ныне оно общепринято; Siegbahn и его сотрудники пишут

$$d = 2,81400 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,81400 \text{ \AA} , \dots \dots \dots (40, a)$$

желая этим выразить, что на этом числе следует окончательно остановиться, не подвергая его впредь никаким изменениям, как это впервые предложил E. Wagner (1916) в статье, посвященной вопросу о точности измерения длин волн λ рентгеновых лучей. Дело в том, что не столь уже важна абсолютная точность величины d . Гораздо важнее, чтобы многочисленные уже произведенные измерения этих длин волн λ , а также все будущие измерения были между собой сравнимы, т.е. чтобы λ были выражены в одинаковых единицах длины. Строго говоря, формулой (40, а) дано определение особого, рентгенологического онгстрема, который может отличаться от того обыкновенного спектроскопического онгстрема, длина которого определяется длиной волны красной кадмиевой линии (т. II). Об отношении двух онгстремов, «по Cd» и «по NaCl», судить трудно. Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 243) полагает, что число Авогадро известно с точностью до 1%, а это приводит к результату, что два онгстрема могут отличаться на $\frac{1}{3}\%$. Однако, Millikan дает число $6,062 \pm 0,006$, а это означает колебание в 0,1% и дает для двух онгстремов возможную разницу в $\frac{1}{30}\%$.

Приняв число (40, а), можно определить d для другого кристалла, измеряя длину волны λ какого-либо рентгенового луча, определенную при помощи каменной соли, посредством другого, избранного кристалла. Тогда формула (39), в которой теперь λ известно, дает искомое d . В виду того значения, которое имеет формула (39), весьма важно определить степень ее точности. Ее можно написать в виде

$$\frac{\lambda}{2d} = \frac{\sin \varphi_n}{n} , \dots \dots \dots (41)$$

где φ_n угол дифракционного отражения n -того порядка; ясно, что правая сторона должна быть постоянной, т.е. не зависеть от n . С. G. Darwin (1914) первый указал, что формула (41) не может быть вполне точной. Первые

опытные исследования W. Stenström'a (1919) показали маленькие отступления от формулы, которые затем подробно изучил E. Hjalmar (1920), которому удалось (для одного из лучей L вольфрама) дойти до $n = 10$. Оказалось, что для лучей металлов W, Cu, Fe, Va, Sc, Sn и K левая часть равенства (41) убывает с возрастанием порядка n . Это убывание идет сперва быстро, затем замедляется. Но оно, вообще, не велико; так, для вольфрама логарифм правой части v (41) равен $\bar{8},9269523$ при $n = 1$, затем $\bar{8},9262986$ при $n = 2$ и $\bar{8},9259594$ при $n = 10$. Теорию диффракционного отражения развил P. P. Ewald (1920), исходя из классических представлений о колеблющихся точках или диполей, испускающих лучи; при этом он принял во внимание взаимодействие диполей. Он получает формулу

$$\lg \frac{\lambda}{2d} = \lg \frac{\sin \varphi_n}{n} - \frac{A}{n^2} \dots \dots \dots (41, a)$$

При $A = 0$ получается равенство (41); теория показывает, что A весьма малая величина и поправка заметна только при наиболее точных измерениях.

Формула (39) показывает, в каких пределах длин волн λ можно пользоваться методом отражения от кристаллов. Для весьма малых λ получается при $n = 1$ весьма малый угол φ , который трудно точно измерить. Замена одного кристалла другим существенной роли не играет, так как величины d для различных кристаллов не очень отличаются друг от друга. Наименьшее $a = 2d$ найдено у алмаза, а именно $a = 3,55 \cdot 10^{-8}$, между тем как для каменной соли $a = 5,63 \cdot 10^{-8}$. Можно перейти к отражениям высшего порядка ($n = 2, 3$ и т. д.), но тогда интенсивность лучей чрезвычайно уменьшается. Bragg находит, что интенсивности отраженных лучей первых пяти порядков ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) относятся между собой как $100 : 20 : 7 : 3 : 1$. То же самое имеет место при переходе к другим системам сетчатых плоскостей (см. рис. 31 и 34). Для больших λ равенство (39) требует при $n = 1$, чтобы мы имели $2d > \lambda$. Для каменной соли $2d = 5,63 \text{ \AA}$, а потому им можно пользоваться только до $\lambda = 5 \text{ \AA}$. Для $\lambda > 5 \text{ \AA}$ можно пользоваться гипсом, для которого $d = 7,621 \text{ \AA}$, так что можно доходить до $\lambda = 15 \text{ \AA}$. Вообще, можно сказать, что по способу диффракционного отражения лучей от кристаллов можно измерять длины волн от $0,1 \text{ \AA}$ до 15 \AA . Siegbahn дает следующую табличку величин d для различных кристаллов, которыми наиболее часто пользуются при этом способе (в онгстремах)

NaCl	Извест. шпат.	Кварц.	Гипс	Сахар	Слюда	Карборунд
$d = 2,81400$	$3,02904$	$4,247$	$7,578$	$10,57$	$10,1$	$2,49$

Иногда еще применялся железисто-синеродистый калий, $K_4Fe(CN)_6$, для которого Moseley нашел $d = 8,454 \text{ \AA}$, а Siegbahn $d = 8,408 \text{ \AA}$.

§ 11. Измерение длин волн рентгеновых лучей. Основа ныне употребляемых методов измерения длин волн понятна из предыдущего параграфа; она заключается в применении формулы (39)

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \dots \dots \dots (42)$$

Указана была причина, почему по возможности пользуются диффракционным отражением первого порядка ($n = 1$). Существуют несколько методов практического применения формулы (42), но основа во всех одна и та же. Исследуемые лучи Рентгена, обычно горизонтальные, падают на поверхность вертикально установленной кристаллической пластинки; «отраженные» лучи попадают в ионизационную камеру или на фотографическую пластинку, которую мы будем называть «фильм». Ионизационной камерой пользовались Брагги; ныне применяется почти исключительно фотографический метод. Так как d известно, то дело сводится к определению угла θ диффракционного отражения; ясно, что необходимо пользоваться угломерным прибором. Если при этом приходится вращать кристалл, то необходимо, чтобы ось вращения лежала в отражающей плоскости кристалла. Для очень жестких лучей, т.е. малой длины волны λ , возникает некоторое затруднение при определении той плоскости, которую следует принять за плоскость отражения. Мы видели, что диффракционно отраженные лучи возникают во всех узлах целой системы параллельных сетчатых плоскостей, т.е. в некотором слое кристалла. Несомненно, что толщина этого слоя весьма мала, но при очень малых λ это обстоятельство может играть заметную роль. Поверхностная плоскость кристалла не играет существенной роли, и диффракционное отражение может вполне правильно происходить даже, когда поверхность кристалла не гладкая. Рассмотрим главнейшие разновидности описанного общего метода измерения длин волн λ .

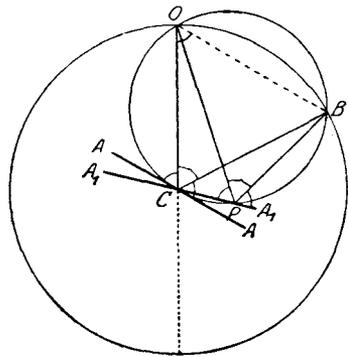


Рис. 35.

I. Метод Браггов (W. H. Bragg и W. L. Bragg). Источник рентгеновых лучей неподвижен.

Кристалл установлен на вращающемся столике; ионизационная камера содержит обыкновенно SO_2 или, для очень жестких лучей, бромистый метил. Камера вращается около той же оси, как и кристалл. Интересен способ «фокусирования» лучей, который ввели Брагги и который легко понять из рис. 35, принадлежащего Siegbahn'у. Пусть O та щель, от которой идут несколько расходящиеся лучи; AA кристалл, вращающийся около оси, проходящей через точку C . Если описать окружность радиусом CO , то любая точка B этой окружности может сделаться как бы фокусом, в котором собираются все лучи, исходящие из O , независимо от положения кристалла. Действительно, допустим, что в положении AA кристалл дает отраженный луч CB . Если повернуть кристалл в положение A_1A_1 , то найдется луч OP , который также отразится по направлению к точке B . Для доказательства стоит только провести окружность через точки O , C и B ; тогда P будет точкой пересечения этой окружности с отражающей гранью кристалла.

II. Метод вращающегося кристалла. Уже Moseley (1913) заменил ионизационную камеру фильмом. При установке, схемой которой может служить рис. 35, мы должны себе представить фильм расположенным по поверхности цилиндра, поперечное сечение которого представляет круг

с радиусом CO . Следует иметь в виду, что на рис. 35 угол COP в действительности весьма мал, а расстояния CO и CB очень велики сравнительно с размерами кристалла, напр., с расстоянием CP . Методом вращающегося кристалла пользовался Bragg, а в применении к фотографическому методу впервые de Broglie. На рис. 36 показано распределение приборов при этом методе. В K находится катод, в A антикатод рентгеновой трубки; лучи проходят через щели S_1 и S_2 свинцового ящика и падают на кристалл Kr , установленный на столике T , который медленно вращается на некоторый угол, попеременно в ту и другую сторону. Лучи фокусируются (рис. 35) на фильме FF , или, в случае малых углов вращения, на плоской пленке $P'P'$. В точке P_1 собираются все лучи, прошедшие через кристалл. Понятно, что этим способом можно получить фотографию целого спектра со всеми его линиями.

III. Метод изогнутого кристалла представляет видоизменение предыдущего; им впервые пользовались de Broglie, Lindemann и Rohmann. Он заключается в том, что берется тонкая пластинка слюды, изогнутая цилиндрически. Схематический рис. 37 разъясняет дело: A антикатод, G изогнутая слюдяная пластинка, P фотографическая пластинка. На каждую точку поверхности пластинки G падают лучи всех длин волн, исходящих от антикатада; но в каждой точке отражается только тот луч, длина волны которого удовлетворяет равенству (42); λ_1 и λ_2 на рис. 37 суть точки, на которые падают лучи с длинами волн λ_1 и λ_2 , при чем очевидно $\lambda_2 > \lambda_1$. Таким образом получается на P изображение целого спектра.

Мы не останавливаемся на методе H. Seemann'a (метод клина) и на методах, при которых щель ставится на пути лучей после их отражения от кристалла. Последним методом пользовались E. Rutherford и N. Andrade (1914) при определении длины волны лучей γ (§ 4).

IV. Метод P. Debye и P. Scherrer'a и A. W. Hull'a. Этот важный метод получил ныне широкое применение, благодаря его многим существенным преимуществам; он дал уже весьма интересные результаты. Его одновременно (1916) предложили P. Debye и P. Scherrer в Германии и A. W. Hull в Америке. Он заключается в том, что испытуемое вещество берется в виде весьма мелкого порошка, из которого прессуется тонкий цилиндрический стерженек. В нем кристаллики расположены вполне беспорядочно и проходящие через стерженек лучи отражаются от всех сетчатых плоскостей, случайно расположенных под углом, соответствующим данному лучу. Цилиндрок окружен цилиндрически согнутой фотографической пленкой.

На рис. 38 показано изображение, которое было получено на фотографической пленке, когда цилиндрок состоял из весьма мелкого порошка LiF ; антикатодом служила медь, испускавшая, главным образом, лучи α и β (по обозначению Зоммерфельда) группы K . На рис. 38 изображена полученная при этом фотография. Черные пятна вызваны лучами, прошедшими через цилиндрок без отражения или отраженными по нормали ($\theta = 90^\circ$). Все лучи одинаковой длины волны отражаются от сетчатых плоскостей, составляющих одинаковый угол с направлением первичных лучей. Отраженные лучи образуют расходящийся конус, вследствие чего на фотографии получаются изогнутые линии. В средней части рисунка получаются прямые линии лучами, откло-

ненными на 90° ; для них конус превращается в плоскость. Темные линии соответствуют лучу $K\alpha$, более слабые — лучу $K\beta$. Каждый из двух лучей дает несколько линий, так как дифракционное отражение может происходить от различных систем сетчатых плоскостей, находящихся в кристалликах LiF (плоскости куба, октаэдра, додекаэдра) и притом в различных порядках отражения, от 1-го до 4-го.

Этот способ, который усовершенствовал Н. Bohlin (1920), мало пригоден для изучения рентгеновых лучей, для измерения их длины волны, и служит исключительно для изучения строения кристаллических веществ. Он дал интересные результаты и для аморфных веществ и даже для жидкостей. Но мы не входим в дальнейшие подробности по этому вопросу, как

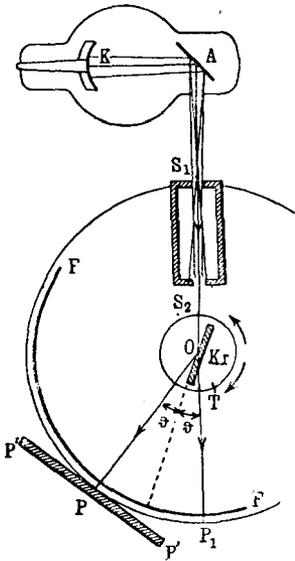


Рис. 36.

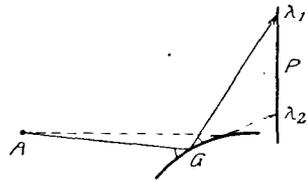


Рис. 37.

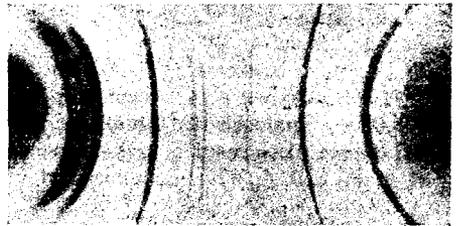


Рис. 38.

не соответствующему общему содержанию этой главы. Этому вопросу посвящена книга Р. Р. Ewald'a (см. литературу к § 1).

Мы опускаем также описание современных приборов, служащих для изучения спектров рентгеновых лучей при помощи кристаллов, или внутренней структуры кристаллических и иных веществ при помощи рентгеновых лучей. Описание этих приборов можно найти в книге М. Siegbahn'a, «Spektroskopie der Röntgenstrahlen», Berlin 1924, стр. 49 — 75. Особенно важны вакуум-спектрографы, в которых лучи от антикатада до фотографической пластинки не проходят ни через стекло, ни через какой-либо газ. Дело в том, что уже при $\lambda > 1 \text{ \AA}$ поглощение в стекле делается весьма заметным, а при $\lambda > 3 \text{ \AA}$ также поглощение в воздухе. Между тем лучи K части элементов, лучи L большей части элементов, а лучи M и N все имеют длины волн, выходящие за указанные пределы. Уже Moseley (1913) пользовался вакуум-спектрографом. Затем в особенности Siegbahn построил целый ряд таких приборов, а также и другие ученые, напр., Karcher, Compton, de Broglie и др.

З а к л ю ч е н и е. В этой главе VI мы ограничились изложением, главным образом, тех новых достижений в учении о лучах Рентгена, которые более или менее связаны с вопросом о строении атома и которые не представляются простым развитием отделов этого учения, существовавших еще до 1914 года. Мы опустили многие, весьма интересные вопросы, которые, однако, не обладают тою степенью полной новизны, как те, которые составили предмет этой главы. Так, мы отложили до нового издания пятого тома, между прочим, следующие вопросы: новые рентгеновые трубки, поглощение и рассеяние лучей Рентгена, преломление и полное внутреннее отражение этих лучей и, прежде всего, применение рентгеновых лучей для исследования структуры вещества. Весьма важный и вполне новый вопрос об ионизации газов электронным ударом и связь его с вопросом о рентгеновых спектрах легких элементов будут рассмотрены ниже.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 1.

- R. Pohl.* Die Physik der Röntgenstrahlen. Braunschweig, 1912.
W. H. Bragg и *W. L. Bragg.* Рентгеновские лучи и строение кристаллов. Перевод Г. В. Вульфа, Москва, 1916.
M. Siegbahn. Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, 1924.
R. Ledoux-Lebard et A. Dauvilliers. La physique des rayons X, Paris, 1921.
E. Marx. Handbuch der Radiologie, V, p. 151 — 688, 1919.
W. Duane. Data relating to X-ray spectra. Publ. Nat. Res. Council № 6, 1920.
B. Davis a. D. L. Webster. Problems of X-ray emission. Publ. Nat. Res. Council № 7, 1920.
A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien, 4-е изд., Braunschweig, 1924, p. 218—328, 442—454, 546 — 551, 570 — 575.
P. P. Ewald. Kristalle & Röntgenspektren. Berlin, 1923.
M. de Broglie. Les Rayons X. Paris, 1922.
G. W. C. Kaye. X-Rays. 4-е изд., Лондон, 1923.
Le Roux. C. R. 122, p. 924. 1896.
Sagnac. C. R. 125, p. 230, 1897.
D. L. Webster a. H. Clark. Phys. Rev. 9, p. 571, 1917.

К § 2.

- H. G. J. Moseley.* Phil. Mag. (6) 26, p. 1024, 1913; 27, p. 703, 1914.
W. H. & W. L. Bragg. Proc. R. Soc. 88, p. 428, 1913.
W. H. Bragg. Proc. R. Soc. 89, p. 246, 1913.
H. G. J. Moseley & C. G. Darwin. Phil. Mag. (6), 26, p. 210, 1913.

К § 3.

- A. Landé.* Zeitschr. f. Phys. 16, p. 392, 1923.

К § 4.

- M. Siegbahn & R. Thoräus.* Arkiv för Mat., Astron. och Fysik 18, № 24, 1924.
M. Siegbahn (лучи M). Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, p. 278.
W. Stenström. Ann. d. Phys. (4) 57, p. 347, 1918; Днсс. Lund, 1918.

- k. Hjalmar.* Ztschr. f. Phys. 15, p. 65, 1923.
E. Rutherford & N. da Andrade. Phil. Mag. (6) 27, p. 854, 1914; 28, p. 263, 1914.
C. D. Ellis. Proc. R. Soc. 99, p. 261, 1921; 101, p. 1, 1922.

K § 7.

- C. D. Ellis.* Proc. R. Soc. London. 99, p. 261, 1921; 101, p. 1, 1922.
C. D. Ellis & H. W. B. Skinner. Proc. R. Soc. London, p. 60, 165, 185, 1924.
O. Hahn & L. Meitner. Ztschr. f. Phys. 2, p. 260, 1920; 26, p. 161, 1924; Phys. Ztschr. 1908, p. 697.
Lise Meitner. Ztschr. f. Physik. 9, p. 131, 145, 1922; 11, p. 35, 1922; 17, p. 54, 1923; 19, p. 307, 1923; 26, p. 169, 1924; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, p. 160—181, 1924 (обзор).
J. Danysz. C. R. 153, p. 339, 1911.
S. Rosseland. Ztschr. f. Phys. 14, p. 173, 1923.

K § 8.

- D. Coster.* Naturwissenschaften 1923, p. 567 (конец статьи).
E. Wagner. (Обзор). Jahrb. d. Radioakt. 16, p. 190—230, 1920.
W. Duane & F. L. Hunt. Phys. Rev. (2) 6, p. 155, 1916.
H. Behnken. Ztschr. f. Phys. 3, p. 48, 1920.
A. Müller. Arch. Sc. phys. et natur. (5) 1, p. 127, 250, 1919; Phys. Ztschr. 1918, p. 489.
E. Wagner. Annal. d. Phys. 46, p. 868, 1915; 49, p. 625, 1916; 57, p. 401, 1918.
D. L. Webster. Phys. Rev. (2) 6, p. 56, 1915, 7, p. 599, 1916; 9, p. 220, 571, 1917.
A. W. Hull. Phys. Rev. (2) 7, p. 156, 1916.
A. W. Hull & M. Rice. J. Franklin Inst. 182, p. 403, 1916; Proc. Am. Nat. Acad. 2, p. 265, 1916.
F. Dessauer & E. Back. Verh. d. D. phys. Ges. 1919, p. 168.
C. D. Miller. Phys. Rev. (2) 8, p. 329, 1916.
C. T. Ulrey. Phys. Rev. (2) 11, p. 401, 1918.
W. Duane & T. Shimizu. Phys. Rev. (2), 11, p. 488, 1918; 14, p. 525, 1919.
G. W. C. Kaye. Proc. R. Soc. London. 93, p. 427, 1917.
E. Wagner & H. Kuldenkampff. Annal. d. Phys. (4) 68, p. 369, 1922.
H. Kulnkampff. Annal. d. Phys. (4) 69, p. 548, 1922.
G. Wentzel. Annal. d. Phys. (4) 66, p. 437, 1921.

K § 9.

- O. W. Richardson & C. B. Dazzoni.* Phil. Mag. (6) 42, p. 1015, 1921.
E. H. Kurth. Phys. Rev. (2) 18, p. 99, 461, 1921.
A. L. Hughes. Phil. Mag. (6) 43, p. 145, 1922; Trans. R. Soc. Canada. (3) 15, Sect. III. 1—6, 1921; Phys. Rev. (2) 19, p. 429, 1922.
J. Holtmark. Phys. Ztschr. 1922, p. 252; 1923, p. 225.
Horton. Phil. Mag. (6) 45, p. 721, 1923.
J. C. Mc. Lenan & Miss M. L. Clark. Proc. R. Soc. London. 102, p. 389, 1923.
O. Stuhlmann jr. Science (N. S.) 56, p. 344, 1922.
G. K. Rollefson. Science (N. S.) 57, p. 562, 1923; Phys. Rev. (2) 23, p. 35, 1924.
F. L. Mohler & P. D. Foote. Phys. Rev. (2) 18, p. 94, 1921; 19, p. 434, 1922; Sc. Papers Bur. of. Stand. 17, p. 471, 1922; Journ. opt. Soc. Amer. 5, p. 328, 1921.
M. de Broglie. Journ. de phys. (6) 2, p. 265, 1921.
R. Whiddington. Phil. Mag. (6) 43, p. 1116, 1922.
H. Robinson. Proc. R. Soc. 104, p. 455, 1923.
П. И. Ягупский. Phil. Mag. (6) 47, p. 466, 1924; Ztschr. f. Phys. 22, p. 351, 1924.
M. F. Holweck. Annales de phys. (9) 17, p. 5, 1922; C. R. 171, p. 849, 1920; 172, p. 439, 1921; 176, p. 570, 1923; Journ. de phys. (6) 4, p. 211, S. 1923.

G. Reboul. Journ. de phys. (6) 3, p. 20, 341, 1922; C. R. 173, p. 1162. 1921; 174, p. 1451, 1922.

W. Kossel. Ztschr. f. Physik, 2, p. 470, 1920.

J. C. M. Lennan. British Association, Liverpool 1923; Nature 113, p. 217, 1924.

K § 10.

W. L. Bragg. Jahrb. d. Radioakt. 11, p. 346, 1914; Proc. Cambr. Soc. 27, p. 43, 1913, Phil. Mag. (6) 28, p. 355, 1914; 39, p. 647, 40, p. 169, 1920; Proc. R. Soc. London 89, p. 277, 468, 1913.

W. H. Bragg. Phil. Trans. London. 215, p. 253. 1915; Phil. Mag. (6) 27, p. 881, 1914; 30, p. 305, 1915; Proc. R. Soc. 88, p. 277, 428, 1913.

W. H. Bragg & W. L. Bragg. Proc. R. Soc. London. 89, p. 468, 1913. Nature 90, p. 410, 1912. Рентгеновы лучи и строение кристаллов, перевод проф. Г. В. Вульфа, Москва, 1916.

Г. В. Вульф. Phys. Ztschr. 1913, p. 217; 1920, p. 718; Ztschr. f. Kristallogr. 54; p. 59, 1914.

Г. В. Вульф и Н. Успенский. Phys. Ztschr. 1913, p. 783, 785.

W. L. Bragg, James & Bosanquet. Phil. Mag. (6) 41, p. 309, 1921; 42, p. 1, 1921; Ztschr. f. Phys. 8, p. 27. 1921.

E. Wagner. Annal. d. Physik (4) 49, 625. 1916.

C. G. Darwin. Phil. Mag. (6) 27, p. 318, 1914.

W. Steuström. Exper.-Unters. d. Röntgenspektra. Diss. Lund, 1919.

E. Hjalmar. Ztschr. f. Phys., 1, p. 439, 1920; 3, p. 262, 1920.

P. P. Ewald. Ztschr. f. Phys. 2, p. 332, 1920; Phys. Ztschr. 1920, p. 617.

K § 11.

H. Seemann. Annal. d. Phys. (4) 42, p. 470, 1916; Phys. Ztschr. 1917, p. 242.

H. Seemann & W. Friedrich. Phys. Ztschr. 1919, p. 55.

P. Debye & P. Scherrer. Gött. Nachr. 1916, p. 1, 16; 1917, p. 180; 1918, p. 101; Phys. Ztschr. 1917, p. 473.

H. Bohlin. Annal. d. Phys. (4) 61, p. 421. 1920.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Спектры полосатые.

§ 1. Общие условия возникновения полосатых спектров. Главы V и VI были посвящены почти исключительно линейным спектрам, и только в § 5, I главы V и в § 8, II главы VI мы рассмотрели непрерывные спектры, возникающие при определенных условиях одновременно с линейными или отдельно от них. Обоего рода спектры имеют своим источником определенные процессы, происходящие в атомах. Учение Бора о структуре атома дало нам возможность точно указать характер и детали тех процессов, при которых возникают лучи, дающие те или другие спектры в различных областях лучистой энергии от инфракрасных до рентгеновых лучей включительно. Оказалось, что все рассмотренные нами лучи возникают при таком переходе электрона от одного из возможных его положений в другое, вследствие которого уменьшается запас энергии атома. Потерянная энергия появляется в виде кванты лучистой энергии. Для лучей γ , возникающих в ядре атома, процесс уменьшения запаса энергии не мог быть указан. Для спектров поглощения мы имеем противоположное перемещение электрона, при котором притекающая извне лучистая энергия поглощается и запас энергии атома увеличивается. В случае рентгеновых лучей уровни энергии, между которыми совершается процесс перехода электрона, расположены внутри электронных слоев, окружающих ядро атома; для лучей большой длины волны роль этих уровней энергии играют возможные электронные орбиты, лежащие вне периферии невозбужденного атома.

Переходим к полосатым спектрам, о которых уже было сказано в т. II. Напомним, что каждая полоса имеет с одного конца резкий край; яркость, наибольшая у этого края, постепенно убывает к другому концу полосы. В очень многих случаях приходится наблюдать полосы не в спектрах испускания, но в спектрах поглощения, в которых у края находится наиболее темное место полосы. Структура полос в обоих случаях, понятно, одинаковая, и то же самое относится к процессам их возникновения, которые очевидно надо брать в противоположных направлениях. При небольшой дисперсии полосы кажутся сплошными; но при достаточно сильной дисперсии они всегда оказываются состоящими из большого числа отдельных линий. Во многих спектрах находится ряд, или, как мы будем называть, группа полос, видимо между собой связанных.

Иногда имеется несколько таких групп, как мы увидим, также закономерно между собой связанных и составляющих нечто цельное, как бы высшего порядка; их совокупность можно назвать системой полос. На рис. 39 изображена одна из групп так назыв. циановых полос, которые наблюдаются в вольтовой дуге между угольными электродами. Название устарело; истинный источник этих полос неизвестен. Здесь мы видим группу из пяти полос; длины волн их краев указаны в онгстремах. Вся группа расположена в ультрафиолетовой части спектра; края обращены в сторону увеличивающихся длин волн.

В т. II были приведены те закономерности, которые нашел Н. Deslandres (1885) и которым удовлетворяют линии, входящие в состав одной полосы, а также полосы, составляющие одну серию. Хотя формулировку, которую дал Deslandres этим закономерностям, и пришлось впоследствии несколько изменить, мы приведем ее в первоначальном ее виде. Прежде всего, этот ученый нашел, что линии, входящие в состав данной полосы, распадаются на несколько серий, которые все начинаются около края полосы.

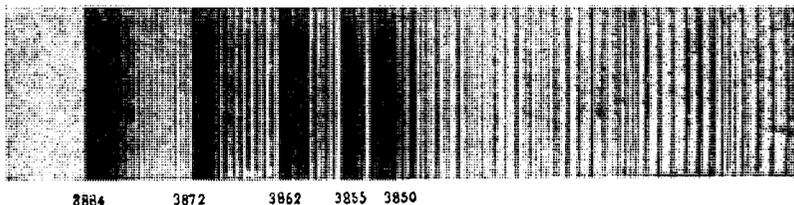


Рис. 39.

В немецких книгах эти серии называются ветвями (*Zweige*). Далее, Deslandres нашел следующие законы или правила:

I. Во всякой серии линий данной полосы разности $\Delta\nu$ чисел колебаний соседних линий составляют возрастающую арифметическую прогрессию, если идти от края полосы. Этот закон показывает, что ν для линий одной серии могут быть представлены формулой вида

$$\nu = a + bm^2, \dots \dots \dots (1)$$

где b постоянное, m ряд последовательных целых чисел 1, 2, 3, ..., и a значение ν для края серии.

II. Серии линий, принадлежащие одной полосе, обладают одинаковой или почти одинаковой разностью $\Delta\nu$ чисел колебаний. Это значит, что для них число b вполне или почти одинаковое.

III. Края полос во всякой группе удовлетворяют правилу I. Это значит, что для краев ν определяется формулой вида

$$\nu = c + hp^2, \dots \dots \dots (1, a)$$

где h постоянное, $p = 1, 2, 3, \dots$ и c относится к главному краю группы полос. По мере удаления от главного края, частные края сближаются, между тем как в сериях линий расстояния соседних линий увеличиваются

по мере удаления от края полосы. Величину ν в (1, а) можно считать тождественной с a в (1); подстановка дает для линий группы полос

$$\nu = c + bm^2 + hp^2 \dots \dots \dots (1, b)$$

Здесь h одинаковое для всей системы полос, т.-е. для всего спектра; c меняется от одной группы полос к другой. Каждому c и p может соответствовать особое значение b . Повидимому, главные края последовательных групп полос, т.-е. величины c , также выражаются в виде некоторой функции последовательности целых чисел $q = 1, 2, 3, \dots$, так что можно положить $c = \varphi(q^2)$. Так как b зависит от p и c , а c от q , то окончательно можно написать формулу для полосатого спектра в виде:

$$\nu = f(p^2, q^2) \cdot m^2 + hp^2 + \varphi(q^2), \dots \dots \dots (1, c)$$

где m, p и q целые числа. Deslandres полагает, что $\varphi(q^2)$ вида

$$\varphi(q^2) = -\sqrt{Cq^2 + \alpha} \dots \dots \dots (1, d)$$

Мы повторили результаты, которые получил Deslandres; из дальнейшего будет видно, каким изменениям эти результаты подверглись с течением времени. Они имели чисто эмпирический характер; ни о какой теории возникновения полосатых спектров не могло быть и речи в те времена, когда появились работы Deslandres'a. Современная теория полосатых спектров, над которой работали многие ученые, прежде всего связана с именами N. Bjerrum (1912) и K. Schwarzschild (1916), а затем W. Lenz и T. Heurlinger (1920).

Как основное, мы должны высказать следующее положение: полосатые спектры возникают в молекулах, а не в атомах, которые дают спектры линейные. Тот факт, что приходится иметь дело с молекулами, сразу определяет характер теории полосатых спектров. Вспомним, что нам неизвестно строение ни одной молекулы, даже простейшей из них, молекулы H_2 водорода. Мы видели, что от той модели этой молекулы, которую предложил Бор, пришлось отказаться. Ясно, что в теории полосатых спектров должно быть еще более гадательного, чем в теории спектров линейных. К счастью, мы имеем руководящую мысль в основной гипотезе Бора, по которой лучистая энергия возникает как эквивалент той энергии, которая исчезает в лучеиспускающем источнике при некотором изменении его состояния. И все же теория, построенная до сих пор, относится почти исключительно только к простейшему случаю двуатомных молекул. Такие молекулы могут быть гомополярны (H_2, N_2, O_2, Cl_2, J_2) или гетерополярны (HCl, HBr, CO, NO). Если двуатомные молекулы подвергаются диссоциации, напр., при повышении температуры (J_2), то полосатый спектр постепенно исчезает, и рядом с ним появляется спектр линейный, испускаемый атомами.

Основная мысль теории полосатых спектров заключается в следующем. Для данной молекулы возможны три рода движений, из которых каждое должно подвергаться квантованию. Это значит, что эти движения не могут обладать произвольной из непрерывного ряда интенсивностей, но лишь вполне определенными дискретными интенсивностями, удовлетворяющими квантовым условиям. Три движения, которые надо иметь

в виду, помимо общего поступательного движения всей молекулы, суть следующие:

I. Движение вращательное. Вот это-то движение рассмотрел впервые N. Bjerrum (1912). Для случая двуатомной молекулы отпадает вращение около прямой, соединяющей ядра двух атомов, так как момент инерции молекулы относительно этой прямой, которую мы будем называть главной осью двуатомной молекулы, а следовательно и энергия вращения, ничтожно малы. Остается вращение около двух взаимно перпендикулярных прямых, перпендикулярных к главной оси молекулы, и проходящих через центр инерции двух атомов. N. Bjerrum рассматривал простое вращение. K. Schwarzschild (его работа появилась в день его смерти) смотрит на двуатомную молекулу как на симметрический волчок, а на многоатомную — как на волчок асимметрический. Кроме вращательного движения, приходится рассматривать сопровождающую его прецессию. Теорию Schwarzschild'a дополнили W. Lenz и T. Heurlinger, вводя в нее принцип отбора, который еще не был известен, когда Shwarzschild писал (1916) свою работу.

В т. III, глава 4 «Теплоемкость», § 18, мы познакомились с той ролью, которую вращательное движение молекул играет в учении о теплоемкости газов. Этот вопрос оказывается, таким образом, связанным с тем, который нас сейчас занимает. Теоретические работы, относящиеся к этим двум вопросам, отчасти переплетаются. Мы имеем здесь интересный пример тех глубоких связей между самыми различными группами явлений, которые все более и более раскрываются современной физикой. Казалось бы, что между теплоемкостью газов и полосатыми спектрами, которые они дают при испускании или поглощении лучистой энергии, никакой связи не может быть. Однако, такая связь существует, и она заключается в той роли, которую квантованное вращательное движение молекул играет в обоюдо рода явлениях.

II. Вибрационное движение атомов, из которых состоит молекула. В случае двуатомного газа вибрации происходят по направлению главной оси молекулы. Здесь следует отличать случаи, когда амплитуды малы и вибрации можно признать гармоническими, и когда амплитуды не малы и вибрации негармонические. Вибрационное движение должно удовлетворять квантовым условиям, которые, с своей стороны, зависят от паличного в данный момент вращательного движения. Различным вибрациям, удовлетворяющим квантовым условиям, соответствует различная энергия молекулы.

III. Движение электронов, находящихся вне ядер атомов. Нам ничего не известно о распределении электронных орбит в молекулах (даже в $H_2^!$), и тем более о возможных движениях электронов. Но мы уверены, что и эти движения должны удовлетворять определенным квантовым условиям, которым соответствует ряд возможных движений, т.-е. орбит и скоростей электронов. Эти возможные движения вероятно зависят от тех вращательных и вибрационных движений, которые в данный момент существуют. Энергия молекулы меняется, когда электроны переходят от одного из возможных движений к другому.

Вся та энергия J молекулы, которая меняется при изменении рассмотренных трех движений, состоит из трех частей

$$J = J_r + J_v + J_e \dots \dots \dots (2)$$

Из них J_r энергия вращения (ротации), J_v энергия вибрационного движения, J_e энергия, зависящая от положения орбит и от скоростей электронов. Когда J меняется на величину ΔJ , то испускается кванта лучистой энергии, частота ν которой определяется, по Бору, формулой

$$\nu = \frac{\Delta J}{h} \dots \dots \dots (2, a)$$

где h постоянная Планка. Величина ΔJ состоит из трех частей, см. (2), и соответственно мы можем ν разделить на три части:

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} + \frac{\Delta J_e}{h} = \nu_r + \nu_v + \nu_e \dots \dots \dots (2, b)$$

Если

$$\begin{aligned} \Delta J_v = 0 \text{ и } \Delta J_e = 0, \text{ т.-е.} \\ \nu_v = 0 \text{ и } \nu_e = 0, \dots \dots \dots (2, c) \end{aligned}$$

так что остаются только величины ΔJ_r , удовлетворяющие квантовым условиям, то получается спектр, который называется ротационным. Если только $\Delta J_e = 0$, т.-е.

$$\nu_e = 0 \dots \dots \dots (2, d)$$

и, следовательно,

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} = \nu_r + \nu_v, \dots \dots \dots (2, e)$$

то возникает спектр ротационно-вибрационный (сокращенно мы будем писать рот.-вибр.). Мы увидим, что ν_v сравнительно небольшая величина, а ν_r еще меньше. Поэтому ротационные спектры расположены в далекой инфракрасной части (порядка $\lambda = 100 \mu$), а рот.-вибр. спектры в близкой инфракрасной части (порядка $\lambda = 10 \mu$). Наличие величин ΔJ_e и ν_e перемещает спектр в видимую часть.

Относительно величин J_e , ΔJ_e и ν_e никакой теории не существует, что, на основании вышесказанного, и не удивительно. Мы просто допускаем, что эти величины существуют, и что разности ΔJ_e не могут иметь произвольных значений, но лишь те, которые удовлетворяют определенным квантовым условиям, т.-е. что они составляют ряд дискретных величин.

Мы говорили до сих пор только о двуатомных молекулах. Если число атомов больше двух, хотя бы равно только трем, то общие рассуждения и все формулы от (2) до (2, e) остаются в силе. Но легко видеть, что более глубокий теоретический разбор должен оказаться гораздо сложнее, чем в случае молекулы двуатомной. Обратимся сперва к вращательному движению, которое в случае двух атомов могло происходить только около осей, относительно которых момент инерции имеет одно и то же значение, так что существует только одного рода вращение. Для трех атомов,

не расположенных по одной прямой линии, а также для многоатомных молекул, мы имеем три главные оси вращения и три различных значения момента инерции. Вибрационные движения очевидно также должны быть гораздо сложнее в трех- или много-атомной молекуле, чем в двуатомной. Мы увидим, что только для молекулы H_2O водяного пара мы имеем более или менее выработанную теорию.

§ 2. Теория полосатых спектров. Обращаемся вновь к двуатомной молекуле, которая может быть гомополярной ($H_2, O_2\dots$) или гетерополярной ($NaCl, CO\dots$). С точки зрения классической электродинамики должна существовать глубокая разница между этими двумя случаями, так как в гомополярных двуатомных газах оба атома находятся в нейтральном состоянии, а в гетерополярных атомы разноименно заряжены.

Обращаемся к рассмотрению вращательного движения молекулы, которое Вjеггum впервые подверг квантованию. Мы изложим сперва

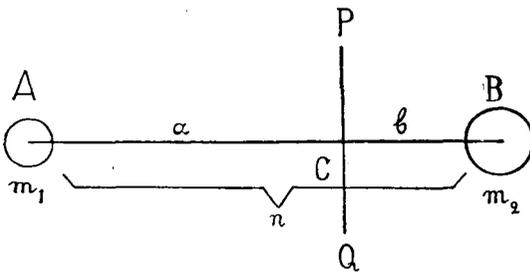


Рис. 40.

не тот способ, которым пользовался Вjеггum. Пусть ω угловая скорость вращения; в таком случае энергия J_r вращательного движения выражается формулой (т. I)

$$J_r = \frac{1}{2} K \omega^2, \dots \dots \dots (3)$$

где K момент инерции молекулы относительно оси вращения

ния. Выведем формулу для момента инерции двуатомной молекулы. Пусть A и B (рис. 40) два атома, m_1 и m_2 их массы, r их расстояние, C их центр тяжести, через который проходит ось вращения PQ ; $AC = a$, $CB = b$. Тогда

$$a = \frac{r m_2}{m_1 + m_2}, \quad b = \frac{r m_1}{m_1 + m_2}, \quad a + b = r.$$

Далее

$$K = m_1 a^2 + m_2 b^2.$$

Вставив сюда a и b , получаем для момента инерции двуатомной молекулы

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \dots \dots \dots (3, a)$$

Для гомополярной молекулы $m_1 = m_2 = m$ очевидно

$$K = \frac{1}{2} m r^2 = 2m \left(\frac{r}{2}\right)^2 \dots \dots \dots (3, b)$$

Отметим, что величина K в С. Г. С. единицах порядка 10^{-39} . Момент количества движения Q вращающегося тела равно

$$Q = K \omega \dots \dots \dots (4)$$

Действительно, пусть m масса одной из частиц, на которые мы мысленно разделяем тело, r ее расстояние от оси вращения и v ее линейная скорость.

Ее момент количества движения равен $mvr = m\rho^2\omega$, так как $v = \rho\omega$. Отсюда

$$Q = \Sigma m\rho^2\omega = \omega \Sigma m\rho^2 = K\omega.$$

Прилагая основные положения теории Бора, мы полагаем, что возможны лишь вращения с угловыми скоростями, удовлетворяющими квантовым условиям. Вместо угловой скорости ω можно ввести и частоту N , т.-е. число вращений в единицу времени

$$N = \frac{\omega}{2\pi} \dots \dots \dots (4, a)$$

По теории Бора, момент количества движения вращающейся молекулы должен равняться целому кратному от $h : 2\pi$, где h постоянная Планка. (4) дает (если m целое положительное число)

$$K\omega = \frac{mh}{2\pi}, \dots \dots \dots (4, b)$$

откуда

$$\omega = \frac{mh}{2\pi K}, N = \frac{mh}{4\pi^2 K} \dots \dots \dots (4, c)$$

Вставив это ω в формулу (3), находим выражение для возможных, т.-е. квантованных, значений энергии вращательного движения молекулы

$$J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K} m^2 \dots \dots \dots (5)$$

где $m = 1, 2, 3, 4, \dots$. Положим, что сперва мы имели $m = m_1$, а затем $m = m_2$, где $m_2 < m_1$. В таком случае потерянная энергия равна

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K^2} (m_1^2 - m_2^2) \dots \dots \dots (5, a)$$

или, точнее,

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right), \dots \dots \dots (5, b)$$

если принять во внимание, что перемена угловой скорости вращения может сопровождаться изменением момента инерции K , вследствие изменения конфигурации молекулы. На основании формулы (2, b) мы получаем для частоты ν_r испускаемого луча

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \dots \dots \dots (6)$$

Мы видим, что и здесь, как при лучеиспускании атома, частота выражается в виде разности двух величин, которые мы и здесь назовем терминами. Обозначив терм через B , имеем

$$\nu_r = B_1 - B_2 \dots \dots \dots (6, a)$$

Общий вид термина

$$B = \frac{h}{8\pi^2 K} m^2 \dots \dots \dots (6, b)$$

Он прямо пропорционален m^2 ; вводя обозначение

$$b = \frac{h}{8\pi^2 K}, \dots \dots \dots (6, c)$$

мы получаем для термина

$$B = bm^2 \dots \dots \dots (6, d)$$

Допустим пока (мы увидим, что это неверно), что существуют всевозможные переходы от различных начальных скоростей вращения (m_1) к одной и той же скорости (m_2), и напомним m вместо m_1 ; тогда (6) дает выражение вида

$$\nu_r = -g + bm^2, \dots \dots \dots (7)$$

весьма похожее на формулу (1), эмпирически найденную Deslandres'ом. Мы можем, однако, идти еще дальше; положим, что электронная энергия J_e также меняется, переходя от J_e' к J_e'' . Тогда (2, b) дает

$$\nu_e = \frac{J_e' - J_e''}{h}, \dots \dots \dots (7, a)$$

и мы получаем для частоты ν испускаемого луча, см. (6),

$$\nu = \nu_e + \nu_r = \frac{J_e' - J_e''}{h} + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \dots \dots \dots (8)$$

Если предположить, что все переходы от различных $m_1 = m$ к одному и тому же m_2 сопровождаются одним и тем же изменением $J_e' - J''$ электронной энергии, то (8) принимает вид

$$\nu = a + bm^2, \dots \dots \dots (8, a)$$

что уже вполне согласно с формулой Deslandres'a. Любопытно сравнить полученные здесь формулы, относящиеся к лучеиспусканию молекулы, с теми, которые вывел Bohr для атома. Мы видели (гл. V), что в теории Бора величина ν также выражается в виде разности двух термов, но вместо (6, d) мы имеем для термина выражение вида

$$B = \frac{b}{m^2}, \dots \dots \dots (8, b)$$

т.-е. терм обратно пропорционален m^2 ; вместо (8, a) мы имели выражения вида

$$\nu = a + \frac{b}{m^2} \dots \dots \dots (8, c)$$

В начале этого параграфа было сказано, что Веггум первый подверг вращательное движение молекул квантованию, но что мы пойдем не по тому пути, который избрал названный ученый. Пусть ω , K и N (4, a) имеют прежние значения. Веггум исходит из мысли, что энергия J_r вращательного движения молекулы должна содержать целое число m квантов энергии, т.-е. полагает

$$J_r = \frac{1}{2} K \omega^2 = \frac{K}{2} (2\pi N)^2 = m\varepsilon \dots \dots \dots (9)$$

Далее, он принимает, что

$$\varepsilon = hN \dots \dots \dots (9, a)$$

Вставив это в (9), получаем, если m целое положительное число,

$$N = \frac{h}{2\pi^2 K} m \dots \dots \dots (9, b)$$

Основываясь на точке зрения классической электродинамики, Вјеггум полагает, что вращающаяся молекула должна испускать луч, частота ν_r которого равна N , так что

$$\nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} m \dots \dots \dots (10)$$

Эта формула существенно отличается от (7); главное различие в том, что здесь стоит m вместо m^2 . Заметим, что формула Deslandres'a, содержащая m^2 , не согласуется с новыми, точными измерениями. Для некоторых полос числа колебаний выражаются формулой вида

$$\nu_r = a + bm \dots \dots \dots (10, a)$$

вместо (8, a). Оказывается, однако, что и формула (6) приводит к выражению вида (10, a). Мы предполагали, что в (6) числа m_1 и m_2 могут принимать произвольные значения при единственном условии $m_1 > m_2$. Дело в том, что принцип соответствия (гл. V, § 7 и 8) дает возможность вывести для рассмотренного здесь случая вращения молекулы правило отбора. Этот вывод можно найти в книге A. Sommerfeld'a «Atombau und Spektrallinien», 4-е издание, 1924, стр. 816, добавление 9, g. Он приводит к результату, что разность $m_2 - m_1$ может иметь только значения

$$m_2 - m_1 = \pm 1, \dots \dots \dots (10, b)$$

где $+1$ относится к случаю испускания, -1 к случаю поглощения лучей. Со случаем, когда $m_2 - m_1 = 0$ мы познакомимся ниже. Условие (10, b) показывает, что каждое из возможных (квантованных) вращений молекулы может перейти только в соседнее, и что поэтому те рассуждения, которые мы привели после формул (6, d) и (8), не могут считаться правильными, что и было нами оговорено. Полагая теперь в (6)

$$m_2 = m, \quad m_1 = m + 1, \dots \dots \dots (10, c)$$

мы получаем для ν_r выражение вида (полагаем $K_1 = K_2 = K$)

$$\left. \begin{aligned} \nu_r &= A(2m + 1) \\ \text{где} \quad A &= \frac{h}{8\pi^2 K} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Таким образом, мы действительно получили выражение вида (10, a), которое уже не очень отличается от формулы (10) Вјеггум'a. Выведенная нами формула (11) показывает, что ряд спектральных линий получается не при переходе от одного состояния молекулы к целому

ряду других или обратно, но от ряда различных переходов между соседними ее состояниями и, т.-е., напр., от второго к первому ($m = 1$), от третьего ко второму ($m = 2$), от четвертого к третьему ($m = 3$) и т. д. Для разности $\Delta\nu_r$ частот соседних линий мы получаем из (11)

$$\Delta\nu_r = 2A = \frac{h}{4\pi^2 K}, \dots \dots \dots (11, a)$$

между тем, как формула (9, b) Вјеггум'а дает

$$\Delta\nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} \dots \dots \dots (11, b)$$

Р. Ehrenfest (1913) и А. Еucken (1913) принимают, вместо (9, а), формулу

$$\epsilon = \frac{hN}{2} \dots \dots \dots (11, c)$$

т.-е., что энергия J_r есть целое число половин величин hN и таким образом получают (11, а) вместо (11, b). Однако, Вјеггум (1913) находит причину такой замены не убедительной. Впрочем, два выражения (11, а) и (11, b) практически отличаются только тем друг от друга, что они дают различные значения для момента инерции K молекулы, когда разность $\Delta\nu_r$ чисел колебаний двух соседних линий одной и той же серии найдена из опытов. Заметим, что обе формулы (11, а) и (11, b) получены при допущении, что момент инерции K молекулы не меняется при переходе от одной угловой скорости к другой. Если исходить из формулы (6) и в ней положить $m_2 = m$, $m_1 = m + 1$, $K_2 = K$ и $K_1 = K + \Delta K$, то получается вместо (11)

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2 K} \left\{ 2m + 1 - (m + 1)^2 \frac{\Delta K}{K} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

Отсюда

$$\Delta\nu_r = \frac{h}{4\pi^2 K} \left\{ 1 - (2m + 3) \frac{\Delta K}{2K} \right\} \dots \dots \dots (12, a)$$

Когда меняется только вращение молекулы, но не меняются интрамолекулярное движение и электронная энергия, см. (44, с), то получающийся спектр мы назвали ротационным.

Перейдем теперь к интрамолекулярным вибрациям, ограничиваясь пока двуатомной молекулой и полагая сперва, что вибрации гармонические, так что в них нет «обертонов». В гл. II, § 3, мы уже познакомились с квантованием вибратора (осциллятора), и мы видели, что энергия J_v должна состоять из целого числа n квант ϵ энергии. Положим, что

$$\epsilon = h\nu_0, \dots \dots \dots (13)$$

где ν_0 неизвестное нам, характерное для данной молекулы, число. Отсюда

$$J_v = nh\nu_0 \dots \dots \dots (13, a)$$

Когда, при изменении амплитуды, вибрации переходят от одного возможного состояния ($n = n_1$) к другому ($n = n_2$), где в случае излучения $n_1 > n_2$, то энергия J_v меняется на величину

$$\Delta J_v = (n_1 - n_2) h\nu_0 \dots \dots \dots (13, b)$$

Это дает для частоты ν_v , см. (2, b),

$$\nu_v = (n_1 - n_2) \nu_0 \dots \dots \dots (13, c)$$

Когда одновременно меняются J_r и J_v , то испускается луч, частоту колебаний ν которого мы найдем, складывая (6) и (13, c). Полагая $K_1 = K_2 = K$ и вводя величину A , см. (11), получаем

$$\nu = \nu_v + \nu_r = (n_1 - n_2) \nu_0 + A(m_1^2 - m_2^2) \dots \dots (13, d)$$

Обращаемся к принципу отбора, который дал нам формулу (10, b); для гармонических вибрационных движений он приводит к аналогичному ограничению (книга Sommerfeld'a в указанном месте):

$$n_1 - n_2 = \pm 1 \dots \dots \dots (13, e)$$

Оказывается, что ν_0 значительно больше A , а потому допущение $n_1 - n_2 = -1$ привело бы при малых m к отрицательным значениям числа ν . Поэтому мы должны принять

$$n_1 - n_2 = +1 \dots \dots \dots (13, f)$$

Когда мы рассматривали только вращательное движение, мы должны были принять $m_1 - m_2 = +1$, см. (10, c), что и привело нас к формуле (11). Но при наличии вибраций, т.-е. первого члена в (13, d), мы должны принять во внимание также и случай $m_1 - m_2 = -1$. Полагая в (13, d) $m_2 = m$ и $m_1 = m_2 \pm 1$ и вводя (13, f), мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \nu_0 + A(\pm 2m + 1) \\ A &= \frac{h}{8\pi^2 K} \\ m &= 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

Можно было бы написать

$$\nu = \nu_0 + A(2m + 1), \dots \dots \dots (14, a)$$

если для m принять непрерывный ряд целых чисел, как положительных, так и отрицательных. Заметим еще следующее. Число m в (14, a) указывает на то вращательное движение, к которому молекула перешла от другого, определяемого числом $m + 1$ или $m - 1$. Так, $m = 4$ означает переход $5 \rightarrow 4$, $m = -4$ переход $3 \rightarrow 4$; $m = 1$ переход $2 \rightarrow 1$, $m = -1$ переход $0 \rightarrow 1$; $m = 0$ означает только переход $1 \rightarrow 0$. Формулы (14) и (14, a) показывают, что существуют два ряда значений ν , а следовательно, и два ряда спектральных линий, которые сходятся у $m = 0$, т.-е. при некотором значении ν , которое равно

$$\nu = \nu_0 + A = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 K} \dots \dots \dots (14, b)$$

Эти ряды можно символически изобразить в виде

$$\nu = \nu_0 + A(2m + 1); A = \frac{h}{4\pi^2 K}.$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \rightarrow 0 \\ m = 0 \\ \nu = \nu_0 + A \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 2 \rightarrow 1 \quad 3 \rightarrow 2 \quad 4 \rightarrow 3 \dots \quad (m+1) \rightarrow m \dots \\ m = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots \quad m \dots \\ \nu = \nu_0 + 3A \quad \nu_0 + 5A \quad \nu_0 + 7A \dots \quad \nu_0 + (2m+1)A \dots \end{array} \right. \quad (15)$$

$$\left. \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0 \rightarrow 1 \quad 1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 3 \dots \quad (m-1) \rightarrow m \dots \\ m = -1 \quad -2 \quad -3 \dots \quad -m \dots \\ \nu = \nu_0 - A \quad \nu_0 - 3A \quad \nu_0 - 5A \dots \quad \nu_0 - (2m-1)A \dots \end{array} \right.$$

Спектры, которые соответствуют этой схеме, мы назвали, см. после (2, е), ротационно-вибрационными (рот.-вибр.).

Согласно формуле (10, б) мы допускали только два значения $m_2 - m_1 = +1$ и -1 , но тут же оговорились, что возможен и случай, когда $m_2 - m_1 = 0$. Действительно (13, д) показывает, что при $m_1 = m_2$ частота отнюдь не делается отрицательной. Итак, при возникновении рот.-вибр. спектров мы должны допустить возможность трех переходов

$$(m+1) \rightarrow m \quad m \rightarrow (m+1) \quad m \rightarrow m \dots \dots (15, а)$$

Третий случай обозначает, что энергия вращательного движения совсем не изменилась. В этом случае получается колебание или спектральная линия

$$\nu = \nu_0 \dots \dots \dots (15, б)$$

Теперь мы можем дать схему средней части рот.-вибр. спектра

$$\left. \begin{array}{ccccccc} | & | & | & | & | & | & | \\ \nu_0 - 5A & \nu_0 - 3A & \nu_0 - A & \nu_0 & \nu_0 + A & \nu_0 + 3A & \nu_0 + 5A \\ 3 \rightarrow 2 & 1 \rightarrow 2 & 0 \rightarrow 1 & -1 \rightarrow 0 & 2 \rightarrow 1 & 3 \rightarrow 2 & \end{array} \right\} \dots (15, в)$$

Все, что здесь было сказано, относилось к случаю излучения; в случае абсорпции все стрелки должны иметь обратные направления. Величина ν_0 порядка

$$\left. \begin{array}{l} \text{откуда длина волны} \\ \nu_0 = 10^{13} \\ \lambda = 3\mu \end{array} \right\} \dots \dots \dots (15, д)$$

Это показывает, что рот.-вибр. спектр должен находиться в близкой инфракрасной части, между тем как ротационный спектр ($\nu_0 = 0$), как уже было сказано, находится в далекой инфракрасной части, в которой λ порядка 100 μ .

Формулы (11) или (11, а) и (14, а) показывают, что $\Delta\nu$ (рот.-вибр. спектр) и $\Delta\nu_r$ (ротац. спектр) равны между собой. Это значит, что для данной молекулы в ротационном и рот.-вибр. спектрах разность чисел колебаний соседних линий одна и та же.

Мы предполагали, что интрамолекулярные вибрации представляются строго гармоническими с частотой ν_0 , что может быть верно только при весьма малых амплитудах. Для случая негармонических колеба-

ний мы имеем, кроме основного колебания с частотой ν_0 , еще ряд других (обертон) с частотами $2\nu_0$, $3\nu_0$ и т. д. Вместо (14, а) мы получаем

$$\text{где } p = 1, 2, 3, \dots, m = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \left. \begin{array}{l} \nu = p\nu_0 + A(2m + 1) \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Это показывает, что мы должны иметь группу полос, из которых первая ($p = 1$) находится в близкой инфракрасной части, а остальные при меньших длинах волны, напр., в видимой части спектра. Если при-
 пать во внимание еще член ν_e в (2, b), зависящий от изменений состояния системы электронов, то мы получаем формулу

$$\nu = \nu_e + p\nu_0 + A(2m + 1), \dots \dots \dots (16, a)$$

где ν_e также может принимать ряд различных значений. Член $A(2m + 1)$ дает серию линий одной полосы (более точно см. в конце этого § 2); член $p\nu_0$ вызывает группу полос; наконец, первый член дает повторение, хотя и искаженное, этой группы, т.-е. систему (§ 1) полос всего спектра данной молекулы.

Все, что здесь было изложено, составляет не более как основы современного учения о полосатых спектрах и может лишь в первом приближении соответствовать действительности, так как мы до сих пор не обратили внимания на одно обстоятельство, чрезвычайно усложняющее весь вопрос. Дело в том, что изменение каждого из трех движений влияет на остальные два движения. В (2, b) и (16, a) мы просто сложили результаты трех различных, возможных скачков, которые меняют состояние молекулы; в действительности эти три скачка как бы взаимодействуют, и каждый из них зависит от двух других. Так, напр., изменение угловой скорости вращения должно менять расстояние между ядрами двух атомов, а след. и силу их взаимодействия, вследствие чего должна измениться частота колебаний этих ядер, когда колебания негармонические. С другой стороны, момент инерции не остается постоянным, когда ядра колеблются, и его среднее значение иное, чем при отсутствии колебаний. Последнее относится и к случаю гармонических колебаний. Легко понять, что изменения во вращательном и колебательном движениях должны влиять на состояние электронной группы и обратно, так как меняются условия интрамолекулярного равновесия. Возникающие здесь разнообразные и сложные вопросы решали теоретически А. Kratzer, Н. А. Kramers и W. Pauli, Н. Sponer и др. Мы не можем входить в подробности, ограничиваясь указанием некоторых результатов.

Мы видели, что как ротационный, так и рот.-вибр. спектры должны, по первому приближению, состоять из ряда «равноотстоящих» линий, для которых разность $\Delta\nu$ частот соседних линий везде одинаковая, а именно $\Delta\nu = 2A$, где A дано в (14). Упомянутая теория показывает, что в (16) первый член справа должен быть заменен выражением вида $p\nu_0(1 - px)$, где x малая величина, зависящая от закона сил, вызывающих негармоничность колебаний. Кроме того, является добавочный член $-(m + 1)^2 p\alpha$, где α малая величина, зависящая от момента инерции K и от закона взаимодействия ядер двух атомов, и не исчезающая в случае гармонических

колебаний. Наконец, и второй член справа в (16) должен быть несколько изменен. Таким образом мы имеем, вместо (16), выражение

$$\nu = p\nu_0(1 - px) - (m + 1)^2 p\alpha + A(2m + 1 + \dots) \dots \dots (17)$$

Отсюда разность $\Delta\nu$ двух соседних линий (m и $m - 1$)

$$\Delta\nu = 2A(1 + \dots) - (2m + 1)p\alpha \dots \dots \dots (17, a)$$

В двух последних формулах $1 + \dots$ означает, что имеются еще добавочные члены. Из этих формул вытекает следующее:

1. Получаемая в первом приближении постоянная разность $\Delta\nu = 2A$ двух соседних линий несколько изменяется благодаря центробежной силе, развивающейся при вращении молекулы.

2. Последовательные разности $\Delta\nu$ правильно уменьшаются по мере увеличения числа m .

3. Кроме основной полосы $p = 1$, см. (56, a), имеется еще ряд полос, соответствующих $p = 2, 3$ и т. д.

4. Частоты, соответствующие срединам этих полос, см. (15, c), не относятся друг к другу так, как числа $1 : 2 : 3 \dots$ (гармонические «обертоны»); они как бы несколько расстроены.

В § 1 уже были упомянуты работы К. Schwarzschild'a, W. Lenz'a и Т. Neurlinger'a, из которых первый рассматривает молекулу как волчок, а последние расширили приложение этой мысли, вводя принцип отбора. Мы не входим в рассмотрение этих весьма сложных теоретических исследований.

В заключение укажем еще на одну формулу, которая вытекает из упрощенной теории, если для ν_r принять формулу (6), которая дает при $m_2 = m$ и $m_1 = m \pm 1$

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) = \frac{hm^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{hm}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K}$$

тогда (2, b) дает

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \frac{hm^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{hm}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K} \dots \dots \dots (18)$$

Это можно представить в виде

$$\nu = A_1 \pm A_2 m + A_3 m^2 \dots \dots \dots (18, a)$$

где $A_2 = 2A$ прежних формул. Этой формулой определяются частоты ν двух серий спектральных линий, из которых та, которая соответствует второму члену $+ A_2 m$, можно назвать положительной серией, а другую — отрицательной серией. Возможна, однако, еще третья серия линий в той же полосе; она получается, если в (6) положить $m_1 = m_2$, т.-е. допустить случай $m \rightarrow m$, см. (15, a). Тогда имеем

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \frac{hm^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \dots \dots \dots (18, b)$$

Мы назовем эту серию нулевой (Nullzweig в немецких книгах). Второй член в (18, a) здесь равен нулю.

§ 3. Опытное исследование полосатых спектров. Момент инерции молекул.

В этом параграфе мы познакомимся с некоторыми опытными исследованиями полосатых спектров и сравним их результаты с теоретическими выводами предыдущего параграфа. Начнем с ротационных спектров, которые, как мы видели, должны лежать в далекой инфракрасной части, порядка $\lambda = 100\mu$. Такие спектры не существуют в газах, состоящих из гомополярных молекул (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2); они наблюдаются в гетерополярных газах (H_2O , HCl , HBr , CO и др.) и притом только в виде спектров поглощения. Их исследовали *H. Rubens* и *Eva v. Bahr* (1913), при чем была достигнута длина волны $\lambda = 132\mu$. Были исследованы, главным образом, пары воды и HCl , но также некоторые другие газы (SO_2 , H_2S и др.). Однако, разделение полос поглощения в этой далекой части инфракрасного спектра на отдельные линии, и сравнение результатов наблюдений с предсказаниями теории не могло быть произведено. *Rubens* открыл в спектре поглощения паров H_2O большой ряд отдельных узких полос между $\lambda = 9,3\mu$ и $\lambda = 106\mu$, а *Eva v. Bahr* впервые удалось разделить полосу поглощения паров H_2O при $\lambda = 6,3\mu$ на ряд линий (около 20-ти). Полагая, что эта полоса представляет рот.-вибр. спектр, она могла вычислить $m\epsilon_r$, которые соответствуют одному вращению молекулы, а отсюда и $m\epsilon_\lambda$, которые должны относиться к ротационному спектру. Эти λ_r оказались в превосходном согласии с теми, которые непосредственно наблюдал *Rubens*. Приводим некоторые числа длины волн λ_r ротационного спектра паров H_2O

<i>H. Rubens</i> , наблюд.	106	79	66	58	50 μ
<i>Eva v. Bahr</i> , вычисл.	109	80	66,5	54	49 μ .

Далее *Eva v. Bahr* открыла в полосе поглощения HCl около $\lambda = 3,5\mu$ до 12 отдельных линий и вычислила λ_r для ротационного спектра поглощения HCl от $\lambda_r = 74\mu$ до $\lambda_r = 403\mu$. *A. Eucken* (1920) перевычислил λ_r для H_2O и HCl ; он находит, что эти λ_r согласуются с теорией *Vjerrum'a*.

Обращаемся к ротационно-вибрационному (рот.-вибр.) спектру. Существует большое число исследований полос поглощения различных газов и паров в недалекой инфракрасной части. Сюда относятся, прежде всего, работы *H. Rubens'a* и его учеников *G. Hettner*, *W. Burmeister*, *Eva v. Bahr*, *H. Wartenberg* и др., а также ряда других ученых, которые будут упомянуты ниже. Структуру полос, как мы видели, впервые определили *H. Rubens* для паров H_2O и *Eva v. Bahr* для HCl . Из новых особенно важны исследования, которые произвели *Sleator* (1918) над парами H_2O , *Imes* (1919) над HF , HCl и HBr , а затем *Colby* и *Meyer* (1921), *Colby*, *Meyer* и *Bronk* (1923), исследовавшие влияние температуры, *Cooley* (1923) CH_4 и *Spence* NH_3 . Все эти работы отчасти подтвердили результаты теоретических соображений, отчасти заставили внести некоторые изменения в приведенные нами формулы.

На рис. 41 показан результат, который получил *Imes* для полосы в спектре поглощения HCl ; ее средняя часть соответствует $\lambda = 3,5\mu$. Весьма важно, что в этой средней части недостает одной линии. Сравнение с (15, с) показывает, что линия ν_0 отсутствует, а это значит, что

вовсе или почти не встречаются молекулы, которые не вращаются. Однако, если бы это было так, то должны были бы отпадать и две соседние линии, соответствующие переходам $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 0$ числа m и перерыв в середине должен был бы оказаться в два раза шире, чем на рис. 41. А. Kratzer устранил это противоречие тем, что он ввел для m , вместо чисел 1, 2, 3..., дробные числа $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ и т. д., так что две соседние с ν_0 линии относятся к переходам $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ и $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ числа m .

Imes исследовал также и другую полосу поглощения HCl, середина которой находится около $\lambda = 1,75\mu$, что как раз соответствует первому «обертону» (октаве) полосы, изображенной на рис. 41. В полосе $\lambda = 1,75\mu$ Imes нашел ряд слабых линий между теми главными, на которые распадается полоса. Эти линии объяснили F. W. Loomis (1920) и A. Kratzer (1920) изотопией хлора. Мы увидим в главе об изотопах, что два изотопа хлора имеют атомные веса 35 и 37, при чем Cl_{35} встречается в три раза чаще, чем Cl_{37} . Главные линии называются веществом HCl_{35} , а слабые — веществом HCl_{37} , при чем слабые расположены со стороны возрастающих λ от главных. Расстояние пары линий равно 14A ; вычисление дает

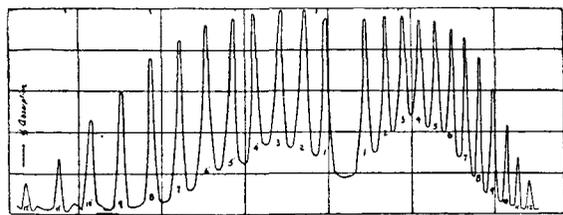


Рис. 41.

$13,54\text{A}$, так что объяснение изотопией хлора несомненно правильно. Colby, Meyer и Bronk вновь исследовали полосу около $\lambda = 3,5\mu$. Они подтвердили результаты Imes'a; но, кроме того, они заметили возникновение новых, слабых промежуточных линий около $\lambda = 4\mu$, когда HCl был нагрет до несколько сот градусов. Они объясняют это тем, что при высокой температуре в части молекул существуют вибрационные движения, не вызванные проходящей через газ лучистой энергией. Colby дал полную теорию этого явления. E. F. Wagner (1923), пользуясь замечательной дифракционной решеткой (эшелет, см. т. II, 2800 черт в дюйме) мог выделить 39 линий в полосе HCl между $\lambda = 3,2$ и $\lambda = 4,1\mu$.

Полосы, которые представляют «обертон» главной полосы, нашел впервые Mandersloot (1914) в спектре поглощения CO. Затем таковые находили J. V. Brinsmade и E. C. Kemble в HBr и G. Hettner в парах воды.

Cl. Schäfer и M. Thomas (1923) исследовали «обертон» для полос поглощения в CO, HCl, HF и HBr. Для первых двух газов они нашли, кроме октавы, также и дуодециму (т.-е. квинту октавы), для которой число колебаний утроенное. В следующей табличке даны длины волн (в онгстремах):

	Основное колебание.	Октава.	Дуодецима.
CO	4,67	2,35	1,573
HCl	3,46	1,76	1,190
HF	2,52	1,27	
HBr	3,31	1,98	

В § 2 было сказано, что «обертон» должны быть «расстроены», так как числа колебаний должны относиться, см. (17), как

$$\nu_0(1 - x) : 2\nu_0(1 - 2x) : 3\nu_0(1 - 3x) \text{ и т. д.}$$

Cl. Schäfer и M. Thomas могли, на основании этих опытных данных, определить величину «расстройства», вызванного, как мы видели, тем взаимодействием, которое существует между вращательными и вибрационными движениями молекулы.

На основании формулы (17, а) мы заключили, что разности $\Delta\nu$ должны уменьшаться по мере увеличения числа m . Рис. 41 вполне подтверждает этот теоретический вывод. В конце § 2 было указано на возможность существования третьей серии линий в рот.-вибр. спектре, которую мы назвали нулевой. Такие серии, действительно, нашел F. Heurlinger в результатах, которые получили Grebe и Holtz (1912) при исследовании ультрафиолетовой полосы поглощения паров H_2O около $\lambda = 3064\text{Å}$. Нулевую серию нашли также Cooley в полосе метана (CH_4) при $\lambda = 3,3\mu$ и Schirkolk (1924) в NH_3 в полосе между $\lambda = 9\mu$ и $\lambda = 14\mu$.

Полосы в видимой и ультрафиолетовой частях спектров поглощения были исследованы многими учеными для различных газов и паров, но мы на этих работах не останавливаемся.

В гл. V, § 4, III, было сказано о многолинейных спектрах водорода и гелия. Такие спектры испускаются молекулами этих газов, так что приходится допустить возможность образования молекул гелия. Их возникновение можно себе представить следующим образом. Если в двух атомах гелия один из электронов переброшен на далекую орбиту, то такие два атома подобны двум атомам водорода и могут, подобно последним, составить одно целое He_2 , окруженное двумя электронами. Нет сомнения, что многолинейные спектры представляются как бы выродившимися полосатыми спектрами. Дело в том, что мы имели для разности $\Delta\nu$ частот двух соседних линий полосы выражение

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 K}, \dots \dots \dots (19)$$

где h постоянная Планка и K момент инерции молекулы. Эта последняя величина особенно мала для H_2 и сравнительно так же мала для He_2 , а потому $\Delta\nu$ очень велико, т.-е. линии каждой полосы чрезвычайно раздвинуты. В многолинейном спектре водородной молекулы H_2 были открыты серии линий, при чем $\Delta\alpha$ для соседних линий порядка 100Å . Но характерные особенности полос, напр., наличие резких краев, здесь вполне исчезли. Нечто среднее между многолинейным спектром водорода и полосатыми спектрами более тяжелых молекул представляет многолинейный спектр гелия. Он состоит из нескольких групп полос, и в нем находится ряд ясно заметных краев. Такие группы соответствуют различным ν_e , т.-е. состояниям движения электронов. Между сериями отдельных линий находятся положительные, отрицательные и нулевые, как и в настоящих полосатых спектрах.

В заключение главы о полосатых спектрах мы рассмотрим вопрос об определении момента инерции K молекул и расстояния r атомов двуатомной молекулы. Эти определения основаны на формулах (19) и (3, а)

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \dots \dots \dots (20)$$

Зная $\Delta\nu$, мы найдем K из (19) и затем r из (20). Так, напр., А. Кратцер вычислил K в С. Г. S. единицах и r в сантиметрах на основании опытов Имес'а. Он находит след. числа

	$K \cdot 10^{40}$ гр см ²	$r \cdot 10^8$ см
HF	1,325	0,92
HCl	2,594	1,265
HBr	3,258	1,407

А. Еускен дает несколько другие числа и, кроме того, для

CO	14,7	1,14
----	------	------

Молекула водяного пара H_2O должна иметь три главных момента инерции. А. Еускен вычисляет на основании наблюдений Слегтор'а два из них; он находит

$$K_1 = 2,25 \cdot 10^{-40} \text{ и } K_2 = 0,97 \cdot 10^{-40}.$$

Для третьего он находит вероятным число около $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-40}$. Отсюда он заключает, что молекула H_2O имеет около атома кислорода угол в 110° ; для расстояния атомов водорода от атома кислорода он находит $1 \cdot 10^{-8}$ см. Для молекулы H_2 оказывается $K = 1,8 \cdot 10^{-41}$. Для неизвестной молекулы, дающей циановую полосу (рис. 39), получается $K = 1,41 \cdot 10^{-39}$.

Обзор по вопросу о полосатых спектрах дал R. Fortrat (1924).

ЛИТЕРАТУРА.

К § 1.

- H. Deslandres.* C. R. 103, 1886; 104, 1887; 115, p. 222, 1892; 137, p. 457, 1013, 1903; 138, p. 317, 1904; Journ. de phys. (2) 10, p. 276, 1890.
N. Bjerrum. Nernst-Festschrift p. 90, Halle, 1912; Ztschr. f. Elektrochem. 17, p. 733, 1911; Verh. d. D. phys. Ges. 1914, p. 670, 737.
K. Schwarzschild. Berl. Akad. Ber. 1916, p. 548.
W. Lenz. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 632; Phys. Ztschr. 1920, p. 691.
T. Heurlinger. Diss. Lund, 1918; Ztschr. f. Phys. 1, p. 82, 1920; Phys Ztschr. 1919, p. 188.

К § 2.

- P. Ehrenfest.* Verh. d. D. phys. Ges. 1913, p. 451.
A. Eucken. Verh. d. D. phys. Ges. 1913, p. 1159; Jahrb. d. Rad. 16, p. 361, 1920.
N. Bjerrum. Verh. d. D. phys. Ges. 1914, p. 640.
A. Kratzer. Diss. München, 1920; Ztschr. f. Phys. 3, p. 289, 1920; 16, p. 353, 1923; 23, p. 298, 1924; Ber. Münch. Akad. 1922, p. 107; Annal. d. Phys. 67, p. 127, 1922; 71, p. 84, 1923; Phys. Ztschr. 1921, p. 552; Naturwiss. 11, p. 577, 1923; Ergebn. der exant. Naturwiss. 3, p. 315, 1922.

- H. A. Kramers* u. *W. Pauli*. Ztschr. f. Phys. 13, p. 343, 1923.
H. Sponer. Bandenspektren. Diss. Göttingen, 1921.
H. A. Kramers. Ztschr. f. Phys. 13, p. 351, 1923.
A. Sommerfeld. Atombau u. Spektrallinien. 4-e изд., p. 833 (теория *Kratzer*'а).
1924.

К § 3.

- H. Rubens*. Berl. Akad. Ber. 1910, p. 26; 1913, p. 513; 1916, p. 167.
H. Rubens u. *G. Hettner*. Berl. Akad. Ber. 1916, p. 167.
G. Hettner. Annal. d. Phys. (4) 55, p. 476, 1918; Ztschr. f. Phys. 1, p. 351, 1920.
W. Burmeister. Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, p. 589.
Eva v. Bahr. Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, p. 673, 710, 731, 1150; Annal. d. Phys. (4) 33,
p. 585, 1915; 38, p. 206, 1912; Phil. Mag. (6) 28, p. 71, 1914.
H. Rubens u. *H. Wartenberg*. Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, p. 796.
A. Eucken. Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, p. 1159; Jahrb. d. Rad. 16, p. 389, 1920.
Sleator. Astrophys. J. 48, p. 124, 1918.
Imes. Astrophys. J. 50, p. 251, 1919.
W. F. Colby u. *Meyer*. Astrophys. J. 53, p. 300, 1921.
W. F. Colby, *Meyer* u. *Bronk*. Astroph. J. 57, p. 7, 1923.
W. F. Colby. Astrophys. J. 51, p. 230, 1920; 53, p. 300, 1921; 57, p. 7, 1923; 58, p. 303,
1923.
E. F. Barker. Astrophys. J. 58, p. 20, 1923.
Cooley. Phys. Rev. (2) 21, p. 376, 1923; 23, p. 295, 1924.
Cl. Schäfer u. *M. Thomas*. Ztschr. f. Phys. 12, p. 330, 1923.
F. W. Loomis. Astrophys. J. 52, p. 248, 1920.
A. Kratzer. Ztschr. f. Phys. 3, p. 460, 1920; 23, p. 298, 1924; Annal. d. Phys. 71,
p. 41, 1923.
Mandersloot. Diss. Amsterdam 1914.
E. C. Kemble. Phys. Bev. (2) 8, p. 701, 1916.
J. B. Brinsmade and *E. C. Kemble*. Proc. Nat. Ac. Wash. 3, p. 420, 1917.
R. Fortrat. Journ. de physique. 1924, p. 33.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Лучи ультрафиолетовые и инфракрасные.

§ 1. Ультрафиолетовые спектры. В главе VI, § 9 мы познакомились с работами, которые были произведены, чтобы заполнить промежуток, более чем в 6 октав, между крайними ультрафиолетовыми лучами и наиболее мягкими лучами Рентгена. Там завоевание новой области лучистой энергии шло со стороны рентгеновых лучей. Методы исследования имели электрический характер, они основывались на фотоэлектрических явлениях, на свойствах электронов и т. д. Теперь мы перейдем к рассмотрению хотя и немногочисленных, но чрезвычайно важных работ, которые имели целью проникнуть в ту же область со стороны ультрафиолетовых лучей и пользовались методами чисто оптическими. Общие результаты этих работ уже были указаны в гл. VI, § 9.

В т. II было сказано о работах V. Schumann'a (1901), который первый значительно расширил известную до него область ультрафиолетовых лучей, а именно примерно до $\lambda = 0,1\mu = 1000 \text{ \AA}$. После Schumann'a в течение довольно долгого времени не происходило дальнейшего продвижения, если не считать работы Lenard'a и Ramsauer'a, которые полагают, что они дошли до $\lambda = 900 \text{ \AA}$, о чем также было сказано в т. II. Значительный шаг удалось сделать T. Lyman'у (1915), который пользовался не флуоритовой призмой, как Schumann, но вогнутой дифракционной решеткой. Источником служила кварцевая разрядная трубка с электродами из Mg, Al, Fe и Ca. Он дошел до $\lambda = 510 \text{ \AA}$; след одной линии был заметен даже при $\lambda = 450 \text{ \AA}$. В этой новой области он обнаружил большое число спектральных линий H_2 , He и Ar.

В главе VI, § 9 были рассмотрены работы O. W. Richardson'a и C. V. Vazoni 1921 г., произведенные по первому из описанных там фотоэлектрических методов, который основан на определении точек перелома кривой, выражающей зависимость отношения $i_2 : J_1$ от напряжения V в трубке. Однако, названные ученые произвели еще раньше (1917) исследование по второму методу, основанному на определении скорости v электронов, испускаемых газами под влиянием крайних ультрафиолетовых лучей, при чем v определяется по отклонению этих электронов в магнитном поле.

Хотя такой метод и не относится к чисто оптическим, мы эту первую работу Richardson'a и Bazzoni отнесли сюда, так как она первая, после Lyman'a, дала некоторое, хотя и небольшое расширение ультрафиолетовой части спектра. Richardson и Bazzoni пользовались упрощенной формулой (38) главы VI.

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2, \dots \dots \dots (1)$$

где h постоянная Планка и m масса электрона. Они нашли, что спектр гелия тянется примерно до $\lambda = 420 \text{ \AA}$, спектр водорода до 900 \AA и спектр ртутных паров до 1000 \AA .

Переходим к весьма замечательным работам R. A. Millikan'a (1919 — 1921), которому удалось значительно расширить ультрафиолетовый спектр, пользуясь чисто оптическим методом, и открыть огромное число спектральных линий в этой новой области лучистой энергии. Вся установка находилась в высоком вакууме; давление оставшегося газа было меньше 10^{-4} мм Hg. Источником служила весьма сильная разрядная искра от индукционной спирали и от батареи лейденских банок; расстояние между электродами колебалось между 0,1 и 2 мм. Наиболее важное усовершенствование представляли вогнутые дифракционные решетки (т. II), в которых число черточек доходило до 1100 на 1 мм. Длины волн определялись при помощи линий алюминия 1854,7 и 1862,7 Å; точность измерений доходила до 0,2 Å. Наилучшие результаты дала решетка с 500 черточек на 1 мм и с фокусным расстоянием, равным 83,5 см. Фотографическая пластинка не содержала желатины, которая поглощает те лучи, о которых здесь идет речь. Electroды состояли из Zn, Fe, Ag, Ni и угля. Весьма важно, что искровой разряд получался от источника большой емкости и весьма высокого напряжения, доходившего до нескольких сотен киловольт.

Обращаемся к результатам, которые получил Millikan, и обзор которых был им опубликован в 1924 году. Он нашел более 800 линий между $\lambda = 1862 \text{ \AA}$ (область Schumann'a) и $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$; последнее число представляет длину волны крайней достигнутой им линии алюминия. Если считать, что до него крайняя, непосредственно измеренная длина волны равнялась 510 \AA , то оказывается, что Millikan удлинит ультрафиолетовый спектр почти на две октавы. Промежуток между непосредственно измеренными длинами волн $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$ и $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ (Siegbahn, 1924) сократилось ныне до менее, чем трех октав, между тем как он, до работ Lyman'a и Siegbahn'a (1000 \AA и 13 \AA) был больше шести октав; он уменьшился до половины. Millikan не ограничивается тем, что он дает длины волн найденных им линий и указывает, каким элементам эти линии принадлежат. Он во многих случаях определенно высказывается о тождественности тех или других линий легких элементов с определенными линиями *K*, *L* и *M* рентгеновых лучей. Об этом вопросе были высказаны общие соображения в гл. VI, § 9, и мы их здесь не будем повторять. Происхождение линий различное, и нет сомнения, что многие

из них принадлежат «искровым спектрам» (гл. V, § 3, I), возникающим, когда от наружного слоя атома отнять 1, 2, 3 и т. д. электронов. Так, Millikan находит 4 линии Mg II, 5 линий Al II, 9 — Al III, 11 — Si IV и вероятно несколько линий P V (обозначения те же, что в гл. V, § 31).

Весьма важно, что Millikan не нашел для водорода ни одной линии, длина волны которой была бы меньше длины волны крайней линии серии

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad k = 2, 3, 4 \dots \dots \dots (2)$$

см. глава III формула (6, а), т.-е. меньше $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$. Эта серия представляет рентгеновскую группу *K* для водорода. Крайняя линия возникает при переходе электрона из бесконечности на первую орбиту, ближайшую к ядру атома. Этому переходу соответствует наибольшая, возможная для атома водорода, потеря энергии, а потому и возникновение наибольшей возможной кванты $h\nu$, т.-е. наименьшего λ . Ясно, что по теории Бора спектр водорода не может иметь линий с еще меньшей длиной волны, чем эта, что и подтверждается наблюдениями Millikan'a. Для He и Li также не нашлось ни одной новой ультрафиолетовой линии. Для Be ($Z = 4$) найдена одна слабая линия, которая, однако, остается сомнительной. Na (11) дает одну яркую линию $\lambda = 372,3$ и одну сомнительную $\lambda = 376,6 \text{ \AA}$; для остальных элементов В (5), С (6), N (7), O (8), F (9), Mg (12), Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17), K (19), Ca (20), Cr (24) и Cu (29) Millikan приводит таблицы длин волн, при чем число линий для различных элементов колеблется от 6 до 160 линий. Наиболее яркие линии Millikan признает за рентгеновы линии группы *L*; сюда относятся линии: Li $\lambda = 6708$; Be $\lambda = 3131,19$; В $\lambda = 2066,2$; С $\lambda = 1335,0$; N $\lambda = 1085,2$; O $\lambda = 834,0$; F $\lambda = 656,4$; Na 372,3; Mg 231,6; Al $\lambda = 162,4$. Последние четыре линии лежат во вновь открытой Millikan'ом области. Все эти линии дублеты, разность частот которых увеличивается с возрастанием порядкового числа элемента. Найдены также линии, которые, по мнению Millikan'a, принадлежат к рентгеновой группе *M*.

Приведем еще некоторые примеры весьма коротких волн: Fe $\lambda = 271$, Ni $\lambda = 200$, Zn $\lambda = 316 \text{ \AA}$. Особый интерес представляют элементы, порядковые числа которых меньше 10, т.-е. атомы которых легче атома неона; сюда относятся В (5), С (6), N (7), O (8) и F (9). Для этих элементов Millikan открыл удивительную закономерность: элементы, порядковое число Z которых нечетное (В, N, F), имеют в новой области весьма простой спектр, состоящий из немногих линий, а те элементы, для которых Z четное (С, O), дают сложный спектр из многих линий. Так, бор дает спектр, состоящий из немногих, одинаково ярких линий, из которых наиболее удаленные имеют длины волн 678,8 и 760,0 \AA . Азот дает спектр из 4 линий между 685,6 и 1085,3 \AA . Фтор имеет линии 607,2 и 657,2 \AA и несколько линий с более короткими длинами волн. Зато углерод имеет

сложный спектр между 1335 и 360,5 Å, и то же самое относится к кислороду, множество линий которого находится между 834 и 230 Å.

Кратчайшая измеренная линия, принадлежащая алюминию, имеет, как сказано, длину волны $\lambda = 136,6 \text{ Å}$. Она в 40 раз меньше длины волны средней части видимого спектра и в 7,7 раз больше наибольшей длины волны (17,66 Å) рентгеновых лучей. В настоящее время одним и тем же методом, а именно при помощи диффракционной решетки, изучена непрерывная часть спектра лучистой энергии от $\lambda = 350 \mu = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ до $\lambda = 136,6 \text{ Å} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ см}$; она составляет около $14 \frac{1}{2}$ октав.

Для Al, Mg и Na Millikan нашел по одной линии в области весьма малых λ , а затем широкий промежуток совершенно без линий. Для Al этот пустой промежуток тянется от 136,6 до 1200 Å; для Mg от 232,2 до 1700 Å; для Na от 376,5 до 2413 Å. Millikan полагает, что эти отдельные, выдвинутые линии суть линии $L\alpha$ рентгенового спектра. Siegbahn («Spektroskopie der Röntgenstrahlen», 1924, стр. 228) думает, что это скорее линии $L\beta$. Вообще Millikan считает многие из открытых им линий за определенные линии групп L и M рентгенового спектра; но относящиеся сюда вопросы еще нельзя считать окончательно решенными.

Заметим, что в последнее время появился ряд исследований ультрафиолетовых спектров. Сюда относятся работы J. C. Mc. Lennan'a и его сотрудников, которые исследовали дуговые и искровые спектры целого ряда металлов в области лучей Schumann'a. Подобные же цели преследовали L. и E. Bloch, которые измерили, напр., 84 линии олова и 107 линий цинка в промежутке между 1700 и 1300 Å. Далее, J. J. Hopfield (1922) исследовал спектры водорода, азота и кислорода в крайней ультрафиолетовой части. Для крайней линии водорода см. (2), он мог весьма точно определить длину волны; она оказалась равной $1215,68 \pm 0,02 \text{ Å}$. Многолинейный спектр водорода оказался доходящим до $\lambda = 885,6 \text{ Å}$. Азот дал при постоянном токе 19 полос между 1054 и 1384,7 Å. При искровом разряде оказался ряд линий между 834,9 и 1326,9 Å. Кислород дает при искровом разряде линейный спектр, доходящий до 507,7 Å.

§ 2. Инфракрасный спектр. В т. II были рассмотрены работы H. Rubens'a и его сотрудников, произведенные до 1914 г. Здесь мы изложим результаты дальнейших исследований того же, слишком рано скончавшегося (1922) ученого. Прежде всего мы скажем о тех методах, которые существуют для выслеживания инфракрасных лучей, а также для непосредственного получения спектра этих лучей. Для $\lambda > 2 \mu$ мы и в настоящее время имеем только термический способ измерения энергии лучей путем концентрации их на термоэлектрических спаях или на микрорадиометре. Спектр можно получить непосредственным его фотографированием на пластинках, сенсibiliризованных дицианином; но этим способом можно пользоваться только до $\lambda = 1 \mu$. Далее можно

воспользоваться свойством инфракрасных (и красных) лучей тушить фосфоресценцию; получив изображение спектра этих лучей на светящейся поверхности фосфоресцирующего слоя, остается только сфотографировать эту поверхность, на которой наличие инфракрасных лучей обозначается темными полосами. Но и этот способ не применим при $\lambda > 2\mu$. А. Н. Теренин (1924) разработал другой способ: фотографическая пластинка, определенным образом обработанная, подвергается слабому освещению электрической лампочкой в 1 — 2 свечей на расстоянии одного метра в течение 10 — 20 секунд, вследствие чего на пластинке образуется вуаль. Инфракрасные лучи уничтожают эту вуаль, так что их спектр ясно выступает. Этим способом А. Теренин мог дойти до $1,13\mu$.

Рассмотрим теперь способ Н. Rubens'a и R. W. Wood'a (они работали совместно) отделения инфракрасных лучей длины волны $\lambda > 70\mu$ от лучей сравнительно малых длин волн. Этот способ кварцевой

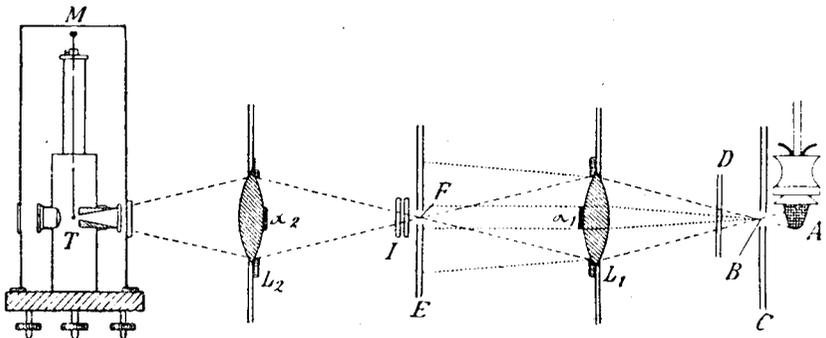


Рис. 42.

линзы основан на том, что кварц весьма сильно поглощает все лучи между $\lambda = 4,5\mu$ и $\lambda = 70\mu$. С таким поглощением связано явление аномальной дисперсии (т. П). Для лучей инфракрасных, для которых $\lambda < 4,5$, и для лучей видимых коэффициент преломления n меняется от 1,43 до 1,55. Диэлектрическая постоянная кварца равна 4,6, а потому n для весьма больших λ должен равняться $\sqrt{4,6} = 2,14$. Действительно, оказывается, как показали Н. Rubens и E. F. Nichols (1897), что $n = 2,19$ при $\lambda = 63\mu$, и что n стремится к 2,14 при дальнейшем возрастании λ . Если пучок инфракрасных лучей всевозможных λ проходит через кварцевую линзу, то все лучи, для которых $4,5\mu < \lambda < 70\mu$ поглощаются и проходят лучи $\lambda < 4,5\mu$ и $\lambda > 70\mu$, при чем вторая группа значительно сильнее преломляется, чем первая. На этом основан способ, который привел Rubens'a и Wood'a к установке, изображенной на рис. 42. Источником служит Ауэровская горелка А, рядом с которой находится круглое отверстие В в двустенном жестяном экране С. На расстоянии 26 см от экрана установлена кварцевая линза L_1 , за которой в том же расстоянии следуют металлический экран Е с круглой диафрагмой F, вторая кварцевая линза L_2 и микро-радиометр М. Стеклопанная, передвижная пластинка D дает доступ лучам больших λ к М. Кварцевые линзы L_1 и L_2 имеют для лучей видимых

фокусное расстояние, равное 27,3 см, т.-е. больше расстояния $CL_1 = L_1E = EL_2 = L_2M = 26$ см. Диаметр линз 7,5 см, их толщина 8 мм. Центральные части обеих линз покрыты круглыми листочками α_1 и α_2 из черной бумаги; их диаметр 25 мм. Расстояние в 26 см отдельных частей установки подобрано так, что, напр., линза L_1 дает в F резкое изображение отверстия B только лучами, для которых n близко к 2,14, т.-е. $\lambda > 70 \mu$. Инфракрасные лучи малой длины волны ($\lambda < 4,5 \mu$), для которых n около 1,5, образуют после выхода из линзы L_1 расходящийся пучок (пунктир на рис. 42), центральная часть которой задерживается черной бумажкой α_1 , а вся остальная часть экраном E . Однако, вследствие рассеяния лучей у поверхности линзы L_1 , некоторая малая часть лучей $\lambda < 4,5 \mu$ все-таки может попасть в отверстие F ; для полного устранения этих лучей служит вторая линза L_2 с черной бумагой в α_2 .

Для измерения длин волн служит интерферометр J типа Fabry и Perot (т. II), состоящий из двух параллельных кварцевых пластинок, между которыми остается слой воздуха, толщину которого можно от нуля постепенно увеличивать; для этого одна пластинка установлена неподвижно, а другая на салазках. Если постепенно раздвигать пластинки, то отклонение в M попеременно уменьшается и увеличивается, откуда и может быть определено λ (т. II). Лучи оказались мало однородными; максимум интенсивности лежал около $\lambda = 100 \mu$.

В 1921 г. Н. Rubens построил три диффракционные решетки для измерения длин волн далеких инфракрасных лучей. Эти решетки состояли из тонких, параллельно друг другу натянутых медных проволок. Толщины проволок d и расстояния g их центров друг от друга были следующие:

	d	g
I	1,004 мм	2,0007 мм
II	0,483 »	0,9991 »
III	0,196 »	0,3997 »

Величина g почти ровно вдвое больше d , т.-е. ширина промежутков близка к толщине проволок. При этом спектры четного порядка исчезают, а нечетного особенно ярки. Этими решетками Rubens исследовал инфракрасный спектр Ауэровской горелки и ртутной дуги, о которой будет сказано ниже. Американские ученые, напр., E. J. Imes, W. F. Colby, E. F. Barker, пользуются эшелетами, т.-е. отражательными решетками, борозды которых имеют определенный профиль в виде неравностороннего треугольника. Этот профиль так подобран, что лучи, отраженные бороздами, дают яркий спектр определенного порядка с одной стороны от середины и притом для заданной спектральной области.

Что касается выделения лучей определенной длины волны λ из потока лучистой энергии, следует сказать, что метод остаточных лучей, открытый Н. Rubens'ом в 1897 г. и рассмотренный в т. II, получил дальнейшее развитие. Напомним, что он заключается в последовательном отражении лучей от ряда (4—5) пластинок одного и того же вещества, пропускающего все лучи, кроме лучей определенной

длины волны, которые это вещество селективно отражает. Приводим таблицку веществ и длин волн λ соответствующих им остаточных лучей.

Вещество.	λ	Вещество.	λ
Гипс	8,68 μ	PbCl ₂	91,0
Кварц	8,5; 9,0; 20,75.	TlCl	91,6
Слюда	9,20; 18,40; 21,25.	AgCN	(93)
CaF ₂	24; 31,6.	KJ	94,1
NH ₄ Cl	51,5	HgCl ₂	(95)
NaCl	52,0	CaCO ₃	98,7
NH ₄ Br	59,3	Hg ₂ Cl ₂	98,8
KCl	63,4	AgBr	112,7
AgCl	81,5	TlBr	117,0
KBr	82,6	TlJ	151,8

Любопытно, что λ растет по мере увеличения атомного веса галоида (Cl — Br — J) при данном металле (K, Tl, Ag), а также при увеличении атомного веса металла (Na — K — Ag — Hg, K — Ag — Tl, K — Tl) при неизменном галоиде (соответственно Cl — Br — J). В скобках поставлены числа средние и менее достоверные.

М. Czerny (1921) значительно усовершенствовал метод получения остаточных лучей. Он принял во внимание, что отражение лучей, не подверженных селективному отражению, происходит согласно формулам Fresnel'я (т. II), и что, следовательно, лучи, поляризованные перпендикулярно к плоскости падения (электрический вектор в этой плоскости) вовсе не отражаются при угле отражения, равном углу полной поляризации. Если поэтому весь поток лучистой энергии сперва поляризовать отражением от сelenового зеркала, которое в инфракрасной части не обнаруживает дисперсии при отражении, то при новом отражении от поверхности кристалла под углом полной поляризации для лучей средней частоты отражаются только одни остаточные лучи, не повинующиеся законам Френеля. Недостатки этого метода М. Czerny устранил остроумным его усовершенствованием, которое мы не излагаем. Добавим, что М. Rusch (1923) воспользовался интерферометром Michelson'a (т. II) для измерения длин волн остаточных лучей известкового шпата (около 6,7 μ); оптическая часть прибора состояла из плавикового шпата.

В 1911 г. Н. Rubens и О. Baeyer открыли новый источник инфракрасных лучей весьма большой длины волны. Таковым источником оказалась ртутная дуговая лампа из кварца: длина дуги около 80 мм при 4 амперах и 100 вольтах. Первые исследования показали, что свет этой лампы дает широкий инфракрасный спектр; максимумы интенсивности находятся около $\lambda = 218 \mu$ и $\lambda = 343 \mu$. Последняя есть наибольшая длина волны, которая до сих пор была измерена; однако, спектр дуговой лампы был прослежен примерно до $\lambda = 400 \mu$. Амальгамовая лампа, содержащая 60% Hg, 20% Bi, 20% Pb и следы Cd и Zn, дала такое же излучение, как лампа с чистой ртутью. В позднейшей работе (1913) Rubens и Baeyer показали, что лучи около $\lambda = 218 \mu$ сильнее поглощаются парами воды, чем лучи около $\lambda = 343 \mu$, но что слабая интенсивность лучей в проме-

жutoчной области не объясняется поглощением этих лучей парами воды, находящимися в воздухе. В 1921 г. Н. Rubens подробно исследовал весь спектр ртутной дуговой лампы, пользуясь теми проволочными диффракционными решетками, которые нами были описаны. Непосредственные наблюдения обнаружили следующие максима и минима:

Maxima: . . .	72,2	149,9	209,9	324,8 μ
Minima: . . .	120,7	174,5	267,1 μ	

Из них первый максимум при $\lambda = 72,2 \mu$ несомненно принадлежит горячим кварцевым стенкам лампы. Источник второго максимума остается под сомнением; третий и четвертый принадлежат парам ртути. Первый минимум распадается на два при 105 и 132 μ ; он возникает благодаря поглощению лучей горячего кварца водяными парами. Возможно, что минимум при 267,1 μ отчасти вызван поглощением водяными парами, так как Eva v. Bahr нашла при 250 μ полосу в спектре поглощения этих паров. Большой интерес представляет вопрос о центрах, испускающих эти крайние инфракрасные лучи. Мы видели (гл. VII), что такие лучи испускаются не атомами, но молекулами. Приходится допустить возможность образования молекул ртути в вольтовой дуге, хотя мы знаем, что пары ртути одноатомны. Но молекулы могут возникнуть при соединении атомов ртути, различно возбужденных, подобно тому как мы должны были допустить существование молекул гелия. Н. Rubens подобным же образом исследовал распределение энергии в инфракрасном спектре горелки Ауэра.

Переходя к некоторым результатам опытных исследований в области инфракрасных лучей, отметим прежде всего, что черная бумага (папка) в значительной степени прозрачна для далеких инфракрасных лучей, испускаемых горелкой Ауэра и ртутной лампой. Это дало Rubens'у возможность при разных исследованиях фильтровать лучи при помощи черной бумаги. В 1915 и 1916 г. Rubens определял коэффициент n преломления инфракрасных лучей большой длины волны для различных твердых, кристаллических и аморфных веществ, а также для ряда жидкостей. Величина n определялась косвенно, путем измерения коэффициента отражения и затем вычисления на основании формул Френеля (т. II). Эти формулы дают, при нормальном падении лучей, для коэффициента r отражения, т.-е. для отношения энергии отраженных к энергии падающих лучей, выражение

$$r = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \dots \dots \dots (3)$$

По теории Максвелла мы имеем (условие см. ниже)

$$n^2 = D, \dots \dots \dots (4)$$

где D диэлектрическая постоянная (т. IV) того вещества, к которому относятся величины n и r . Если выразить отражение в процентах, т.-е. ввести величину $R = 100 r$, то (3) и (4) дают

$$R = 100 \left(\frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \dots \dots \dots (5)$$

Определив из опыта величину R , мы могли бы отсюда вычислить D и сравнить полученное число с непосредственно измеренной диэлектрической постоянной. Формула (4) относится к тому n , которое соответствует весьма большому λ , за которым уже нет полос в спектре поглощения данного вещества. Если D , вычисленное по формуле (5), оказывается меньше найденного из опыта, то это указывает на наличие полос поглощения в области, в которой длина волны больше, чем для лучей, отражение которых было исследовано. Н. Rubens определил R для 35 твердых веществ, в том числе 20 кристаллов и 15 аморфных веществ, пользуясь крайними инфракрасными лучами ртутной дуговой лампы. Далее, он поступал следующим образом. Пусть D диэлектрическая постоянная, найденная из опыта; ей соответствует теоретическое R , которое Rubens обозначает через R_{∞} , так что

$$R_{\infty} = 100 \left(\frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \dots \dots \dots (6)$$

Это R_{∞} он сравнивал с тем R , которое получилось при опытном определении отражения ряда остаточных лучей от $\lambda = 23 \mu$ до $\lambda = 117 \mu$ и лучей $\lambda = 300 \mu$ ртутной лампы. Оказалось, что для твердых веществ R , относящиеся к ртутной лампе, мало отличается от R_{∞} , вычисленного по формуле (6), и что, следовательно, для этих лучей формула (4) приложима. Что же касается исследованных жидкостей, то оказывается, что их можно разделить на две группы. Для первой группы, к которой относятся бензол, ксилол и CS_2 , уже при сравнительно небольших λ инфракрасного спектра получается почти полное согласие с формулой $R = R_{\infty}$, а следовательно и с формулой (4). Для них нельзя ожидать полос поглощения в области еще больших длин волн. Ко второй группе относятся вода, глицерин и спирты; для них даже при $\lambda = 300 \mu$ величина n далеко еще не достигает теоретического значения \sqrt{D} . Так для воды и $\lambda = 300 \mu$ оказалось $R = 15,1$, между тем как формула (6) дает при $D = 81$ величину $R_{\infty} = 64$. Для глицерина $R = 9,4$ и $R_{\infty} = 58$; для этилового спирта $R = 5$ и $R_{\infty} = 45$. Для этих веществ должны существовать полосы поглощения при $\lambda > 300 \mu$, напр., в области лучей Герца, и они отчасти действительно наблюдались.

В 1914 году появилось интересное исследование Н. Rubens'a и К. Schwarzschild'a по вопросу о существовании в солнечном спектре лучей весьма большой длины волны. Нет сомнения, что все лучи от $\lambda = 11 \mu$ до $\lambda = 113 \mu$, если они имеются в солнечном спектре, должны поглощаться водяными парами, находящимися в атмосфере. Оставалось, однако, возможным, что в спектре солнца находятся лучи значительно большей длины волны, и это тем более, что водяные пары не поглощают лучей Герца, для которых $\lambda = 1,75 \text{ см}$, как показал F. Eckert (1913). Н. Rubens и К. Schwarzschild воспользовались методом кварцевой линзы при установке, показанной на рис. 42. Если допустить, что солнечный спектр мало отличается от спектра черного тела (т. II), то лучи, для которых λ между 400μ и 600μ должны были бы дать заметное отклонение микрорадиометра. Таковое и наблюдалось, но оно происходило от лучей более короткого λ , так как оно исчезало, когда на пути лучей был

поставлен листочек черной бумаги. Таким образом, оказалось, что в солнечном спектре нет лучей длины волн от 400 до 600 μ . Мало вероятно, чтобы спектр солнца в этой области заметно отличался от спектра черного тела; поэтому приходится допустить, что эти лучи в значительной степени поглощаются водяными парами. Возможно, впрочем, что и другие газы, находящиеся в атмосфере, напр. CO_2 , поглощают эти крайние, еще не исследованные инфракрасные лучи.

§ 3. Переход от инфракрасных лучей к электрическим. В гл. VI, § 9, мы познакомились с теми работами, которые дали возможность установить переход между ультрафиолетовыми и рентгеновыми лучами, и тем заполнить одну из двух «неисследованных», как приходилось говорить, областей спектра лучистой энергии. Оставалась вторая область между лучами инфракрасными и лучами Герца, через которую надо построить соединительный мост. Со стороны инфракрасных лучей наука проникла, как мы только-что видели, до $\lambda = 343 \mu = 0,343 \text{ мм}$. Со стороны электрических лучей первый П. Н. Лебедев (1895) проник до $\lambda = 6 \text{ мм}$; его работа описана в т. V. Затем А. Лапра (1896) получил лучи с длиной волны $\lambda = 4 \text{ мм}$, которые оставались наименьшими, точно измеренными до 1910 г., когда О. в. Ваеуегу, повидимому, удалось получить лучи, для которых $\lambda = 2 \text{ мм}$. Об этой работе упоминает Rubens (Berl. Ber. 1917, p. 62), но она нигде не была напечатана. Все эти исследования были произведены при помощи вибраторов Герца весьма малых размеров. Достижение еще меньших длин волн, которые можно было бы точно измерить, представляло огромные затруднения. Приходится пользоваться вибраторами, размеры которых порядка одного миллиметра и меньше. Но такие вибраторы дают лучи весьма малой интенсивности, так что выслеживание и измерение длин волн представляет большие затруднения. Далее, оказывается, что при столь малых размерах вибраторов длины волн, которые они испускают при искровом разряде, уменьшаются медленнее, чем размеры вибраторов, как вытекает из таблицы, данной В. К. Аркадьевым (1919), и подтвердилось на опытах E. F. Nichols'a и J. D. Teag'a (см. ниже). Наконец, вибраторы столь малых размеров подвергаются весьма быстрой порче под влиянием искрового разряда; они окисляются и распыляются, так что о сколько-нибудь продолжительном постоянстве их действия не может быть и речи.

Заметим, что основные колебания, которые происходят при электрическом разряде вибратора и вызывают луч определенной длины λ , сопровождаются более быстрыми колебаниями, которые представляют «обертоны» основных колебаний. Им соответствуют лучи, длины волн которых могут быть много раз меньше основного λ . Однако, эти лучи возникают весьма неправильно, и они не могут быть воспроизведены по желанию, что, конечно, необходимо для точного измерения их длин волн и, что самое главное, для исследования их свойств. Возможно, что они иногда и самостоятельно возникают при электрических колебаниях в мельчайших частичках, отрываемых от вибратора при разряде. Такие высшие колебания или обертоны наблюдал W. Möbius (1920), когда он исследовал дисперсию в воде и в этиловом спирте лучей длины волн от 7 до 35 μ . Он наблюдал

для различных основных колебаний целый ряд добавочных, длины волн которых имели различные значения от $\lambda = 5,0$ м.м до $\lambda = 0,1$ м.м $= 100 \mu$; последние соответствуют уже инфракрасным лучам Rubens'a, который, как мы видели, дошел до $\lambda = 343 \mu$. Однако, выделить и отдельно исследовать эти лучи не удалось. Möbius предлагает воспользоваться таким вибратором, лучи которого поглощаются водой, между тем как лучи, соответствующие обертонам, ею пропускаются.

В 1923 г. появилась интересная работа E. F. Nichols'a и J. D. Teag'a, которым удалось точно измерить длину волны $\lambda = 1,8$ м.м, а также обертон, для которого $\lambda = 0,8$ м.м. Они построили вибратор из вольфрамовых проволок толщины 0,5 до 0,2 м.м и длины 5 м.м до 0,2 м.м, впаянных в стекло. Для усиления энергии они продували струю керосина через искровой промежуток. Когда длина l проволок вибратора уменьшалась от 10 до 0,4 м.м, то отношение длины волны λ к l увеличивается от 2,7 до 4,8; этим подтверждается то, что выше было сказано о затруднениях, которые встречает попытка получения очень малых λ путем уменьшения размеров вибратора. Радиометрическая система, обнаруживающая лучи, подвешенная на кварцевой нити, весила всего 0,5 до 1 мг! Вогнутые зеркала и параффиновые линзы служили для концентрации лучей. Длины волн измерялись по интерференциальному способу L. Boltzmann'a (1890). Этот способ заключается в применении двух плоских металлических пластинок, установленных на подобие зеркал Fresnel'я (т. II). Одна пластинка установлена неподвижно; другая перемещается параллельно самой себе, что и дает возможность измерить длину волны лучей, действие которых на микрорадиометр волнообразно меняется при перемещении подвижного зеркала. Для увеличения однородности лучей было построено ступенчатое зеркало (эшелон), при чем высота ступеней равнялась $\frac{1}{2} \lambda$. Два таких зеркала, определенным образом расположенных, дают почти монохроматические лучи.

М. А. Левитская напечатала в 1924 г. предварительное сообщение о работе, произведенной ею в бытность ее в Ташкенте. К сожалению, обстоятельства помешали ей продолжить эту интересную работу. Источником излучения служила сеть дробинки, диаметр которых равнялся 0,8 — 0,85 м.м. Эти дробинки приклеивались канадским бальзамом к поверхности стеклянной пластинки, на которой, при помощи алмаза, была нанесена прямоугольная сеть; в узлах этой сети распределялись дробинки, при чем расстояние центров ближайших друг другу дробинки равнялось 2 м.м. Между каждыми двумя дробинками горизонтальных рядов приклеивалась еще проволочка толщины 0,3 и длины 0,5 м.м. Каждый ряд содержал 25 дробинки и таких рядов было 15. Две латунные полосы служили для привода разрядного тока от индукционной спирали, дающей искру в 20 см; в цепи шесть лейденских банок и трансформатор Тесла. Разряд, проходя вдоль рядов дробинки и проволок, вызывал в них электрические колебания. Длины волн получаемых при этом лучей, основного и добавочных (обертоны), вычисляются по формулам J. J. Thomson'a:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}}; \lambda_1 = \frac{2\pi a}{1,8} = 0,48\lambda_0; \lambda_2 = \frac{2\pi a}{2,76} = 0,31\lambda_0; \lambda_3 = \frac{2\pi a}{3,98} = 0,217\lambda_0 \text{ и т. д.}$$

Здесь a радиус шариков, λ_0 — длина волны основного луча, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — длины волн добавочных лучей. Для дробинки получается:

$$\lambda_0 = 2,9 \text{ мм}; \lambda_1 = 1,49 \text{ мм}; \lambda_2 = 0,89 \text{ мм}; \lambda_3 = 0,62 \text{ мм}.$$

Длины волн лучей, полученных от проволок, должны были быть меньше, чем 2 мм — 0,9 мм — 0,6 мм — 0,41 мм. Энергия E всех добавочных лучей, вместе взятых, составляла 0,66 энергии E_0 луча основного; энергия E измерялась ее тепловым действием. Резонатором служила медь, распыленная в парафине, при чем размер частиц был такой, что они должны были поглощать добавочные лучи и тем вызвать нагревание парафина. Температура последнего измерялась весьма чувствительным термоэлементом Ви-Те. Предварительные опыты, дальнейшие подробности которых мы опускаем, сделали наличие лучей длины волны от 1 мм до 0,1 мм весьма вероятным.

А. А. Глаголева-Аркадьева напечатала в 1924 г. весьма интересную работу, впервые доложенную на III Съезде Российской Ассоциации физиков в Нижнем - Новгороде, в сентябре 1922 г. Основная идея ее метода, принадлежащая В. К. Аркадьеву, вытекает из того соображения, что для усиления энергии лучей, испускаемых вибраторами малых размеров, необходимо брать не один, но весьма большое число таковых, а для устранения их сгорания и распыления следует непрерывно сменять эти вибраторы. Для этой цели служил «массовый вибратор», изображенный на рис. 43.

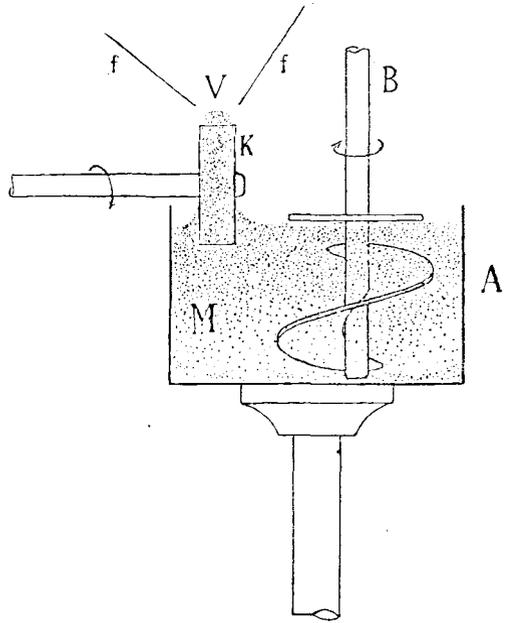


Рис. 43.

В стеклянный сосуд A помещена однородная смесь металлических опилок и машинного масла, образующих «кашицеобразную», вязкую массу, которая постоянно перемешивалась мешалкою B . В эту массу погружалась небольшая часть карболитового колесика K , вращающегося при помощи мотора. Колесиком захватывалась вибрационная масса, так что на нем появлялась как бы шина, верхняя часть V которой непрерывно сменялась при вращении колесика. Две проволоки f и f подводили к этой шине высокое напряжение от индуктора, при чем разряды происходили через вибрационную массу V . Благодаря разрядам происходят в опилках электрические колебания, период которых зависит, главным образом, от размера металлических зернышек. Опилки брались латунные или алюминиевые; наилучшие результаты дали опилки, величина которых колебалась от 0,5 до 0,14 мм со значительной примесью мелких до 0,04 мм.

Для выслеживания и измерения относительной энергии лучей служили различные термоэлементы, соединенные с чувствительным гальванометром. Длины волн измерялись зеркальным интерферометром *L. Boltzmann'a* (см. выше). Общее расположение приборов показано на рис. 44. P_1 и P_2 металлические зеркала, поверхности которых параболоиды вращения. S_1 и S_2 плоские зеркала интерферометра; S_1 неподвижное зеркало, а S_2 прикреплено к суппорту *A* токарного станка и может перемещаться посредством микрометричного винта *B*, имеющего деления для отсчетов до 0,25 мм. Источник излучения *V* помещается в фокусе F_1 параболического зеркала P_1 . Стеклопипный сосуд, содержащий вибрационную массу, имеет высоту 4,8 см и диаметр горизонтального круглого сечения 7,7 см. Диаметр колесика *K* (рис. 43) 3,2 см, толщина его 9,5 мм. В фокусе F_2 второго зеркала помещается термоэлемент *T*, который соединен с гальванометром и легкой магнитной системой; чувствительность гальванометра $3 \cdot 10^{-9}$ амп. на 1 мм деления шкалы при периоде в 4,5 сек. В *H* находится подвижная металлическая ширма, которая закрывает термоэлемент от действия лучей при определении нулевого положения гальванометра и поднимается вверх при измерении энергии испускания.

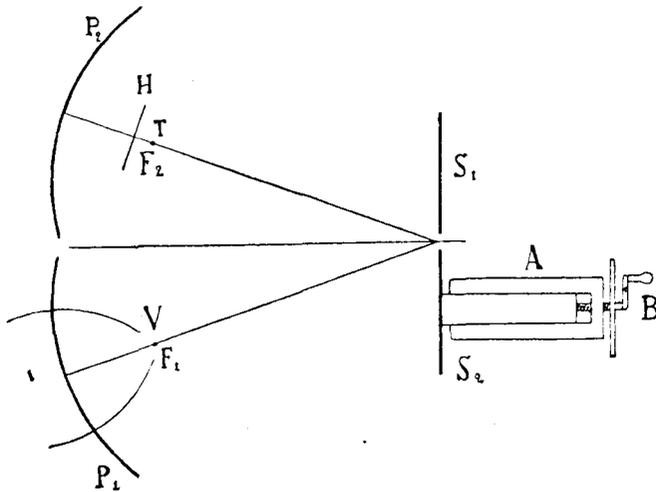


Рис. 44.

Наблюдения заключались в том, что зеркало S_2 последовательно перемещалось параллельно самому себе, и отмечались соответствующие отклонения гальванометра, измерявшие сумму энергий всех падавших на него лучей. Эти лучи имели при каждом наблюдении весьма различные длины волн, так как в вибраторе находились металлические частицы разнообразной величины, и каждая частица испускала, кроме главного луча, еще ряд добавочных обертонов. При графическом изображении результатов наблюдений откладывались на оси абсцисс величины перемещений зеркала S_2 , а по оси ординат отклонения гальванометра. При этом получались линии того типа, который вообще выражает результат сложения ряда различных гармонических колебаний с неодинаковыми периодами и амплитудами (энергиями). Чем меньше отдельные перемещения зеркала S_2 , тем более мелкие детали (колебания) выступают на этих кривых. Для определения составных частей сложного колебания был произведен гармонический анализ при помощи таблиц *L. Zirreger'a*, при чем были найдены до 11 таких составных частей. В одном частном случае, когда лучи с большими длинами волн были устранены, оказался ряд 11 лучей от $\lambda = 900 \mu$ до $\lambda = 81,8 \mu$, при чем наибольшей энергией обладали лучи $\lambda = 150 \mu$. Вообще массовый вибратор

испускает лучи от $\lambda = 50$ м.м до $\lambda = 81,8$ м. Были измерены прозрачности некоторых веществ для лучей, испускаемых массовым вибратором. Оказалось, что бумага и сухое полотно пропускают 100% этого излучения, прорезиненное полотно 60%, влажное полотно 24%, стекло толщиной в 2 м.м 75%, эбонит в 3 м.м 60% и дерево в 2 см 20%.

Можно надеяться, что дальнейшее усовершенствование массового вибратора даст возможность решить главную задачу, а именно выделение монохроматических лучей и исследование их свойств.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 1.

- T. Lyman.* Astrophys. Journ. 43, p. 89, 1916; Proc. Nat. Ac. of Sc. 1, p. 368, 1915; Nature 95, p. 343, 1915.
O. W. Richardson и *C. B. Bazzoni.* Phil. Mag. (6) 34 p. 285, 1917.
R. A. Millikan. Astrophys. Journ. 52, p. 47, 286, 1920; Phys. Rev. (2) 12, p. 168, 1918; Science 19, p. 138, 1919; Proc. Nat. Ac. of Sc. 7, p. 289, 1921.
R. A. Millikan, J. S. Bowen и *Sawyer.* Astrophys. Journ. 53, p. 150, 1921.
R. A. Millikan и *J. L. Bowen.* Phys. Rev. (2) 23, p. 1, 1924.
J. Mc. Lennan и *R. Lang.* Proc. R. Soc. 95, p. 258, 1919.
J. Mc. Lennan, D. Ainslie и *D. Fuller.* Proc. R. Soc. 95, p. 316, 1919.
J. J. Hopfield. Phys. Rev. (2) 20, p. 273, 1922.
L. и *E. Bloch.* C. R. 170, p. 226, 320, 1920; 171, p. 709, 909, 1920; 172, p. 803, 851, 962, 1921.

К § 2.

- A. H. Теренин.* Ztschr. f. Phys. 23, p. 204, 1924.
H. Rubens и *R. W. Wood.* Berl. Akad. Ber., 1910, p. 1122; Phil. Mag. (6) 21, p. 249, 1911.
H. Rubens и *E. F. Nichols.* Wied. Ann. 60, p. 418, 1897.
H. Rubens. Berl. Acad. Ber. 1921, p. 8.
H. Rubens и *H. v. Wartenberg.* Berl. Acad. Ber. 1914, p. 169.
M. Czerny. Diss. Berlin, 1921; Ztschr. f. Phys. 16, p. 321, 1923.
M. Rusch. Diss. Breslau, 1923; Annal. d. Phys. (4) 70, p. 373, 1923.
H. Rubens и *O. v. Baeyer.* Berl. Acad. Ber. 1911, p. 339, 666; 1913, p. 802; Phil. Mag. (6) 21, p. 689, 1911.
H. Rubens. Berl. Acad. Ber. 1915, p. 4; 1916, p. 1280; 1717, p. 47.
H. Rubens и *K. Schwarzschild.* Berl. Acad. Ber. 1914, p. 702.
F. Eckert. Diss. Berlin, 1913.

К § 3.

- A. Lampra.* Wien. Akad. Ber. 104, p. 1179, 1895; 105, p. 587, 1049 (см. p. 1054), 1896.
O. v. Baeyer. Vortrag in d. D. Phys. Ges. 18 марта 1910 г.
W. Möbius. Annal. d. Phys. (4) 62, p. 293, 1920.
E. F. Nichols и *J. D. Tear.* Phys. Rev. (2) 20, p. 88, 1922; 21, p. 587, 1923.
J. D. Tear. Phys. Rev. (2) 21, p. 611, 1923.
M. A. Левицкая. Phys. Ztschr. 25, p. 107, 1924.
A. A. Глаголева-Аркадьева. Ztschr. f. Phys. 24, p. 153, 1924; Труды Госуд. Эксперим. Электротехнич. Института, вып. 2, Москва, 1924; Труды III Съезда Росс. Ассоциации физиков в Нижнем-Новгороде, стр. 39, 1923 г.
B. К. Аркадьев. Annal. d. Phys. (4) 58, p. 105, 1619 (см. p. 115).
L. Boltzmann. Wied. Ann. 40, p. 399, 1890.
L. Zipperer. Tafeln zur harmonischen Analyse, Berlin, 1922.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Возбуждение и ионизация газов ударами электронов.

§ 1. Введение. В т. V глава X была посвящена вопросу об ионизации газов; с этим явлением мы затем неоднократно встречались, и нам известно, в чем оно, по существу, заключается. В т. V мы познакомились с так назыв. током насыщения и рассмотрели ряд вопросов: воссоединение (рекомбинация) ионов, диффузия и подвижность ионов. По вопросу об ионизации газов столкновениями, а именно, и прежде всего, ударами свободных электронов, могло быть сказано лишь то, что было известно к 1913 году, т.е. до появления первых работ J. Franck'a и G. Hertz'a, давших всему вопросу новое направление и положивших начало поразительно широкому его развитию. В том же 1913 году появилось новое учение Bohr'a о строении атома, и быстро обнаружилось его влияние на теорию тех явлений, которые возникают, когда атом или молекула подвергаются удару со стороны движущейся частицы. Мы увидим, что таковой частицей может быть и не только электрон; однако, мы в заглавии упомянули только об электронах, так как удар с их стороны представляет наиболее интересное и многосторонне изученное явление. Мы упомянем также о случаях ионизации при столкновении атомов или молекул не с электронами, но мы посвятим им сравнительно весьма немного места.

Мы, понятно, сразу становимся на точку зрения теории Бора. Неоднократно нам приходилось говорить о том, что под влиянием внешнего воздействия может произойти переброска одного из внешних, валентных электронов от его нормальной орбиты на одну из «выше» лежащих, возможных орбит, при чем запас энергии атома увеличивается. Обратный переход электрона на его нормальную орбиту, или на одну из орбит промежуточных, сопровождается возникновением лучистой энергии согласно хорошо известному нам постулату Бора. Внешнее воздействие может происходить со стороны потока лучистой энергии (фотоэлектрические явления) или со стороны движущихся электронов. Более подробное рассмотрение новых экспериментальных и теоретических работ, относящихся к первому случаю, должно составить предмет особой главы. Со вторым случаем мы встретились в гл. VI, о лучах Рентгена, которые представляют явление вторичное, между тем как первичным оказывается выбрасывание электрона из атома антикатада под влиянием ударов электронов катодного луча, т.е. также особого рода

ионизация атома, один из внутренних слоев которого лишается электрона. Там мы имели дело с телами твердыми (антикатод), атомы которого подвергались воздействию весьма быстро летящих электронов. Теперь мы обращаемся к случаю, когда сравнительно медленно движущиеся электроны ударяют в атомы или молекулы веществ газообразных.

Скорость движущихся свободных электронов мы, как и прежде, будем выражать в вольтах (см. гл. VI, § 1). Удар может быть упругим или неупругим. Упругим мы назовем такой удар, который происходит по законам простого, чисто механического удара между упругими телами. При таком ударе атом не подвергается никаким внутренним изменениям; электрон меняет направление своего движения. Его скорость меняется весьма мало в зависимости от отношения его массы к массе атома. Если первую можно пренебречь сравнительно со второю, то можно величину скорости электрона считать не меняющеюся при ударе. Удар называется неупругим, когда электрон теряет заметную часть своей скорости, и в результате удара получается изменение состояния атома или молекулы. Для атома изменение, рассматриваемое в этой главе, заключается, прежде всего, в поднятии валентного электрона от его нормальной орбиты и одной из выше лежащих, возможных орбит, или, в крайнем случае, в выбрасывании этого электрона за пределы атома. Рассмотрим различные случаи скорости электронов, в вольтах V . Если V величина малая, то при определенных условиях (см. ниже) может получиться упругий удар. Когда V достигает некоторого определенного значения V_r , то энергия электрона достаточна, чтобы поднять один из валентных электронов от его нормальной орбиты до ближайшей к нему, возможной орбиты; атом переходит в возбужденное состояние. Величина V_r вообще называется резонансным потенциалом. В этом случае движущийся электрон теряет всю свою кинетическую энергию. Для приподнятого электрона существует только один возможный, обратный путь, а именно переход на нормальную орбиту. Поэтому может возникнуть только один определенный луч, для которого число колебаний ν_r определяется формулой

$$eV_r = h\nu_r, \dots \dots \dots (1)$$

где e заряд электрона, h постоянная Планка. Этот луч, или соответствующую ему спектральную линию, также принято называть резонансным. Когда $V > V_r$, то, вообще говоря, часть энергии электрона расходуется на поднятие валентного электрона в атоме. Остальную часть энергии ударяющий электрон сохраняет; он продолжает двигаться, хотя и с уменьшенной скоростью. И в этом случае атом, под влиянием удара, переходит в возбужденное состояние. Отметим одну глубокую разницу, которая существует между двумя случаями возбуждения атома: лучистой энергией и электронным ударом. В первом случае энергия прибывающей кванты должна с точностью равняться работе подъема электрона. Она не только не может быть меньше, но и не может быть больше; кванта энергии не может отчасти расходоваться так, чтобы оставалась некоторая ее часть. Энергия же налетающего электрона может быть отчасти израсходована, при чем электрон сохраняет часть своей кинетической энергии.

При дальнейшем возрастании скорости V электрона, она достигает некоторой величины V_i , при которой, в результате удара, один из валентных электронов выбрасывается за пределы атома, т.-е. происходит ионизация атома. Величина V_i называется ионизационным потенциалом, и вот она-то и представляет главный предмет этой главы. Когда $V = V_i$, то вся энергия электрона тратится на ионизацию атома. Когда $V > V_i$, то дело усложняется тем, что часть энергии падающего электрона может быть передана валентному электрону, который в этом случае покидает пределы атома, обладая некоторой кинетической энергией. Этим уменьшается остаток энергии налетевшего электрона. Отметим, что упругий удар происходит только при встрече электрона с одноатомным газом, т.-е. с благородными газами и с парами металлов. Это находится в связи с тем, что названные вещества не обладают атомо-электронным сродством (гл. V, § 5 II). Вполне упругий удар не встречается в дву- и многоатомных газах; к этому вопросу мы еще возвратимся.

Между V_r и V_i , которые характерны для данного газа, встречается еще ряд других значений скорости V , также зависящих от рода газа, для которых происходит поднятие валентного электрона от его нормальной орбиты на вторую, третью и т. д. из возможных орбит. Каждое из этих возбуждений атома может сопровождаться излучением, когда поднятый электрон, непосредственно или с промежуточными остановками, возвращается к своей нормальной орбите. Потенциалы V_r , V_i , а также все упомянутые промежуточные мы назовем критическими потенциалами. Когда мы станем еще увеличивать скорость V , которая больше V_i , то могут появиться новые резонансный и ионизационный потенциалы, а именно, когда атом содержит более одного валентного электрона в наружном слое атома. Мы получаем атом, дважды ионизированный. То же самое может повториться и в третий раз и т. д. Тут ясно выступает связь между явлениями, сопровождающими удар электрона об атом и химическими свойствами этого атома, т.-е. положением элемента в таблице Менделеева. При еще дальнейшем увеличении скорости V электронов появляются лучи Рентгена, при чем мы вновь имеем дело с простой ионизацией, т.-е. с потерей только одного электрона, вырванного, однако, как мы видели, не от наружного, но от одного из внутренних слоев атома.

В гл. VI, § 6, мы вывели формулу

$$V \text{ (вольт)}. \lambda(\text{Å}) = 12340,$$

откуда

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12340}{V \text{ (вольт)}} \dots \dots \dots (2)$$

Здесь V выраженная в вольтах скорость электрона или, что то же самое, напряжение, действующее на электрон; λ выраженная в онгстремах длина волны той кванты излучения, которая получается, когда вся энергия ударяющего электрона тратится на поднятие одного из электронов атома, который непосредственно возвращается на свою нормальную орбиту. Ясно, что формула (2), которая была выведена для случая возникновения

рентгеновых лучей, приложима и к рассматриваемому случаю удара электронов в частицы газа. В частном случае (1) дает

$$\lambda_r (\text{Å}) = \frac{12340}{V_r (\text{ВОЛЬТ})} \dots \dots \dots (2, a)$$

где V_r резонансный потенциал, а λ_r длина волны резонансной линии.

Легко понять, что всестороннее изучение тех явлений, которые происходят при ударе электрона об атом или молекулу газообразного вещества, должно иметь огромное значение для ознакомления со структурой атомов и молекул. Ведь энергия электрона в момент удара, с точностью известна и может быть по произволу регулирована в самых широких пределах; она просто равна eV , где e заряд электрона и V та разность потенциалов, которую мы заставляем его пройти от момента его выделения до удара, при чем его начальной скоростью можно пренебречь. В гл. VI, § 6, мы рассмотрели способы определения уровней энергии, находящихся в электронных слоях атомов. Определение критических потенциалов (V_r , V_i и промежуточных) должно пролить свет на величины энергии, соответствующие различным возможным орбитам валентных электронов, а косвенно также на структуру атома. Особенно важно то, что опытное определение работы, потребной для того или другого передвижения электрона в атоме, может решить вопрос о допустимости какой-либо предложенной модели атома или молекулы, так как это дает возможность сравнить данные опыта с результатами вычислений, всегда возможных при заданной модели. Вопрос об электронном ударе имеет, далее, большое значение в теории весьма сложного явления прохождения электричества через газы, в особенности разреженные. Наконец, тот же вопрос играет не малую роль в учении о разряде электричества, напр., в виде искры или в виде вольтовой дуги. Тут выступают вопросы, важные для электротехники, как это видно, напр., из книги W. O. Schumann'a, «Elektrische Durchbruchfeldstärke in Gasen», Berlin, 1923, 246 страниц, или из обширного исследования E. Dubois в «Annales de physique» (9) 20, стр. 113, 1923, а также из статьи «Die Jonisation der Gase» J. S. Townsend'a в «Handbuch der Radiologie», изданном E. Mag x'ом, том I, стр. 1 — 398, в которой гл. X посвящена электрическому разряду (стр. 296 — 349).

В учении о лучах Рентгена мы встречались со скоростями электронов, которые выражались киловольтами. В этой главе мы будем иметь дело исключительно только с электронами, сравнительно весьма медленно движущимися, примерно в пределах от 2 до 20 вольт. Источником берется обычно накаленная проволока, испускающая электроны, начальную скорость которых можно принять равную нулю.

Мы дали схему тех явлений, которые должны последовательно наступать, если постепенно увеличивать скорость V электронов, ударяющихся в атом или молекулу данного газообразного вещества. Однако, эта схема имеет более или менее идеальный характер, и в весьма большом числе случаев дело усложняется разного рода побочными явлениями, на которые весьма тщательно должно быть обращено внимание, чтобы учесть ту роль, которую они могут играть при той или другой постановке эксперимента.

Таких побочных явлений можно указать семь; мы их, прежде всего, и рассмотрим.

1. К электронам, движущимся внутри газа, хотя бы и значительно разреженного, легко пристают атомы или молекулы этого газа, при чем образуются отрицательные ионы, обладающие, сравнительно с электронами, огромною массой, но весьма небольшою скоростью. Ясно, что их присутствие должно быть учтено при производстве опытного исследования.

2. При ударе получается, кроме электронов, вырванных от атомов или молекул, положительные ионы, т.е. ионизированные атомы или молекулы. Их движение также ускоряется электрическим полем, и они могут ударять в атомы или молекулы газа. Оказывается, что их действие гораздо слабее действия свободных электронов и проявляется лишь при значительно больших значениях V . Однако, на возможность такого действия иногда приходится обращать внимание.

3. Следует иметь в виду, что электроны могут встречать на своем пути не только нейтральные частицы газа, но и такие, которые уже подверглись возбуждению или ионизации. Ясно, что влияние удара будет совершенно другое, чем в случае частиц нейтральных.

4. Когда электроны встречаются поверхность твердого тела, то может происходить явление адсорпции, т.е. приставание электронов к этой поверхности. Оно может иметь заметное влияние на ход изучаемого явления.

5. Весьма большую роль могут играть посторонние газы, примешанные к тому, который подвергается исследованию. Это относится особенно к тому случаю, когда примешанный газ обладает меньшим ионизационным потенциалом, чем газ испытуемый. Примесь подвергается ионизации при V , которое меньше искомого V_i или даже V_r ; появляются новые электроны и все явление усложняется.

6. Как возбуждение, так и ионизация газа могут, как мы видели, сопровождаться лучеспусканием. Если при этом возникают лучи ультрафиолетовые, то они, с своей стороны, могут вызывать возбуждение или ионизацию частиц газа, а также производить фотоэлектрический эффект на стенках сосуда и на поверхностях составных частей той установки, которая, находясь внутри сосуда, служит для целей производимого исследования.

7. Когда мы имеем дело с дву- или многоатомным газом, то следует иметь в виду, что при ударе электрона его энергия может тратиться не только на возбуждение или ионизацию молекулы, но и на возникновение других в ней изменений, требующих производства работы. Сюда относится, прежде всего, работа диссоциации молекулы, когда, в окончательном результате удара электрона, мы имеем дело с возбужденными или ионизированными атомами, входившими в состав молекулы. Кроме того, часть энергии ударяющего атома может быть затрачена на увеличение интрамолекулярных движений, т.е. колебательных движений атомов друг относительно друга. Вот почему удар электрона в молекулу не бывает вполне упругим, но всегда часть его энергии тратится, хотя возбуждения или ионизации и не происходит.

§ 2. Исследования J. Franck'a и G. Hertz'a. Рассматривая работы, произведенные до 1914 г., следует иметь в виду, что в то время еще не существовало учения Бора о строении атома, и что поэтому не могло возникнуть понятие о возбуждении атома. Речь шла только об ионизации атома. Schuster первый еще в 1884 г. упоминает о возможности ионизации газа ударом. Затем J. J. Thomson (1900), J. S. Townsend (1901), P. Lenard (1902) и J. Stark (1902) положили основы учения об ионизации ударом. Термин ионизационный потенциал ввели J. J. Thomson (1901) и P. Lenard (1903). P. Lenard первый показал в 1903 г., что ионизация не заключается в разделении атомов молекулы на две группы, представляющие два разноименных иона, как сперва полагали, но в отщеплении свободного электрона от атома; этот электрон играет роль отрицательного иона. Lenard измерил ионизационный потенциал и нашел, что для исследованных им газов ионизация начинается около $V = 11$ вольт. Далее, он нашел, что число ионизаций на данном пути растет вместе с V , достигает максимум около $V = 190$ вольт и затем, сперва весьма быстро, а потом медленно уменьшается. O. v. Baeyer (1908) и H. Dember (1909) нашли $V = 10$ и $V = 8,5$ вольт.

Мы не останавливаемся на теоретических соображениях, которые были высказаны до 1914 г. Впрочем, основы теории J. S. Townsend'a уже были изложены в т. V; добавим, что в 1920 и 1921 г. появились две новые работы J. S. Townsend'a (и V. A. Baily), относящиеся к тем же величинам α и β , которые играют главную роль в теории названного ученого. С величиной α мы познакомились в т. V; она определяет то число ионизаций, которые совершаются одним движущимся электроном на протяжении одного сантиметра; то же самое обозначает величина β для положительных ионов, также вызывающих ионизацию при столкновениях. Не останавливаемся также на методах опытного изучения удара электронов, которыми пользовались вышеупомянутые ученые: с некоторыми видоизменениями этих методов мы еще встретимся. Отметим только, что J. Stark первый (1908), еще до появления теории Бора, воспользовался учением о квантах для объяснения явлений ионизации ударом. Он предположил, что электрон, входящий в состав атома, обладает определенной частотой колебаний ν , и что $h\nu$, где h постоянная Планка, есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы этот электрон вырвать из атома. Это в то же время наименьшая энергия, которую колеблющийся электрон может воспринять. Если для ν подставить те значения, которые для рассматриваемых газов дает теория дисперсии, то получается недурное согласие с результатами измерения ионизационных потенциалов.

Обращаемся к первым работам J. Franck'a и G. Hertz'a, опубликованным в 1913 г. Мы изложим все работы этих ученых так, как они были ими опубликованы. Необходимо иметь в виду, что данная ими интерпретация результатов опытов оказалась, как мы увидим, неправильной. Это относится, главным образом, к тем критическим потенциалам, которые они считали за потенциалы ионизационные V_i , между тем как это, в действительности, были потенциалы резонансные или иные критические. Метод, которым пользовались Franck

и Hertz, представляет видоизменение метода Lenard'a; его легко понять при помощи схематического рис. 45. Внутри стеклянного, замкнутого со всех сторон сосуда, который наполняется испытуемым газом, протянута платиновая проволока P . Она окружена платиновой, цилиндрической сеткой D и цилиндром F из листовой платины, который соединен с чувствительным электрометром. Проволока P накаливается и, кроме того, приводится к потенциалу $+10$ вольт (сравнительно с землей); сетка D находится при потен-

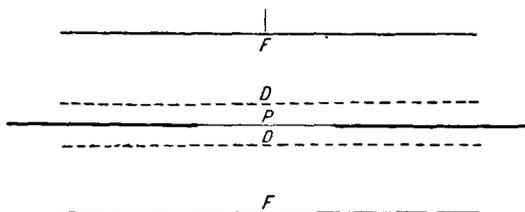


Рис. 45.

циале $10 + V$ вольт, который можно менять по произволу. Электроны, испускаемые накаленной проволокой P , проходят между P и D ускоряющую разность потенциалов V , которая и служит мерою скорости электронов в момент их прохождения через сетку. Перейдя в пространство между D и F , электроны попадают в замедляющее поле, и так как падение потенциала в нем равно $10 + V$ вольт, то электроны, не дойдя до F , идут обратно к сетке D . Но если они смогли между D и F произвести ионизацию частиц газа, то возникшие положительные ионы устремятся к цилиндру F , так что начнется заряджение электрометра. При малом V электрометр остается в покое.

Если постепенно увеличивать V , то при некотором $V = V_i$ начинается заряджение электрометра, которое, при дальнейшем увеличении V , весьма быстро возрастает, так как число ионов, доходящих до F , увеличивается. На значение примесей к испытуемому газу уже было указано в § 1. Особенно при исследовании благородных газов, для которых ионизационный потенциал V_i очень велик, примесь легко понижаемого газа может привести к неверным результатам. В своей первой работе Franck и Hertz нашли следующие значения критических потенциалов, которые они считали за ионизационные потенциалы V_i :

	He	Ne	Ar	H ₂	O ₂	N ₂
$V_i =$	20,5	16	12	11	9	7,5 вольт

Во второй работе эти ученые определили среднюю длину пути λ электронов при различных их скоростях V . Прибор, которым они пользо-

вались, изображен на рис. 46. Электроны, испускаемые накаленной проволокой, ускоряются в пространстве A и затем через сетку вступают сверху в пространство B , в котором нет силового поля. Затем они через вторую сетку проходят в пространство C , в котором на них действует замедляющее поле. Те электроны, которые могут пройти C , попадают на нижнюю пластинку, разделенную на несколько колец и соединенную (см. рис. 46) проволоками с электрометром. Вся верхняя часть подвешена и может подниматься,

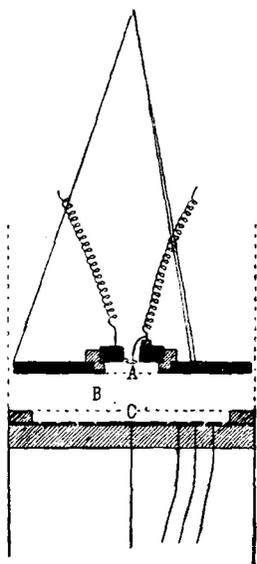


Рис. 46.

так что длина, в вертикальном направлении, пространства B может быть изменена в широких пределах. Если ускоряющее поле в A и замедляющее в C приблизительно равны, то на нижнюю пластинку могут попасть только те электроны, которые прошли пространство B без заметного изменения направления и скорости движения. Прибор наполнялся весьма разреженным газом. Соединяя отдельные кольца нижней пластинки с электрометром, можно было показать, что пучок электронов претерпевает в B некоторое рассеяние. Авторы проверяли формулу кинетической теории газов

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \dots \dots \dots (3)$$

где n_0 число электронов, выходящих из A , n число их, пробежавших расстояние x без столкновений; тогда λ средняя длина пути электронов между двумя столкновениями с частицами газа. Измерения заключались в том, что устанавливались различные начальные скорости V электронов (между 2 и 10 вольт) и различные давления P газа и затем, при неизменных V и p , определялось n при постепенно изменяющихся значениях длины пути x в B . Формула (3) оказалась вполне применимой, так что могла быть вычислена величина λ . Варьируя различным образом условия опытов, Франк и Герц пришли к выводу, что нельзя допустить, как предполагал *Townsend*, что все удары вполне неупруги, но что возможны случаи, когда удар сопровождается лишь малою потерей энергии электрона, направление движения которого меняется, так что происходит как бы отражение электрона от атома или от молекулы газа. Отступления от теории *Townsend*'а оказались особенно значительными в благородных газах, не обладающих атомо-электронным средством.

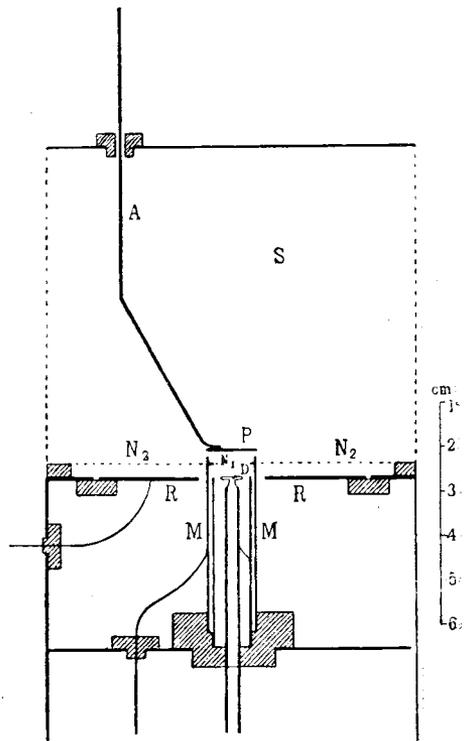


Рис. 47.

Франк и Герц окончательно доказали существование упругих ударов при помощи прибора, изображенного на рис. 47. Источником медленных электронов и здесь служила накалившаяся проволока D ; эти электроны ускорялись в пространстве между D и платиновой сеткой N_1 , пройдя которую, они вступали в пространство S , всесторонне окруженное латунной сеткой, соединенной с сеткой N_1 . Для измерения числа электронов и распределения между ними скоростей служила пластинка P , которая вращалась около оси A . Когда P находилось в положении, указанном на рис. 47, можно было при помощи гальванометра определить зависимость числа электронов, попадающих на P от замедляющего поля, устанавливаемого между

N_1 и P . На том же приборе определялось затем число электронов, отраженных при ударе об атом или молекулу. Для этого пластинка P отодвигалась в сторону и приводилась к тому же потенциалу, как и сетки, так что в пространстве S не было поля. Отраженные электроны попадали в конденсатор, образованный платиновой сеткой N_2 и кольцевидной пластинкой R . Латунная трубка M , несколько возвышавшаяся над сетками, с которыми она соединена, не давала электронам, испускаемым проволокой D , возможности непосредственно диффундировать в конденсатор N_2R ; пластинка R теперь соединялась с гальванометром. Распределение скоростей между отраженными электронами, попадающими на пластинку R , определялось измерением, при помощи гальванометра, числа электронов, достигающих R , в зависимости от величины замедляющего поля, установленного между N_2 и R . На рис. 48

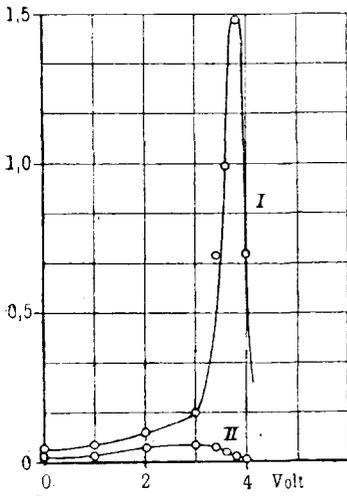


Рис. 48.

показаны результаты двух описанных измерений для гелия при давлении 0,083 мм и при ускоряющем напряжении в 4 вольта, который гораздо меньше предполагавшегося ионизационного потенциала $V_i = 20,5$ вольт. Кривая I дает распределение скоростей (в вольтах) между электронами, выходящими из N_1 ; понятно, что наибольшее число приходится на скорость в 4 вольта. Кривая II показывает распределение скоростей между отраженными электронами. Отношение числа всех отраженных электронов к числу первоначально прошедших через сетку N_1 , хорошо согласуется с тем, что дает вычисление, основанное на кинетической теории газов: Это означает, что при ударе об атомы гелия все электроны отражаются. Потеря энергии при ударе не превышает 1 вольта. Опыты с водородом также

обнаружили отражение, хотя и с большою потерей энергии. Этими опытами было впервые доказано существование упругого удара в благородных газах. Теория Townsend'a, полагавшая, что электрон при всяком ударе теряет всю свою энергию, не могла объяснить, почему в благородных газах разряд происходит при очень малых напряжениях между электродами, и это напряжение не зависит от давления газа. Дело в том, что в этих газах электрон при ударе сохраняет большую часть своей энергии; он может накапливать энергию и таким образом достичь скорости V_i , равной ионизационному потенциалу. В таких газах должна произойти ионизация, независимо от давления газа, когда напряжение между электродами делается равным ионизационному потенциалу. Ramsay и Collie нашли еще в 1896 г., что в чистых благородных газах даже при давлении в 5 атмосфер получается гейсслеровское свечение. Малейшая примесь электро-отрицательного газа вызывает образование отрицательных ионов (см. § 1) и делает удары неупругими. В третьей работе Franck и Hertz поверяли те следствия, которые вытекают из представления об упругом ударе, и которые только-что были

указаны. Не описываем прибора, представляющего мало нового. Опыты вполне подтвердили эти следствия. Оказалось, что в гелии удар можно считать вполне упругим, в водороде теряется при ударе заметная, в кислороде значительная часть энергии электрона. В четвертой работе того же 1913 г. Franck и Hertz исследовали прохождение тока через гелий и неон при $V > V_i$. Следовало ожидать, что при $V = V_i$ наступит внезапное усиление тока, так как начинается ионизация газа; при $V = 2V_i$, $V = 3V_i$ должны опять происходить усиления тока, так как делаются возможными двукратные и трехкратные ионизации одними и теми же электронами. Примеси должны уменьшать разность этих усилений тока. Однако они были хорошо заметны в гелии, менее ясно в неоне, который трудно освободить от примесей.

В 1914 г. появились три работы J. Franck'a и G. Hertz'a и одна Eva v. Bahr и J. Franck'a; последнюю мы прежде всего и рассмотрим. Ее целью являлось исследование ударов положительных ионов. Источником этих ионов служила накаленная проволока, покрытая фосфорно-алюминиевой солью. Оказалось, что положительные ионы обладают, при одинаковых скоростях, несравненно меньшую ионизирующую способность, чем электроны. Однако, определить точное значение ионизирующего потенциала не удалось. С увеличением числа ионов понижалась та скорость,

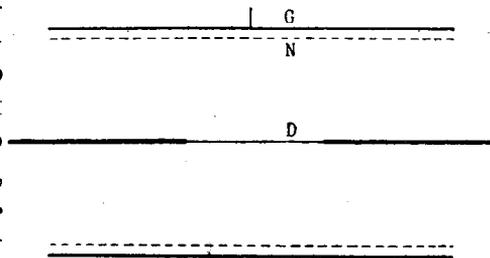


Рис. 49.

при которой ионизация делалась заметной. Так, в водороде удавалось уже при $V = 6$ вольтам заметить ионизацию, между тем как ионизационный потенциал водорода, при ударах электронами, равняется (см. выше) 11 вольтам. Природа ионов, действовавших при этих опытах, не может быть точно определена. Приходится допустить, что, при ударе со стороны положительных ионов, не только энергия их поступательного движения, но и химические силы играют определенную роль, способствуя ионизации ударяемых атомов или молекул. В том же 1914 г. появилось исследование В. И. Павлова, который, независимо от Franck'a, Hertz'a и Eva von Bahr, нашел, что при ударе электронов ионизационный потенциал для водорода равен 11 вольтам, а для гелия 20 вольтам. Для положительных ионов он получил в водороде приблизительно 10 вольт, т.-е. меньше, чем при ударе электронов. В связи с главным вопросом В. И. Павлов исследовал испускание положительных ионов горячей фосфорнонатриевой солью в H_2 , O_2 , N_2 и He, распределение скоростей между этими ионами, а также влияние на них магнитного поля.

В первой из работ 1914 года Franck и Hertz разбирают теоретически вопрос о зависимости силы тока в газе как функции напряжения, приложенного к электродам. Во второй работе они изучали ионизацию паров ртути под влиянием электронных ударов. Прибор, которым они пользовались, схематически изображен на рис. 49. Внутри стеклянного сосуда находится платиновая проволока D , средняя часть которой тоньше

остальной и может быть накалена электрическим током. N цилиндрическая платиновая сетка, G платиновый цилиндрический лист. Расстояния $DN = 4$ см, $NG = 2$ мм; G соединено через чувствительный гальванометр с землей. Упругость паров ртути равнялась 1 мм, что требовало температуры около $110 - 115^\circ$. Между D и N действовало напряжение V_1 , ускоряющее электроны, выбрасываемые накаленной проволокой; между N и G находилось напряжение V_2 , замедляющее эти электроны. При неизменном напряжении V_2 между N и G исследовалась зависимость тока в гальванометре от ускоряющего напряжения V_1 между D и N . Нетрудно сообразить, какова должна быть эта зависимость, если принять во внимание, что при $V < V_i$ удар должен быть вполне упругим, в чем Franck и Hertz

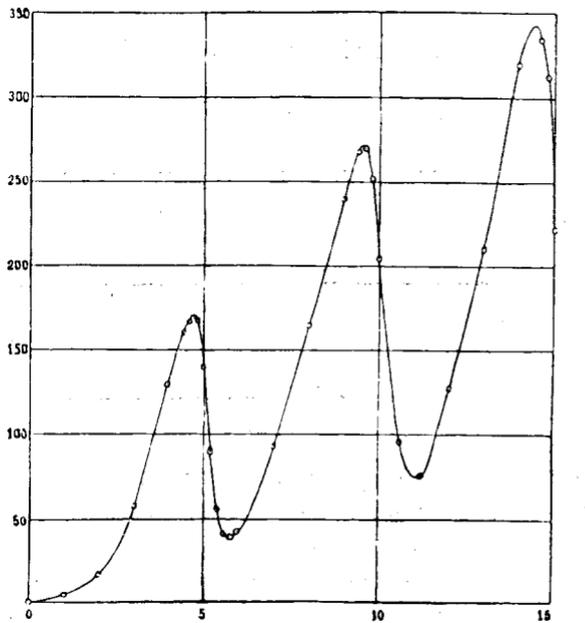


Рис. 50.

вольты

убедились предварительными опытами. Пока $V_1 < V_2$, никакого тока в гальванометре нет; при $V_1 > V_2$ ток должен возрастать, пока не получится $V_1 = V_i$. В этот момент электроны начнут ионизировать атомы ртути около самой сетки. Так как они при этом теряют свою скорость, а электроны, освобожденные из атомов, не успеют получить ускорения, то они не могут пройти поле между N и G . Ток в гальванометре должен уменьшиться до нуля, как только V_1 немного превысит V_2 . Если еще более увеличивать V_1 , то место неупругих, ионизирующих ударов удаляется от сетки N по направлению к D . Когда V_1 делается больше $V_i + V_2$, то ударившие и возникшие электроны смогут преодолеть поле V_2 между N и G , вследствие чего в гальванометре вновь возникнет ток, который будет продолжаться до тех пор, пока получится $V_1 = 2V_i$. Тогда вблизи сетки произойдет второй раз ионизация, и ток делается равным нулю; он вновь возникнет при $V_1 > 2V_i + V_2$, исчезнет при $V_1 = 3V_i$, возникнет при $V_1 > 3V_i + V_2$ и т. д. Максимальные значения тока должны последовательно возрастать, так как при каждой ионизации увеличивается общее число электронов. Падение потенциала в 1,3 вольта вдоль проволоки D и проникновение положительных ионов через сетку к гальванометру должны несколько исказить форму кривой, выражающей силу тока, как функцию от V_1 . Тем не менее, были получены кривые с резко обозначенными максимумами; одна из них изображена на рис. 50. Расстояние максимумов, которое должно равняться V_i , колеблется на всех полученных кривых между 4,8 и 5,0 вольт., так что для ионизационного потенциала ртути получается

$$V_i = 4,9 \text{ вольта} \dots \dots \dots (4)$$

Правильное число дано ниже в (10). Тот же прибор дал для гелия менее резкие максимумы, так как для него (см. выше) прежде было найдено $V_i = 20,5$ вольта, а потому примеси с меньшим V_i должны сильно влиять на результаты; тем не менее, этот способ дал число $V_i = 21$ вольту, согласно с прежними результатами.

Далее, Franck и Hertz, в той же работе, обращаются к теории квант (но не к учению Бора). Они указывают, что ультрафиолетовая линия $\lambda = 2537\overset{\circ}{\text{A}}$, которую R. W. Wood открыл в парах ртути и которую он назвал резонансной линией, соответствует кванте $h\nu$, равной энергии eV электрона, прошедшего разность потенциалов $V = 4,84$ вольта, что весьма близко к числу (4). Они заключают, что возникновение неупругих ударов может означать, что энергия некоторой части ударяющих электронов переходит в один квант лучистой энергии длины волны $\lambda = 2537\overset{\circ}{\text{A}}$; но в то же

время они не сомневаются, что остальная часть электронов вызывает ионизацию атомов ртути (что неверно!). В последней из работ 1914 года, Franck и Hertz доказали, что при V близком к 5 вольтам, пары ртути действительно испускают луч

$\lambda = 2537\overset{\circ}{\text{A}}$. При $V = 4$ вольтам не получалось и намека на эту линию; при $V > 5$ вольт ее уже можно было фотографировать.

Ртутные пары при 150° , накаленная проволока и сетка, соединенная через гальванометр с землей, находились в кварцевом сосуде. На рис. 51 изображен сверху обыкновенный спектр ртути: внизу — спектр лучей, испускаемых этим сосудом при $V = 8$ вольтам. Справа находится видимый спектр от накаленной проволоки, и далеко от него надето одна ртутная линия, как раз совпадающая с верхней линией $\lambda = 2537\overset{\circ}{\text{A}}$. Никаких следов остальных линий верхнего ртутного спектра на нижнем спектре не имеется. Franck и Hertz заключают, что удар электронов, обладающих скоростью V_i , может вызвать или ионизацию, или свечение встреченной частицы газа. В первом случае энергия eV_i (e заряд электрона) тратится на вырывание электрона, во втором случае она переходит в одну кванту $h\nu = eV_i$ лучистой энергии. О более глубокой связи между ионизацией и свечением они не высказываются.

Нам остается рассмотреть еще одну теоретическую работу Franck'a и Hertz'a, которая хотя и была напечатана позже (1916), но находится в тесной связи с исследованиями 1913 и 1914 годов. В этой работе они, основываясь на результатах своих предыдущих исследований, дают объяснение одного странного явления, которое обнаруживается при свечении смесей двух разреженных газов под влиянием электрических разрядов. Это явление заключается в том, что спектр одной из составных



Рис. 51.

частей смесей выступает весьма ярко, между тем как спектр другой сильно ослаблен или даже вполне отсутствует. Так, напр., спектр благородных газов почти вполне исчезает, если к этим газам примешать хотя бы малые количества воздуха. В смесях гелия и аргона можно заметить даже следы аргона, которые сильно ослабляют спектр гелия. В смеси гелия и ртути оба спектра оказываются одинаково яркими, когда на 3 мм гелия приходится 10^{-3} мм ртути. В азоте и в благородных газах малейшие следы паров щелочных металлов дают уже яркий спектр последних. Оказывается, что в смесях всегда ярко, лучеиспускает та составная часть, «ионизационный» потенциал которой меньше. В своей статье Franck и Hertz показывают, что теория может объяснить это явление не только с качественной, но и с количественной стороны. Рассмотрим качественную сторону и возьмем для примера смесь паров гелия и ртути; их ионизационные потенциалы 20,5 вольта (He) и 4,9 вольта (Hg). Пока скорость V электрона (в вольтах) меньше 4,9, все удары упруги и сама скорость между ударами постепенно увеличивается. Когда V достигнет значения 4,9, начинается (как полагают Franck и Hertz) ионизация ртути. Чтобы произошла ионизация атома гелия, электрон должен иметь огромное число упругих столкновений с атомами гелия и ни одного с атомами ртути, пока он не накопит скорость в 20,5 вольта. Присутствие атомов гелия, заставляющих электрон непрерывно менять направление движения, увеличивает вероятность встречи с атомом ртути, при чем скорость электрона уменьшается. Ясно, что присутствие атомов ртути сильно понижает свечение гелия, который, с своей стороны, способствует свечению ртути. Franck и Hertz разобрали вопрос теоретически. Пусть E напряжение поля, ускоряющего электроны; λ_1 и λ_2 средние длины пути электрона в двух составных частях смеси, если бы каждая часть находилась одна в данном пространстве. V_1 и V_2 «ионизационные» потенциалы двух газов и притом $V_2 > V_1$. Пусть α вероятность того, что электрон достигнет скорости V_2 , ни разу не столкнувшись с атомом, ионизационный потенциал которого V_1 ; оказывается, что α выражается формулой

$$\alpha = e \cdot \frac{V_2^3 - V_1^3}{E^2 \lambda_1 \lambda_2} \dots \dots \dots (5)$$

Она показывает, что эта вероятность тем меньше, чем больше разность квадратов ионизационных потенциалов двух газов. Этим определяется и относительная яркость двух спектров. Та же формула показывает, что вероятность α быстро растет при увеличении напряжения E поля. И это подтверждается на опыте. Спектр гелия исчезает, когда к этому газу прибавить следы паров металла (Hg, K, Na, Rb, Cs), но он вновь появляется при увеличении напряжения поля. Еще раз напомним, что в этом параграфе мы все время говорили об ионизационном потенциале V_i . Ниже мы увидим, какую здесь следует ввести поправку.

§ 3. Дальнейшие исследования. В предыдущем параграфе мы подробно рассмотрели экспериментальные работы Franck'a и Hertz'a, произведенные в 1913 и 1914 годах; война прекратила эти исследования. В течение следующих годов расцвела теория Bohr'a, и в связи с этим

стало появляться, начиная с 1917 г., огромное число работ по вопросу о влиянии удара медленно движущихся электронов на атомы и молекулы газообразных веществ. Число этих работ, появившихся до настоящего времени, около ста! Главным образом они были произведены английскими и американскими учеными, и лишь начиная с 1919 года, стало вновь появляться имя J. Franck'a и его сотрудников, а также G. Hertz'a. Особенно много работ сделали F. S. Goucher и B. Davis, Fr. Horton и Ann Davies, F. Mohler и P. Foote со своими сотрудниками. Упомянем, однако, сперва о некоторых работах, произведенных до того момента, как новое учение о строении атома стало оказывать свое влияние на дальнейшую разработку вопроса об электронных ударах.

F. H. Newman нашел (1914) для паров ртути при 79° (давление 0,1 мм) ионизационный потенциал равным 5 вольтам, что близко к числу 4,9 Franck'a и Hertz'a. Затем F. S. Goucher (1916) нашел следующие ионизационные потенциалы: H₂ 10,25 вольта, N₂ 7,4 вольта и Hg 4,9 вольта с возможной ошибкой в ± 0,1 вольта. Кроме того, он нашел, что около V = 10 вольт происходит как бы вторая ионизации. Мы увидим ниже, какой смысл может иметь этот результат. N. Åkeson (1914) показал, что если ионизация ртути производится электронами, скорость которых больше ионизационного потенциала, найденного Franck'ом и Hertz'ом, то скорость электрона уменьшается на 5 вольт. В многоатомных газах он нашел потери скорости, соответствующие квантам испускаемой лучистой энергии.

Дальнейшие работы оказываются все более и более связанными с теми представлениями, на которых основано учение Бора о строении атома. В § 1 мы назвали резонансным потенциалом V_r ту скорость (выраженную в вольтах) электрона, при которой удар последнего поднимает один из внешних электронов атома от нормальной орбиты на соседнюю; при возвращении этого электрона к нормальной орбите излучается первая линия определенной спектральной серии. При ионизационном потенциале V_i электрон выбрасывается за пределы атома. Если положить

$$eV_i = h\nu_i, \dots \dots \dots (6)$$

то ν_i должно быть лишь весьма немногим больше частоты предельной линии той же спектральной серии. Теперь мы можем добавить, что в английских книгах еще вводится термин радиационный потенциал (radiation potential), при котором электрон перебрасывается от нормальной орбиты на какую-либо из вышележащих, возможных орбит. Обозначим радиационный потенциал через V_k, где k порядковый номер орбиты, на которую электрон был поднят, считая нормальную орбиту за первую (k = 1). Ясно, что резонансный потенциал есть первый из радиационных, т.е.

$$V_r = V_2, \dots \dots \dots (7)$$

а ионизационный потенциал последний (k = ∞) из радиационных, т.е.

$$V_i = V_\infty \dots \dots \dots (8)$$

Термин «радиационный» должен выражать, что удар электрона влечет за собой испускание лучей (радиацию) при возвращении электрона к своей

нормальной орбите. В немецких книгах встречается термин «Anregungs-spannung» вместо радиационного потенциала. Этим подчеркивается, что атом приводится в возбужденное состояние.

Переходя к экспериментальным работам, следует отметить, что еще в 1914 г. Н. Раи нашел, что в He и парах Hg линии спектральных серий появляются последовательно, если постепенно увеличивать напряжение в разрядной трубке. Эта последовательность вполне соответствует увеличению работы перемещения электрона на все выше и выше лежащие орбиты. В той же последовательности появляются различные серии спектральных линий. J. C. Mc Lennan (1916) и его сотрудники J. P. Henderson, J. F. T. Young, A. Thomson и др. исследовали пары Cd, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba и т. д. по способу Franck'a и Hertz'a (Hg), при чем для каждого металла была найдена резонансная линия, по длине волны λ которой вычислялся резонансный потенциал в вольтах. Приводим некоторые примеры

	Hg	Zn	Cd	} (9)
λ	2536,7	3075,99	3260,17		
V_r	4,9	3,96	3,74		

В § 2, рассматривая работы Franck'a и Hertz'a, мы должны были придерживаться их взглядов и потому все время говорили об ионизационном потенциале V_i . Теперь мы ввели резонансный потенциал V_r , ибо ясно, что, напр., 4,9 вольта, см. (4), представляют не ионизационный потенциал V_i ртути, но резонансный V_r , или, что то же самое, первый радиационный потенциал V_2 . Ионизационный потенциал V_i ртути должен определяться по формуле (5), в который $\nu_i = \nu_{\infty}$, т.-е. частоте предельной линии той спектральной серии, первая линия которой есть $\lambda = 2537 \overset{\circ}{\text{A}}$, см. рис. 51. Для предельной линии $\lambda = 1188 \overset{\circ}{\text{A}}$, а это дает по формуле (5) ионизационный потенциал V_i для ртути

$$V_i = 10,3 \text{ вольта} \dots \dots \dots (10)$$

в замен формулы (4). Заметим, что J. T. Tate (1917) нашел для паров ртути резкие изменения зависимости силы тока от напряжения при $10 \pm 0,3$ вольтах. Для Zn и Cd указанные в (9) λ суть длины волн первых линий спектральных серий, пределы которых находятся при $1320 \overset{\circ}{\text{A}}$ (Zn) и $1378,7 \overset{\circ}{\text{A}}$ (Cd). Из формулы (5) получаются отсюда ионизационные потенциалы

	Zn	Cd	} (11)
$V_i =$	9,3	8,95		

Интересно сравнить (9) с (10) и (11). В § 1 уже было указано, что если при ударе электрона произойдет возбуждение атома, а затем и лучеиспускание, то возникающие, во многих случаях, ультрафиолетовые лучи могут вызвать фотоэлектрическое действие на окружающих телах, вследствие чего может показаться, что произошла ионизация атомов, т.-е. резонансный потенциал может быть принят за ионизационной. В. Davis и F. Goucher ввели весьма существенное усовершенствование в опытной

установке, которая дала возможность отделить друг от друга возбуждение атома или молекулы от их ионизации. Их прибор схематически изображен на рис. 52; здесь G есть накаливаемая проволока, N сетка, Z пластинка, соединенная с электрометром E . Между G и N имеется ускоряющее поле V_1 ; перед пластинкой Z помещается вторая сетка N' и в этом заключается важное усовершенствование метода Lenard'a и Franck'a и Hertz'a. Между N и N' находится замедляющее поле V_2 , а между N' и Z слабое поле $V_3 < V_2$, направление которого можно менять; два его направления указаны стрелками α и β . Все стрелки на рис. 52 показывают направление сил, действующих на электроны. Положим сперва, что электроны, приобретшие на пути от G до N скорость V_1 , вызывают в пространстве между N и N' возбуждение частиц газа и связанное с ним испускание ультрафиолетовых лучей. Эти лучи, падая на левую сторону сетки N' и на пластинку Z , производят фотоэлектрическое действие, т.-е. выделение медленно движущихся электронов. Если между N' и Z силы имеют направление β , то эти электроны отгоняются от Z , и на Z получается положительный заряд. Если же силы имеют направление α , то электроны, вышедшие от Z , возвращаются обратно, а возникшие на N' направляются к Z , так что на Z образуется отрицательный заряд. Итак, при перемене направления поля V_3 , меняется на E знак электризации. Предположим теперь, что между N и N' происходит ионизация частиц газа, т.-е. возникают

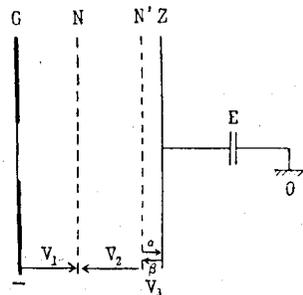


Рис. 52.

положительные ионы. Эти ионы ускоряются между N и N' ; пройдя сетку N' , они попадают на Z , каково бы ни было направление поля V_3 , так как V_3 много меньше V_2 и не может их задержать, когда мы имеем направление α , а при направлении β скорость этих ионов еще увеличивается. В этом случае, при перемене направления поля V_3 знак электризации в E не меняется. Таким образом возможно отличить возбуждение частиц газа от их ионизации. Если между первым возбуждением, которое соответствует резонансному потенциалу, и ионизацией замечаются еще резкие возрастания электризации, то это указывает на дальнейшие возбуждения, соответствующие подъему электрона на более удаленные орбиты. Для паров ртути Davis и Goucher нашли первое возбуждение при 4,9 вольта, ионизацию при 10,4 вольта и еще второе возбуждение при 6,7 вольта. Общая формула $eV = h\nu$ дает ν и затем $\lambda = 1849 \overset{\circ}{\text{A}}$, что как раз соответствует второй линии той спектральной серии ртути, в которой $\lambda = 2537 \overset{\circ}{\text{A}}$ есть первая, а $\lambda = 1188 \overset{\circ}{\text{A}}$ последняя линия (см. выше). Значение потенциала 6,7 вольта будет указано в § 4.

Таким образом было выяснено, что при постепенном увеличении скорости ударяющих электронов следует отличать три периода, если мы имеем дело с благородным газом или с парами металлов, т.-е. с веществами, не обладающими атомо-электронным средством. В первом периоде

мы имеем упругие удары электрона. Во втором — возбуждения атома при радиационных потенциалах V_k , при чем первое возбуждение происходит при резонансном потенциале $V_r = V_2$. В третьем периоде мы имеем ионизацию атомов при $V = V_i$.

Оказывается, что резонансный потенциал $V_r = V_2$, дальнейшие радиационные потенциалы V_k ($k = 3, 4, \dots$) и ионизационный потенциал V_i точно соответствуют линиям одной спектральной серии, частоты которых вычислены по формуле $eV = h\nu$. В этом нельзя не видеть блестящего подтверждения учения Бора о строении атома.

К. Т. Compton (1920) видоизменил вышеописанный метод, соединив сетку N' и пластинку Z (рис. 52) так, что можно их вместе поворачивать, обращая к сетке N либо сетку N' , либо пластинку Z . Оказывается, что и это дает возможность отличить друг от друга возбуждение и ионизацию атомов газа. Существуют и другие видоизменения экспериментального метода; мы здесь рассмотрим вкратце наиболее важные. Приблизительно одновременно F. Horton и Ann Davies, J. Franck и P. Knipping (1919) и P. D. Foote и F. L. Mohler (1920) начали пользоваться следующим методом. Как и прежде, имеется накаленная проволока G , две сетки N и N' и пластинка Z , соединенная через гальванометр с землей. Первая сетка (N) находится весьма близко от проволоки G , и между ними устанавливается поле v , ускоряющее электроны. Между двумя сетками N и N' никакого поля нет, и в этом промежутке происходят столкновения электронов с атомами газа или пара. Между второй сеткой N' и близкой к ней пластинкой Z находится сильное поле, которое отгоняет все первичные электроны. Между N и N' происходят возбуждения атомов и испускание соответствующих ультрафиолетовых лучей, которые падают на Z и вызывают фотоэлектрический ток J , измеряемый гальванометром. Исследуется зависимость тока J от скорости V электронов и изображается графически. При этом получается кривая с иногда большим числом перегибов, обычно весьма резких. Каждый такой перегиб указывает на появление нового излучения, длина волны которого вычисляется по формуле $eV = h\nu$. Таким образом ряд радиационных потенциалов дает ряд спектральных линий испытуемого вещества. Преимущество этого удивительного метода спектрального анализа перед методом оптическим заключается в том, что для него нет границы со стороны убывающих длин волн. Он может обнаружить такие квантовые изменения в атоме, которые не могут быть наблюдаемы в спектрах испускания или поглощения. О полученных результатах будет сказано ниже.

Ради полноты отметим, что J. J. Thomson и J. Langmuir, независимо друг от друга, придумали метод, при котором они воспользовались электронной трубкой (усилителем) с накаленной проволокой вместо катода; в эту трубку они вводили испытуемый газ. В ней сила тока растет пропорционально $\frac{3}{2}$ -ой степени напряжения; но когда происходит ионизация газа, ток начинает расти быстрее, чем по этому закону. Измерения ионизационного потенциала производили ученики названных ученых Found (1920) и Stead и Gossling (1920).

Мы рассмотрели различные способы измерения резонансного потенциала V_r , радиационных V_k и ионизационного V_i . Прежде чем приступить к обзору полученных результатов, необходимо остановиться на одном явлении, которое с первого взгляда представляется в высокой степени загадочным. В тесной связи с условиями возбуждения и ионизации атомов должны, очевидно, находиться условия возникновения непрерывного разряда через газ или пар в виде вольтовой дуги. Должно было казаться, что дуга возможна только в том случае, когда существующее в газе напряжение равно или даже больше необходимого для ионизации частиц газа. Когда напряжение равно резонансному потенциалу, то, как мы видели (см. рис. 51), получается излучение, спектр которого состоит из одной единственной линии. Все линии, хотя бы одной спектральной серии, могут быть получены только при ионизации газа, когда действующее напряжение, по крайней мере, равно ионизационному потенциалу. Так, следовало ожидать, что в парах ртути дуга может образоваться только при напряжении, которое не меньше ионизационного потенциала $V_i = 10,2$ вольта. Между тем оказывается, что такая дуга может быть возбуждена при напряжении, не превышающем 5 вольт. Так, R. A. Millikan (1917), пользуясь весьма сильно накаленной проволокой, как источником электронов, нашел, что дуга возникает в парах ртути уже при напряжении в 5 вольт. Его ученик T. C. Nebb нашел, что дуга может быть получена даже при напряжении в 3 вольта; однако, последний результат был бы совершенно необъясним, так как 3 вольта меньше резонансного потенциала (4,9 вольта) и могут дать только упругие удары электронов об атомы ртути. Повидимому, Nebb упустил, что электроны покидают сильно накаленную проволоку со скоростью более 2 вольт, так что при ударе их скорость все же равна 5 вольтам, т.-е. резонансному потенциалу. Итак, несомненно, что дуга может возникнуть в парах ртути при напряжении в 5 вольт, равному резонансному потенциалу; при чем испускается свет, спектр которого содержит не только одну первую, резонансную линию, но все линии, соответствующие взятому веществу при данных условиях, что возможно только при ионизации атомов. K. J. Van der Bijl (1917) указал на одну из возможных причин этого странного явления маловольтных дуг. Мы до сих пор предполагали, что электрон ударяет в атом, находящийся в нейтральном состоянии, и что он поднимает электрон внешнего слоя атома от нормальной орбиты на соседнюю, когда его скорость равна резонансному потенциалу, т.-е. 4,9 вольта в случае паров ртути. Но может случиться, что движущийся электрон ударяет в атом, уже подвергшийся удару, т.-е. находящийся в возбужденном состоянии. Тогда электрон атома будет поднят на одну из вышележащих орбит, даже если скорость второго ударяющего электрона будет меньше 4,9 вольта, так как работа поднятия со второй орбиты на третью меньше, чем при поднятии от первой (нормальной) на вторую. Третий удар может выбросить электрон за пределы атома, т.-е. произвести ионизацию. Ясно, что в результате таких повторных ударов могут получиться все возможные линии спектра и даже ионизация атома. Вопрос в том, какова вероятность того, что уже возбужденный атом успеет подвергнуться новому удару. O. Stern и M. Volmer (1919) показали, что продолжительность пребывания

атома в возбужденном состоянии порядка 10^{-8} сек.; таким образом, удары должны весьма быстро следовать один за другим. К. Т. Compton (1917) находит, что вероятность повторных ударов слишком мала, чтобы вполне объяснить возникновение маловольтных дуг. Не останавливаемся на работах многих ученых, показавших, что не только в парах ртути, но и в других веществах (He, Ar, смеси паров Hg с парами K, Na, Cd) получается ионизация при напряжении, равном резонансному потенциалу, и что дуга, раз она возникла, может быть поддержана при еще меньших напряжениях.

R. A. Millikan (1917) дал другое объяснение возникновения ионизации и маловольтной дуги при напряжении, равном резонансному потенциалу, непосредственно дающему только излучение резонансной линии. Это излучение может вызвать фотоэлектрическое явление в окружающих атомах, т.е. их ионизацию. Кроме того, оно увеличивает число свободных электронов, ускоряемых полем, вследствие чего фотоэлектрическое явление усиливается, что, в свою очередь, еще увеличивает число электронов и т. д. Понятно, что ионизированные атомы, присоединяя к себе электроны, различным образом перескакивающие от одной орбиты к другой, могут излучать все линии спектра данного вещества. В этой теории предполагается, что резонансная линия (2537\AA для Hg) может ионизировать соседние атомы, что, как теперь ясно, невозможно, ибо кванта этого луча для такой ионизации недостаточна. Тем не менее, мысль о роли фотоэлектрических действий может быть сохранена. Эти действия присоединяются к ударам электронов и могут довести атом до ионизации.

Существует еще один способ объяснения того же странного явления. В гл. IV, § 2, III было сказано о метастабильном состоянии возбужденного атома, когда электрону, приподнятому к некоторой орбите, все пути возврата к нормальной орбите закрыты, так как одни пути невозможны на основании принципа отбора, а другие потому, что они были бы сопряжены с увеличением энергии атома. В этом случае атом должен сохранить свое состояние, пока электрон не будет поднят на более высокую орбиту, от которой возврат к нормальной орбите возможен. Во всяком случае атом остается дольше в метастабильном состоянии, чем в обыкновенном возбужденном, и потому увеличивается вероятность ионизирующего электронного удара. J. Franck и W. Grotrian (1921) показали, что при встрече атома ртути, находящегося в метастабильном состоянии, с атомом нормальным могут образоваться молекулы Hg₂, которые при столкновении с другими нормальными атомами распадаются с испусканием полосатого спектра. И это явление может способствовать ионизации атома, уже возбужденного одним ударом электрона.

В заключение укажем на весьма интересную теоретическую работу O. Klein'a и S. Roseland'a (1921). Основываясь на термодинамических соображениях, эти ученые показали, что при встрече электрона с возбужденным атомом может произойти не только потеря энергии электроном и увеличение энергии, т.е. степени возбуждения атома, но и явление обратное. Это значит, что при такой встрече приподнятый электрон может перейти на орбиту, более близкую к ядру атома, или даже на орбиту нор-

мальную, а электрон движущийся приобрести соответствующее квантовое количество энергии. Его скорость увеличится, и такое увеличение может повториться несколько раз, так что он при новом столкновении сможет ионизировать возбужденный или даже нейтральный атом. Такие удары называются ударами второго рода. J. Franck (1922) приложил результаты O. Klein'a и S. Rosseland'a также к явлениям флуоресценции, к фотохимическим процессам и к испусканию электронов горячими телами.

В этом параграфе мы рассмотрели главнейшие способы, которыми пользовались ученые для измерения потенциалов V_r , V_k и V_i , которые все вместе мы назвали критическими потенциалами. Далее, мы видели, что ионизационные потенциалы V_i J. Franck'a и G. Hertz'a суть в действительности резонансные потенциалы V_r . Наконец, мы познакомились с явлением маловольтных дуг, т.-е. ионизацией при напряжении, равном резонансному потенциалу, а также с теми различными причинами, совокупное влияние которых вероятно и вызывает это странное явление. Ниже мы встретимся еще с некоторыми экспериментальными способами исследования возбуждения и ионизации атомов и молекул газобразных веществ.

§ 4. Результаты. Пары металлов и благородные газы. В § 3 уже было упомянуто, что наибольшее число экспериментальных исследований произвели, начиная с 1917 года, F. S. Goucher и W. Davis (последнего зовут Bergen-Davis; во многих статьях ошибочно говорится о трех ученых: Bergen, Davis и Goucher), Fr. Horton и Ann Davies (последнюю нередко смешивают с W. Davis'ом), F. Mohler и P. Foote. Мы отдельно рассмотрим пары металлов, благородные газы, дву- и многоатомные газы и некоторые другие вещества.

А. Пары металлов. Из металлов были исследованы щелочные, щелочно-земельные, а также некоторые другие. Особенно часто изучались пары ртути; с них мы и начнем.

1. Ртуть. В § 3 уже было сказано, что W. Davis и F. Goucher (1917) нашли, кроме резонансного V_r и ионизационного V_i потенциалов при 4,9 и 10,4 вольтах, еще радиационный потенциал при 6,7 вольта. Из других работ упомянем, что A. L. Hughes и A. A. Dixon (1917) нашли $V_i = 10,2$ вольта, а F. M. Bishop (1917) 10,27 вольта. В том же § 3 мы познакомились с методом исследования, который придумали, примерно одновременно, разные ученые, и между ними J. Franck и P. Knipping. При этом способе получается графически изображенная зависимость силы тока, измеряемого гальванометром, от действующей разности потенциалов. Кривая, изображающая эту зависимость, имеет ряд перегибов, которые и соответствуют искомым критическим потенциалам V_r , V_k и V_i . По этому способу J. Franck и E. Einsporn (1920) произвели исследование паров ртути при различных давлениях. На рис. 53 изображена одна из полученных ими кривых. Ординаты изображают силу тока; на абсциссах (напряжения) имеются две шкалы. Из них верхняя, от 4 до 10 вольт относится к средней кривой I; нижняя, от 7 до 10 вольт — к двум крайним кривым II, которые представляют отчасти продолжение, отчасти повторение средней кривой. Для удобства у всех перегибов приписаны соответствующие зна-

мала, чтобы можно было допустить вероятность второго удара. Очевидно они считают все то, что было сказано в § 3 о вторичных возбуждениях, неприложимым к их обстановке опыта. Из 18 найденных ими критических потенциалов они могли для 13 указать сериальную формулу соответствующей линии. Нашлись линии уже известных серий $1,5 S - mP$ и $1,5 S - mp_2$; но, кроме того, были несомненно установлены также первые линии серий $1,5 S - mp_1$, и $1,5 S - mp_3$, которые оптически до сих пор неизвестны. Приводим табличку упомянутого ряда критических потенциалов. В первом столбце дан номер линий, если взять все 18 линий; во втором помещен наблюдаемый критический потенциал V в вольтах; в третьем — длины воли в онгстремах тех лучей, которые, имея определенную сериальную формулу, по видимому соответствуют потенциалу V ; в четвертом — волновое число; в пятом — избранная сериальная формула и в шестом — критический потенциал, вычисленный по избранному λ . Сравнение второго столбца с пятым показывает, в какой мере правильно были избраны сериальные линии, которые должны соответствовать наблюдаемым критическим потенциалам. В некоторых случаях две линии различных серий так близки друг к другу, что разделить их изложенным методом невозможно. Эти линии мы не поместим в нашей табличке, равно как и те, которые не укладываются в сериальную формулу.

№	V (набл.)	$\lambda(\text{Å})$	Волнов. число.	Сер. форм.	V (вычисл.)
1	4,68	2656,5	37643,25	$1,5 S - 2p_3$	4,66
2	4,9	2536,7	39410,44	$1,5 S - 2p_2$	4,86
4	5,47	2270,6	44040,75	$1,5 S - 2p_1$	5,43
5	5,76	2150	46533,53	$2p_3$	5,73
8	6,73	1849,6	54064,48	$1,5 S - 2P$	6,67
11	7,73	1603,93	62347,46	$1,5 S - 1,5s$	7,69
13	8,64	1435,61	69657,8	$1,5 S - 3p_2$	8,58
17	9,79	1268,9	78809,9	$1,5 S - 4P$	9,73
18	10,38	1187,88	84176,78	$1,5 S$	10,39

Потенциал № 5 соответствует переходу электрона от уровня $2p_3$ за пределы атома. Его появление объясняется следующим образом: переходы № 1 в 4,68 вольта и № 4 в 5,47 вольта весьма точно соответствуют линиям $1,5 S - 2p_3$ и $1,5 S - 2p_1$, которые оптически не наблюдаются ни в спектрах испускания, ни в спектрах поглощения, так как эти переходы не допускаются принципом отбора. Однако, мы знаем, что этот принцип перестает действовать в сильных электрических полях. Такое поле и возникает, когда ударяющий электрон близко подходит к атому, один из электронов которого и перебрасывается от нормальной орбиты $1,5 S$ на одну из орбит $2p_3$ или $2p_1$. Однако, возвратиться на орбиту $1,5 S$ он уже не может; куда же ему деваться? Ответ дает наблюдаемый скачок № 5 в 5,76 вольта, который весьма близок разности скачков № 18 в 10,39 от $1,5 S$ за пределы атома, и № 1 в 4,66 вольта от $1,5 S$ до орбиты $2p_3$, ибо $10,39 - 4,66 = 5,73$ вольта. Электрон, поднятый от $1,5 S$ до $2p_3$, выбрасывается при новом ударе со стороны электрона, обладающего скоростью 5,73 вольта, за пределы атома.

II. Элементы второй группы. После ртути естественно рассмотреть щелочно-земельные металлы. Можно ожидать, что для них, как для ртути, по формуле $eV = h\nu$, резонансный потенциал V_r определяется по длине волны первой линии спектральных серий $1,5 S - mp_2$ и $1,5 S - mP$, а ионизационный потенциал V_i по длине волны края этой серии $1,5 S$. Надо иметь в виду, что многие авторы не придерживаются обозначений Paschen'a и пишут $1 S$, вместо $1,5 S$. Если это предположение верно, то по указанной формуле можно вычислить V_r и V_i , если сериальные линии известны.

Для магния получается $V_r = 4,33$ вольта при $\lambda = 2853,00 \text{ \AA}$; Мас Лепанп нашел первое возбуждение при электронных ударах около $V = 5$ вольтам. Вычисление дает:

	Ba	Sr	Ca
$1,5 S(\lambda_{\infty})$	2408,0	2177,5	2028,2 ⁰ _A
V_i	5,19	5,67	6,12 вольта

Для Ba и Sr опытных исследований не существует. Для Mg, Ca, Zn и Cd имеются работы P. Foote'a и его сотрудников F. Mohler'a, W. Meggers'a, J. Tate'a и Stimson'a. В следующей табличке мы приводим их результаты.

	Резон. потенц. V_r		$1,5 S - 2p_2$ $1,5 S - 2P$ ⁰	Иониз. потенц. V_i		Предел серии. $1,5 S$
	Набл.	Вычисл.		Набл.	Вычисл.	
Mg	2,65	2,7	4572,65 ⁰ _A	7,75	7,61	1621,7 ⁰ _A
	4,42	4,33	2853,00 »			
Ca	1,90	1,88	6574,50 »	6,01	6,09	2027,56 »
	2,85	2,92	4227,9 »			
Zn	4,18	4,01	3076,88 »	9,4	9,35	1319,98 »
	5,65	5,77	2139,33 »			
Cd	3,95	3,78	3262,09 »	8,96	8,95	1378,69 »
	5,35	5,39	2288,79 »			

III. Щелочные металлы. Для лития измерений не существует; вычисление дает $V_r = 1,84$ вольта, $V_i = 5,36$ вольта, соответственно $\lambda = 6707,8\text{ \AA}$ ⁰ и $\lambda = 2299,7\text{ \AA}$ ⁰. Для Na, K, Rb и Cs имеем наблюдения P. Foote'a и его сотрудников F. Mohler'a, J. Tate'a и Rognley. Приводим их результаты:

	Резон. потенц. V_r		$1,5 S - 2p_j$ $j = 1, 2$ ⁰	Иониз. потенц. V_i		Предел серии. $1,5 S$
	Набл.	Вычисл.		Набл.	Вычисл.	
Na	2,13	2,092	5895,94 ⁰ _A	5,13	5,11	2412,13 ⁰ _A
		2,094	5889,97 »			
K	1,55	1,602	7699,01 »	4,1	4,32	2856,7 »
		1,609	7664,04 »			
Rb	1,6	1,55	7947,6 »	4,1	4,15	2968,4 »
		1,58	7800,3 »			
Cs	1,48	1,38	8943,5 »	3,9	3,87	3184,3 »
		1,45	8521,1 »			

В формуле $1,5 S - 2p_j$ индекс $j = 1$ и 2 , соответственно дублетам, из которых эта спектральная серия состоит; для Na мы имеем линии D_1 и D_2 . Эти, а также линии дублетов K и Rb слишком близки друг другу, чтобы можно было их разделить путем наблюдения двух соответствующих резонансных потенциалов. Для Cs дублет уже настолько раздвинут, что разделение представляется возможным, но Foote, Rognley и Mohler (1919) наблюдали только одну величину $V_r = 1,48$, повидимому, соответствующую вычисленной $V_r = 1,45$.

IV. Таллий и свинец. Foote и Mohler определили резонансный потенциал V_r и ионизационный V_i для таллия (III группа элементов), а Foote, Mohler и Stimson для свинца (IV группа). Спектры этих металлов еще не настолько исследованы, чтобы можно было указать соответствующие сериальные формулы. Их результат следующий

	V_r	V_i
Tl	1,07 вольт	7,3 вольт
Pb	1,26 »	7,93 »

V. Благородные газы. Из них особенно часто исследован гелий. I. Гелий. Вопрос о критических потенциалах гелия представляется весьма сложным, и мы не можем входить в подробное рассмотрение всех полученных результатов и их теоретического объяснения. Источник больших усложнений заключается в следующем. Вспомним, что спектр гелия состоит из двух, как бы наложенных друг на друга спектров. Один из них приписывается паргелию, ... другой — ортогелию. Предполагается, что эти две разновидности атома гелия отличаются расположением орбит тех двух электронов, которые окружают ядро атома. В паргелии плоскости орбит составляют между собой угол, который, согласно некоторым предположениям, равен 120° . В ортогелии обе орбиты расположены в одной плоскости; они «компланарны». В каждом из двух спектров имеются свои серии и свои комбинационные линии. Но никаких комбинационных линий между сериями пар- и ортогелия не существует. Это и понятно, так как о переходе электрона от одной из возможных орбит паргелия к одной из возможных орбит ортогелия, или обратно, очевидно, речи быть не может. Термы паргелия обозначаются большими буквами ($1S, 2S$ и т. д.), термы ортогелия — малыми буквами ($1s, 2s, \dots$). Для ортогелия не существует терма $1s$; формула главной серии ортогелия имеет вид $2s - mp$. Для паргелия $1S$ есть основная, устойчивая, орбита; для ортогелия $2s$ есть основная орбита, по положение электрона на ней метастабильное. В настоящее время не существует модели атома гелия, которую можно было бы считать приемлемой, не противоречащей опытным данным. Действительно, мы увидим, что ионизационный потенциал V_i гелия

$$V_i = 24,5 \text{ вольт} \dots \dots \dots (12)$$

Между тем, как указывает Sommerfeld (A. & S., 4-е изд., стр. 521, 1924), первоначальная модель Бора (два электрона по одной круговой орбите, на двух концах ее диаметра) дает $V_i = 28,75$ вольт; вышеописанная модель паргелия дает $V_i = 20,7$ вольт. Истинное значение (12) оказы-

вается лежащей примерно посередине. В этом очевидно и заключается причина, заставившая Sommerfeld'a предложить свою новую модель, о которой было сказано в гл. IV, § 2, IV. Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Значения ионизационного потенциала гелия, которые нашли Franck и Knipping (1919), а также Horton и его сотрудницы Ann Davies и Doris Bailey (1920), дают в среднем приблизительно $V_i = 25,3$ вольта. Однако, в 1922 г. J. Franck нашел ошибку в определении одной поправки, вследствие которой все найденные критические потенциалы гелия должны быть понижены примерно на 0,7 вольта. Мы, конечно, ниже приводим исправленные величины, как все авторы, писавшие после 1922 года (Sommerfeld, Gerlach и т. д.). Но для читателя разногласие между числами, приводимыми во множестве книг и статей до и после появления статьи Franck'a (1922), может вызвать затруднения.

Кроме ионизационного потенциала 24,5 вольта, играет важнейшую для гелия роль другой критический потенциал V_i , который F. Horton и Ann Davies нашли (не исправлено!) равным 20,4 вольтам, а Franck и Knipping равным 20,45 вольта. После исправления он оказывается равным

$$V_i = 19,75 \text{ вольта} \dots \dots \dots (13)$$

Его следует назвать потенциалом превращения или трансформации (отсюда индекс t). Он соответствует превращению обыкновенного гелия, который следует считать за паргелий, в ортогелий. Электрон, который находится на основной орбите $1S$ (обозначение Sommerfeld'a) паргелия, перебрасывается при ударе электрона на орбиту $2s$ ортогелия. Такой переброс при других обстоятельствах невозможен. Электрон, очутившийся на орбите $2s$, не может возвратиться на орбиту $1S$, кроме как окольным путем: дальнейшие толчки или иные причины должны его выбросить за пределы атома ортогелия, после чего он может по ступеням атома паргелия возвратиться к орбите $1S$. Таким образом, переход $1S \rightarrow 2s$, вызванный потенциалом $V_i = 19,75$ вольта, не может сопровождаться излучением. Электрон на орбите $2s$ ортогелия находится в метастабильном состоянии, и этим объясняется, почему мы и орбиту $2s$ назвали метастабильной. Мы видим, что основная орбита $2s$ ортогелия лежит на 19,75 вольта выше основной орбиты $1S$ паргелия; предел того и другого атома лежит на 24,5 вольта выше этой орбиты $1S$. Разность $24,5 - 19,75 = 4,75$ вольта как раз равняется пределу главной серии ортогелия, т.-е. линии $2s (2s - mP$ при $m = \infty)$. В гл. VIII, § 1 мы видели, что Lyman расширил ультрафиолетовый спектр. Между прочим он открыл линии 584,4 Å, 537,1 Å, 522,3 Å и 515,7 Å, которые несомненно принадлежат главной серии $1S - mP$ гелия (паргелия); кроме того, он находит слабую линию 600,5 Å, вопрос о принадлежности которой он оставляет открытым. Lyman сравнил найденные им длины волн четырех линий с теми скоростями электронов, выраженными в вольтах, при которых были найдены перегибы кривой (см. выше), т.-е. с найденными критическими потенциалами. Он нашел, что

согласие получилось бы полное, если бы все эти потенциалы уменьшить примерно на 0,8 вольта. Мы видели, что как раз такую поправку и ввел J. Franck (1922). Что же касается критического потенциала в 19,75 вольта, то Lyman говорит, что он не находит соответствующей ей спектральной линии. Это понятно, ибо, как было сказано, этот потенциал соответствует переходу $1S \rightarrow 2s$, за которым не может последовать излучения. Теперь только мы приводим результаты (исправленные) измерений. В первом столбце помещены длины волн линий, открытых Lyman'ом, во втором — сериальные обозначения (по Sommerfeld'y) этих линий, в третьем — потенциалы, вычисленные прибавлением к числу 19,75 вольта тех величин, которые получаются на основании сериальных формул. Наконец, в четвертом столбце — те критические потенциалы, которые экспериментально нашли Franck и Knipping, и которые весьма мало отличаются от полученных F. Horton'ом и Ann Davies (после их уменьшения на 0,7 вольта).

Длины волн по Lyman'y.	Сериальная формула.	Крит. пот. вычисл.	Крит. пот. наблюд.	
	$1S \rightarrow 2s$	19,75	19,75	Пот. превращения.
600,5 Å	$1S \rightarrow 2S$	20,55	20,55	
584,4 »	$1S \rightarrow 2P$	21,12	21,2	
537,1 »	$1S \rightarrow 3P$	22,97	22,9	
522,3 »	$1S \rightarrow 4P$	23,62	—	
515,7 »	$1S \rightarrow 5P$	23,92	—	
(502 Å)	$1S$	24,5	24,6	Ионизац. потенц.
вычисл.				

Согласие, действительно, полное. Потенциалу превращения 19,75 вольта не соответствует линии в спектре Lyman'a, так как переход $2s \rightarrow 1S$ безусловно невозможен. Второй потенциал 20,55 вольта также представляет интерес; он переносит электрон от $1S$ к $2S$, где его состояние также метастабильное, так как обратный переход $2S \rightarrow 1S$ запрещен принципом отбора. Но это запрещение не безусловное, и при некоторых условиях (электрическое поле) переход может произойти. Этим объясняется слабость линии 600,5 Å по наблюдениям Lyman'a. Гораздо чаще электрон, принятый ударом на огромную высоту (20,55 вольта) от $1S$ до $2S$, поднимается новым ударом или иной причиной до уровня $2P$, от которого он свободен упасть на уровень $1S$ (линия 584,4 Å).

Роль резонансной линии играет линия $2s \rightarrow 2p$, для которой $\lambda = 10830 \text{ Å}$ (около 1μ), ибо для электрона, поднятого на орбиту $2p$, имеется только один обратный путь $2p \rightarrow 2s$. Это подтверждается наблюдениями F. Paschen'a (1914), который нашел, что если освещать гелий лучами $\lambda = 1 \mu$, то происходит полный резонанс, т.е. вся энергия вновь излучается гелием. Аналогичная линия $2S \rightarrow 2P$ не есть резонансная линия, ибо электрон может от орбиты $2P$ перейти на любую из орбит $1S$ или $2S$. Соответственно Paschen нашел, что при освещении гелия лучами $\lambda = 2 \mu$ только часть энергии излучается с длиной волны $\lambda = 2 \mu$.

Первый неупругий удар в гелии при 19,75 вольта (исправлено) нашли также В. И. Павлов (1914), С. В. Vazzoni (1916), J. M. Venade (1917) и G. Déjardin. Чтобы от ионизированного гелия He^+ оторвать второй электрон, требуется работа, которая в 4 раза больше работы отрыва электрона от атома водорода. Последняя, как мы увидим, равна 13,5 вольта. Таким образом получается

$$24,5 + 4 \cdot 13,5 = 78,5 \text{ вольта.}$$

Электрон, обладающий скоростью в 78,5 вольта, может сразу вызвать двойную ионизацию гелия. Наблюдения Franck'a и Knipping'a, а также F. Horton'a (1920) действительно обнаружили критический потенциал около 79 вольт.

II Неон, аргон, криптон и ксенон. J. Franck и G. Hertz нашли критический потенциал у неона в 16 вольт, для аргона в 12 вольт. Сопоставляя измерения свои и других ученых, Horton'a и A. Davies, а также Rentschler'a, J. Franck дает следующую табличку для неона.

Возбуждения.	Ионизац. потенц.	
16 вольт	—	Franck и Hertz
17,8 »	22,8 вольт	Horton и Davies
—	21 »	Rentschler.

Более точные результаты дала новая работа G. Hertz'a (1923), произведенная по усовершенствованному способу. Наличие неупругих ударов определялась появлением электронов со скоростью, равной нулю. Его результаты следующие:

	Возбуждения.	Ионизац. потенц.
Неон	16,65 вольт	21,5 вольт
	18,45 »	
Аргон	11,55 »	15,3 вольт
	13,0 »	
	14,0 »	

Спектр неона был, как мы видели, расчленен на серии Paschen'ом. G. Hertz доказывает, что возбуждение при 16,65 вольт соответствует группе четырех линий типа $1s - 2s$, а возбуждение при 18,45 вольт в группе типа $1s - 2p$. Весьма интересно следующее явление, которое удалось наблюдать G. Hertz'у. Он исследовал спектр, испускаемый неоном под влиянием ударов электронов, движущихся с возможно постоянною скоростью. Он мог достигнуть того, что при определенном значении этой скорости появляются красные линии 6402 и 6143 Å и несколько более слабых красных линий типа $2s - 2p$, но отсутствовала желтая линия 5852 Å, которая при нормальных условиях наиболее яркая спектра неона. При увеличении скорости электронов на несколько десятых вольта желтая линия ярко выступала. Вычисление показывает, что для возбуждения желтой линии требуется всего 0,4 вольта больше, чем для возбуждения двух красных линий. Для аргона сравнение со спектром еще невозможно. В 1924 г. появи-

лась новая работа G. Hertz'a, в которой даны снимки спектров, возбужденных ударами электронов при различных строго определенных скоростях. Для Hg скорости 8,7 и 9,7 вольт, для He 23,6 и 24,4 вольт, для неона 18,7 — 18,9 — 19,2 — 19,6 и 20,0 вольт. Чрезвычайно интересно постепенное увеличение числа линий даже при увеличении скорости на 0,2 вольт.

Криптон и ксенон впервые исследовала H. Sporer (1923). Она нашла для криптона возбуждения при 8,4 и 9,6 вольт и ионизационный потенциал между 12 и 13 вольтами; для ксенона возбуждения около 8,0 и 8,8 вольт и ионизационный потенциал между 11 и 12 вольтами.

В конце 1924 г. появилось предварительное сообщение G. Hertz'a, который (сотрудник R. K. Kloppfers) точно исследовал криптон и ксенон и кроме того (сотрудник J. C. Scharp de Visser) еще раз неон. Hertz дает следующую табличку для благородных газов.

	Возбужденне.	Ионизация.
He	19,77 — 20,55	24,5
Ne	16,6 — 18,5	21,5
Ar	11,5 — 13,0 — 13,9	15,4
Kr	9,9 — 10,5 — 11,5 — 12,1	13,3
Xe	8,3 — 9,9 — 11,0	11,5

§ 5. Результаты. Другие вещества. В § 5 мы рассмотрели пары металлов и благородные газы, т.е. вещества, не обладающие атомо-электронным средством. Речь шла о столкновении электронов с атомами. Теперь мы перейдем к изложению результатов исследований дву- и многоатомных газов, а также некоторых других веществ.

Двуатомные газы. Здесь мы имеем дело со столкновениями электронов с молекулами. Это явление представляется гораздо более сложным, чем столкновения с атомами. Удары никогда не бывают вполне упругими; даже при скоростях электронов, при которых о квантовом переходе энергии речи быть не может, происходит некоторая потеря энергии электронов, которая тем больше, чем больше средство молекул к электронам. Мерию этого средства служит работа диссоциации отрицательного иона на нейтральную молекулу и электрон. Далее, удар электронов может вызвать химические процессы, напр., диссоциацию молекул; не известно, подвергаются ли и эти процессы квантовым условиям. Экспериментальное затруднение происходит еще от того, что на электродах легко образуются электрические двойные слои, вследствие адсорпции отрицательных ионов. Эти слои затрудняют определение скоростей электронов. Ко всему этому следует прибавить, что нам неизвестно строение ни одной молекулы. Результаты опытов, как мы увидим, не согласуются с вычислениями, основанными на различных, гипотетически предложенных моделях строения молекул. Вспомним еще, что неоднаатомные газы дают спектры полосатые, так что здесь отпадает игравшее в § 4 столь большую роль сравнение критических потенциалов с соответствующими спектральными линиями. Мы рассмотрим, прежде всего, водород, преимущество которого заключается в том, что его средство к электрону весьма незначительно.

И. Водород. Ультрафиолетовая спектральная серия атома водорода, открытая Lyman'ом, имеет, как мы видели, формулу

$$R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\}, \dots \dots \dots (14)$$

где ν частота колебаний и $R = 3,29 \cdot 10^{15}$ постоянная Ридберга. Для первой линии этой серии ($m = 2$) имеем $\nu = \frac{3}{4}R$, откуда по формуле $eV = h\nu$ получается

$$V = 10,2 \text{ вольта}, \dots \dots \dots (14, a)$$

как первый критический потенциал. Предел этой серии находится при $\nu = R$, а это дает для ионизационного потенциала V_i атома водорода

$$V_i = 13,6 \text{ вольта} \dots \dots \dots (14, b)$$

Опыты производят, однако, не с атомным, но с молекулярным водородом (кроме одной работы 1924 г., см. ниже), и тут является вопрос о сущности ионизации молекулы H_2 . Мы познакомились с первоначальной моделью, предложенной Бором: два электрона движутся по одной круговой орбите, плоскость которой перпендикулярна к прямой, соединяющей два ядра, и проходит через ее середину. Если допустить, что ионизация заключается только в отрывании одного электрона, при чем другой продолжает двигаться по квантовой орбите в той же плоскости, то вычисление дает $V_i = 17,9$ вольта. Но Бор показал, что оставшаяся система, два ядра и один электрон находились бы в неустойчивом состоянии. Он полагал, что ионизация молекул должна сопровождаться диссоциацией, так что в результате ионизирующего удара должны получиться один нейтральный атом водорода, один свободный электрон и один положительный водородный ион, т.е. протон. Для такого распада требуются 16,3 вольта. Вычитая это от 17,9 вольта, получаем 2,6 вольта, затраченные на диссоциацию молекулы, между тем как по термо-химическим вычислениям J. Langmuir'a работа диссоциации равна 3,5 вольта. Таким образом, предположение Бора также не может соответствовать действительности. В этом одна из причин, но не единственная, заставляющая вообще отказаться от предложенной Бором модели молекулы водорода.

По согласным между собой наблюдениям многих ученых, первое возбуждение водорода H_2 происходит при потенциале $V = 11$ вольтам. Это число получили Franck и Hertz, В. И. Павлов, F. Mayer, F. M. Bishop, F. S. Goucher, B. Davis и F. S. Goucher. Из них Bishop находит второй критический потенциал при 15,7 вольтах. B. Davis и F. S. Goucher, пользуясь своим способом отделения друг от друга действий радиации и электронных ударов, нашли

Ионизация ударом и радиацией	10,8	вольт	}	. . . (15)
Радиация	13,6	»		
Ионизация	15,8	»		

Последнее число почти совпадает с числом *Bishop*'а. Приводим результаты еще некоторых исследований:

	Возбужд. атома.	Сильная ионизация.	Слабая ионизация.
Foote и Mohler	10,6 —	16,4	13,1
Horton и Davics	10,5 13,9	16,9	14,1
Found	— —	15,8	—
Compton и Olmstead	10,8 13,4	15,8	11

Повидимому, наилучшие результаты дала *Thea Krüger* (1921):

	Неисправл.	Исправл.
1. Слабая ионизация и слабое ультрафиол. излучение . .	11,5 в.	—
2. Сильное излучение (абсол. число по <i>Davis</i> и <i>Goucher</i>).	13,6 »	12,9 в.
3. Первая сильная ионизация	17,1 »	16,4 »
4. Вторая сильная ионизация	30,4 »	29,7 »

Числа первого столбца дает сама *Thea Krüger*; числа второго приводит *Sommerfeld* (*A* и *& S.*, 4-е изд., стр. 518, 1924), вычитая 0,7 вольта, согласно поправке, введенной *J. Franck*'ом в 1922 г. (см. § 4). Однако, *Thea Krüger* определила все числа, исходя из числа 13,6, которое дали *Davis* и *Goucher*, так как из ее наблюдений оно не могло быть точно установлено. Остается неясным, следовало ли ту же поправку ввести и в число *Davis*'а и *Goucher*'а. Оставляя в стороне вопрос о строении молекулы H_2 , *Thea Krüger* дает следующий обзор возможных изменений этой молекулы, когда она подвергается электронным ударам.

1. Один электрон вырывается из молекулы: $H_2 = H_e^+ + e$.

2. Молекула распадается на нейтральный и на возбужденный атомы; ионизация не происходит. Если V_r резонансный потенциал и D работа диссоциации, то затраченная энергия равна $D + V_r$.

3. Происходит диссоциация молекулы и ионизация одного из атомов; если V_i ионизационный потенциал, то затрачена энергия $D + V_i$.

4. Молекула распадается на один возбужденный и один ионизированный атом. Затрачена энергия $D + V_r + V_i$.

5. Молекула распадается на два возбужденных атома; энергия $D + 2V_r$.

6. Молекула распадается на два ионизированных атома; энергия $D + 2V_i$.

Thea Krüger полагает, что найденные ею числа 17,1 в. и 30,4 в. соответствуют случаям 3 и 5. В таком случае имеем:

$$D + V_i = 17,1 \quad D + 2V_i = 30,4,$$

откуда $V_i = 13,3$ вольта и $D = 3,8$. Однако, она принимает для V_i 13,5 вольта (по вычислению Бора) и находит

$$D = 3,5 \pm 0,3 \text{ вольта,}$$

что согласно с числом *J. Langmuir*'а 3,6 вольта. (*T. Jsnardi* находит $D = 4,1$ в., а *F. Herzfeld* $D = 4,5$ в., *W. Nernst* принимает число 4,3 в.) Число 13,6 в., найденное ею, *Thea Krüger* считает соответствующим второму случаю, т.-е. полагает $D + V_r = 13,6$ в., откуда $V_r = 10,1$ в. При

$V = 3,5$ в. незаметно потери энергии электронами, откуда следует, что удар электронов не производит диссоциации водородных молекул. Наконец, слабую ионизацию при 11,5 в. она приписывает образованию молекулярного иона H_2^+ . W. Aich (1922) нашел, что при первой ионизации (17,1 в., исправленное 16,4 в.) действительно возникают свободные водородные ядра H^+ .

Предположение, что при 11,5 вольта (исправл. 10,8 в.) возникают молекулы H_2^+ , нельзя считать правильным: J. Franck полагает, что около 11 вольт возбуждается ультрафиолетовый, полосатый спектр (вблизи $\lambda = 100 \text{ \AA}$). W. Pauli и K. W. Niessen нашли теоретически, что ионизационный потенциал, при котором образуется H_2^+ , должен находиться около 23,7 в. Как видно из таблички, K. T. Compton и P. S. Olmstead нашли при 10,8 в. возбуждение молекулы с излучением. К совершенно другим результатам пришел H. D. Smyth (1924), который соединил метод электронных ударов с методами магнитных отклонений. Он находит, 1) что при 16,4 в. возникают молекулы H_2^+ , 2) что ионы H^+ появляются только при V больше 20,6 в., 3) что при не очень малом давлении H^+ появляется и ниже 20,6 в., как нашел W. Aich.

J. Langmuir (1920) предложил новую модель водородной молекулы, которую мы не описываем, так как она не дает лучших результатов, чем модель Бора. Обозревая все вышеизложенное, мы должны сказать, что вопрос о критических потенциалах молекулы водорода весьма далек от сколько-нибудь удовлетворительного решения. Величины этих потенциалов приблизительно известны, но точность их определения не превышает нескольких десятых вольта. Физическое же их значение остается неустановленным.

В заключение укажем на замечательную работу P. S. Olmstead'a и P. T. Compton'a (1923), которым удалось измерить целый ряд радиационных потенциалов атома водорода. Они пользовались цилиндрической печью (4 см длины и 1 см диаметра) из вольфрамовой свернутой пластинки. Печь находилась при 2800° ; она содержала водород под давлением нескольких сотых миллиметра; при этих условиях водород на 99% диссоциирован. Внутри первого находится второй вольфрамовый полый цилиндр; оба цилиндра соединены основаниями и находятся поэтому при общем потенциале. Источником электронов служит платиновая, с одного конца сплюснутая проволока, покрытая окисью; она находится внутри печи и ею нагревается. Перемещая ее вдоль оси печи, можно менять температуру конца проволоки, а след. и напряжение электронного потока. Между проволокой и внутренним цилиндром действует напряжение V , ускоряющее электроны. Возникающее излучение падает на пластинку, находящуюся вне печи, и отмечается фотографическим эффектом, который оно возбуждает. Чтобы положительно или отрицательно наэлектризованные частицы не могли попасть от печи на пластинку, введены между ними электрические поля, которые отгоняют эти частицы. Кривая, изображающая зависимость силы фотоэлектрического тока от напряжений V , имеет ряд перегибов, подобно кривой, изображенной на рис. 53. Этими перегибами определяются радиационные потенциалы 10,15—12,05—12,70—13,00—13,17—13,27—13,54 вольта. Они в пределах ошибок наблюдений ($< 0,05$ вольта) совпа-

дают с теми, которые, на основании теории Бора, вычисляются для атома водорода. Действительно, в гл. III, § 2, II, мы имели формулу (6, а) для ультрафиолетовой серии (L y m a n ' a) водорода

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\}$$

Ее первая, головная линия находится при $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$, а ее край у $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$. Если в формулу (2)

$$\lambda \left(\text{\AA} \right) = \frac{12340}{V \text{ (ВОЛЬТ)}}$$

подставить радиационные потенциалы, которые нашли Olmstead и Compton, то получаются как раз длины волн линий серии L y m a n ' a. Заметим, что число 12340 не вполне точно, но мы его сохраняем, как и Sommerfeld в 4-ом издании A. & S., в виду легкости его запоминания.

II. Кислород и азот. Эти газы исследовались теми же учеными, с именами которых мы встречались раньше; к ним можно еще прибавить H. D. Smyth (1919), Karrer (1919) и E. Brandt (1921). Приводим числа для кислорода (VI группа периодической системы):

	Возбуждение.	Ионизация.
Franck и Hertz	9 вольтов	—
F. Mayer	9,5 »	—
Hughes и Dixon	9,2 »	—
Bishop	9,0 »	—
Foote и Mohler	7,91 »	15,5 вольта

Указать для соответствующих λ их положение в спектральных сериях невозможно.

Относительно азота (V группа периодической системы) имеется новое исследование Erich Brandt'a (1921 г.), о котором мы скажем ниже.

	Возбуждение.	Ионизация.
Franck и Hertz	7,5 вольта	—
F. Mayer	11,8 »	—
Hughes и Dixon	7,7 »	—
Bishop	7,5 »	—
Davis и Goucher	7,4 и 9 в.	ОКОЛО 18 ВОЛЬТ.
H. D. Smyth	7,4 в.	—
Foote и Mohler	8,18 в.	16,9 в.
E. Brandt	7,2 и 8,5 в.	17,75 — 25,4 — 30,7 в.
Found	—	ОКОЛО 16 в.

Erich Brandt примешивал к азоту, для сравнения, гелий, ионизационный потенциал которого он принимал равным 20,05 вольта. Кроме первой ионизации при 17,75 в., которую дают и другие исследователи, он открыл еще две более высокие степени ионизации при 25,4 и 30,7 в. Большой интерес представляет исследование, которое произвел E. Brandt

по тому способу, которым пользовались Franck и Einsporn и который дал им для ртути кривую, изображенную на рис. 53. В точных пределах между 7,5 и 8,2 в. он измерил зависимость силы фотоэлектрического тока от напряжения, и притом через каждую 0,01 вольта; переведенный по формуле (2) в длины волны, этот интервал соответствует лучам от 1505 до 1645 Å. Результат показан на рис. 54; здесь виден большой ряд перегибов, из которых каждый соответствует определенной спектральной линии. На добавочном рисунке изображена та фиктивная часть ультрафиолетового спектра, которая соответствует всей кривой, при чем ширина линий взята в соответствии с величиной перегиба кривой.

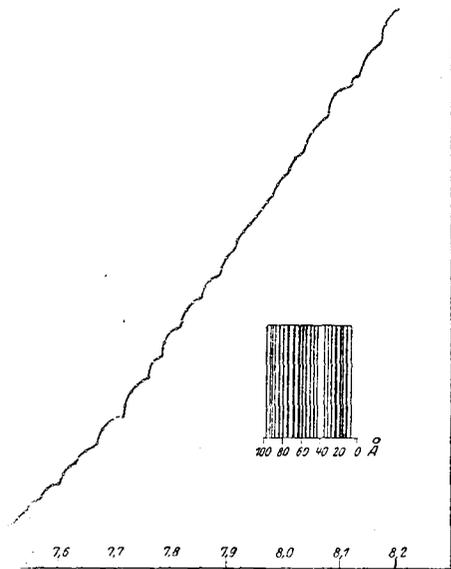


Рис. 54.

9,4 в.; при этом малая часть паров вода могла быть диссоциирована вследствие присутствия накаленной проволоки. Поэтому они стали исследовать пары вода при столь высокой температуре, что можно было считать эти пары почти вполне диссоциированными. Оказалось, что ионизация при 8 в. усиливалась, а при 9,4 в. уменьшалась по мере повышения температуры. Поэтому авторы полагают, что при 8 в. происходит ионизация атомов J , т.-е. образование положительного иона J^+ , между тем как при 9,4 в. молекула J_2 диссоциируется, и один из двух атомов ионизируется: $J_2 = J + J^+ + e$. Разница $9,4 - 8,0 = 1,4$ в. определяет работу диссоциации молекулы иода. Далее, Compton и Smyth нашли, что для флуоресцирующих паров иода ионизационный потенциал уменьшается от 9,4 в. до 6,8 в.

Для паров фосфора, мышьяка и серы найдены следующие числа:

	Возбуждение.	Ионизация.
Фосфор. Mohler и Foote (1920)	5,8 в.	13,3 в.
Мышьяк. Mohler, Foote и Rognley (1919).	4,7 »	11,5 »
Серя. Mohler и Foote (1920)	4,78 »	12,2 »

К. Т. Compton (1922) сообщает о работе Duffendack'a, который нашел первую ионизацию в азоте при 16,15 в. При 70 вольтах начинают появляться линии в видимой части спектра. Автор допускает существование ионизированных молекул N_2^+ .

Ш. Иод, фосфор, мышьяк и сера. С. G. Found (1920) нашел для иода ионизационный потенциал $V_i = 8,5$ в.; Mohler и Foote $V_i = 10,1$ в. и, кроме того, возбуждение при 2,34 в. К. Т. Compton и Н. D. Smyth (1920) нашли при нормальной температуре слабую ионизацию при 8 вольтах и сильную при

IV. Различные многоатомные газы и пары. До 1919 года были определены нижеследующие числа, которые в то время считались за ионизационные потенциалы; в действительности они, в большинстве случаев, вероятно представляют радиационные потенциалы.

	F. Mayer.	Hughes и Dixon.	Bishop.
NO	—	9,3 в.	7,5 в.
CO	14,5 в.	7,2 »	—
CO ₂	12,5 »	10,0 »	—
Cl ₂	—	8,2 »	—
Br ₂	—	10,0 »	—
HCl	—	9,5 »	—
CH ₄	13,5 »	9,5 »	—
C ₂ H ₂	—	9,9 »	—
C ₂ H ₄	—	9,9 »	—
C ₂ H ₆	—	10,0 »	—

Далее, нашли ионизационные потенциалы

HCl	Foote и Mohler (1920)	. . . 13,7 в.
CO	Found (1920) 15,0 »
	Stead и Gossling (1920)	. . . 14,5 »
	Foote и Mohler (1921)	. . . 10,1 и 14,3 в.

Кроме того, Foote и Mohler (1921) нашли возбуждение CO при
6,4 — 12,1 — 13,6 — 19,1 — 21,9 и 24,6 в.

и ионизационные потенциалы:

	Цинков. этил.	Хлорист. цинк.	Хлор. ртуть.
	12 в.	12,9 в.	12,1 в.
Резон. потенц. . .	7 »	—	—

В 1919 г. появился ряд работ M. Vogt'a и K. Fajans'a. Теоретические исследования Vogt'a относятся к учению о тех пространственных решетках, в которых кристаллизуются NaCl и KCl. Дальнейшее развитие первоначально полученных выводов дало ему возможность вычислить ионизационные потенциалы V_i галоидных кислот. Он получил следующие результаты

$$\begin{array}{ccc}
 \text{HCl} & \text{HBr} & \text{HI} \\
 V_i = 13,9 & 13,5 & 13,1 \text{ вольта}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{HCl} & \text{HBr} & \text{HI} \\ V_i = 13,9 & 13,5 & 13,1 \text{ вольта} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Мы видели, что Foote и Mohler (1920) нашли для HCl $V_i = 13,7$ в., что довольно близко к числу, указанному Vogt'ом. Замечательно, что для всех трех веществ V_i имеет приблизительно одинаковое значение, совпадающее с ионизационным потенциалом атома водорода $V_i = 13,4$ в. Это означает, что работа разделения такой молекулы на H^+ (ядро, протон) и Cl^- такая же, как и работа ионизации атома водорода по формуле $\text{H} = \text{H}^+ + e$. Отсюда следует, что связь между ядром H^+ атома водорода и электроном в нейтральном атоме, и связь между тем же ядром и ионом

галоида, напр. Cl^- , обладают одинаковой степенью крепости; результат несомненно в высокой степени интересный. Fajans, пользуясь теорией Вогна, вычисляет атомо-электронное сродство для Cl, Br и J, выражая его в больших калориях на грамм-атом этих элементов, которые выделяются, когда все нейтральные атомы грамм-атома присоединяют к себе по одному электрону. Он получает следующие числа:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 116 & 87 & 81 \frac{\text{б. кал.}}{\text{гр.-атом.}} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 116 & 87 & 81 \frac{\text{б. кал.}}{\text{гр.-атом.}} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (17)$$

Для ионизационных потенциалов HCl и т. д. он вычисляет следующие числа, мало отличающиеся от найденных Вогном, см. (16).

$$\begin{array}{ccc} \text{HCl} & \text{HBr} & \text{HJ} \\ V_i = 14,0 & 13,4 & 10,0 \text{ вольт} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{HCl} & \text{HBr} & \text{HJ} \\ V_i = 14,0 & 13,4 & 10,0 \text{ вольт} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Ионизационные потенциалы атомов Cl, Br и J тождественны с числами (17), из которых они получаются в вольтах:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 5,1 & 3,7 & 3,5 \text{ в.} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 5,1 & 3,7 & 3,5 \text{ в.} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

Затем P. Knipping, воспользовавшись термохимическими соображениями F. Haber'a, произвел теоретические вычисления и подверг новому экспериментальному исследованию HCl, HBr, HJ, а также HCN. Он находит ионизационные потенциалы

$$\begin{array}{cccc} \text{HCl} & \text{HBr} & \text{HJ} & \text{HCN} \\ V_i = 14,4 & 13,8 & 13,4 & 15,5 \dots \dots \dots \end{array} (20)$$

Эти числа близки к (16) и (18). Для атомо-электронного сродства он находит

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 98 & 68 & 61 \frac{\text{б. кал.}}{\text{гр.-атом.}} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ 98 & 68 & 61 \frac{\text{б. кал.}}{\text{гр.-атом.}} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (21)$$

Эти числа существенно отличаются от данных Fajans'ом, см. (17). Для ионизационных потенциалов атомов Cl, Br и J, выраженных в вольтах, получается

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Br} & \text{J} \\ V_i = 4,26 & 2,96 & 2,64 \text{ вольта} \end{array}$$

В. Кондратьев и Н. Семенов (Ленинград) исследовали (1924) пары HgCl_2 и HgJ_2 . Их опыты показали, что при ионизации этих паров отщепляется одновалентный отрицательный ион галоида, т.-е. Cl^- и J^- . Ионизационный потенциал приблизительно равен 11 вольтам.

§ 6. Различные вопросы. Заключение. Здесь мы рассмотрим ряд вопросов, которые не вкладываются в рамки предыдущих параграфов.

I. Возбуждение в смесях газов. В конце § 3 мы познакомились с смыслами O. Klein'a и S. Rosseland'a (1921) об электронных ударах второго рода, при которых электрон приобретает энергию от возбу-

жденного атома, при чем последний переходит в менее возбужденное или даже в нейтральное состояние. Такие удары второго рода могут происходить также при встрече возбужденного атома с нейтральной молекулой, при чем энергия переходит от атома, возбуждение которого уменьшается или уничтожается, к молекуле, вызывая ее распад или увеличивая ее тепловую энергию. Сказанное выясняет огромное значение примесей при всякого рода ионизационных явлениях. Ионизирующая или возбуждающая причина может не действовать на испытуемый газ, но вызвать возбуждение атомов примеси, которые при столкновениях передают накопленную энергию атомам испытуемого газа. Такой случай мы имеем в опытах J. Franck'a и F. Conio (1922), о которых мы здесь скажем, хотя в них возбуждение вызывалось не ударами электронов, но лучами определенной длины волны. Мы здесь вплотную подходим к группе явлений сенсibiliзации при фотохимических реакциях и к явлениям флуоресценции и фосфоресценции, которые должны быть рассмотрены отдельно. Franck и Conio брали, как основной газ, водород, диссоциация которого во всяком случае не вызывается лучами, длина волны которых больше 1200 \AA ; эти лучи водородом не поглощаются. Лучи $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ на чистый водород никакого действия не производят; но мы видели, что они, или эквивалентные им удары электронов со скоростями $V = 4,9$ вольт, см. (9) резонансный потенциал ртути, вызывают возбуждение атомов ртути. Franck и Conio примешивали пары ртути к водороду и освещали эту смесь резонансной линией $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ ртути. Оказалось, что при этом происходила диссоциация молекул водорода, возникали свободные атомы. Ртуть играла здесь роль сенсibiliзатора. Присутствие атомов водорода доказывалось раскислением порошкообразной окиси меди, а также светложелтой триоксида вольфрама, которая под действием атомов водорода принимает темносинюю, почти черную окраску. Заметим, что работа диссоциации молекулы H_2 соответствует приблизительно длине волны $\lambda = 3200 \text{ \AA}$. H. Senftleben (1924) измерял теплопроводность смеси водорода с парами ртути по способу Schleiermacher'a (т. III) и нашел резкое повышение этой величины при освещении смеси ультрафиолетовыми лучами. Это явление исчезает, когда ртуть удалит охлаждением в жидком воздухе, или если на пути лучей установить сосуд, содержащий пары ртути, поглощающие те лучи, которые должны возбуждать пары ртути, примешанные к водороду. Никакого изменения теплопроводности не наблюдается, когда водород заменить одним из благородных газов; но зато можно было заметить некоторое повышение температуры, вследствие перехода, при столкновениях, энергии возбужденных атомов ртути в энергию движения атомов газа.

II. Ионизация газов быстрыми электронами. В 1923 г. появилась работа П. И. Лукирского, исследовавшего ионизацию воздуха электронами, скорости которых находились между 200 и 1000 вольт. R. Whiddington нашел, что при прохождении электронов через тонкие слои металлов скорости электронов меняются по закону

$$v_x^4 - v_0^4 = ax, \dots \dots \dots (22)$$

где v_0 первоначальная скорость, v_x скорость после прохождения через слой толщины x ; a постоянная, зависящая от рода металла. Полагая, что тот же закон справедлив и для газов, и определив в воздухе наибольший пробег электронов, Whiddington нашел для воздуха $a = 2.10^{10}$. Полагая, что формула (22) применима к воздуху и a имеет указанное значение, а также пользуясь результатами S. Bloch'a и других ученых, определивших число пар ионов, образуемых электроном данной скорости на своем пути, П. И. Лукирский вычисляет среднюю энергию, затрачиваемую в воздухе электронами различных скоростей на одну ионизацию. Оказывается, что в широких пределах скоростей от 25000 до 238000 вольт на одну ионизацию тратится одно и то же количество энергии, в среднем равная

$$V_i = 69,8 \text{ вольта} \dots \dots \dots (23)$$

Эту же работу ионизации П. И. Лукирский определил опытным путем для скоростей от 200 до 1000 вольт. Для этой цели был построен прибор, в котором обычным способом придавалась электронам, испускавшимся накаленной проволокой, определенная скорость. Они проходили, в виде тонкого пучка, через столб газа (давление от 0,001 до 0,02 мм), частицы которого подвергались ионизации. Общее число электронов, прошедших через газ, измерялось силой тока, при отводе их в землю. Условия были подобраны так, что рассеяние электронов внутри газа было весьма мало. Число возникших ионов определялось отклонением их к одной из пластинок конденсатора, при чем магнитное поле, перпендикулярное к электрическому, не давало электронам отклоняться от прямолинейного пути. Распределение скоростей между электронами после их прохождения через газ определялось обычным способом при помощи замедляющего поля. Отсюда можно было определить среднюю энергию, потерянную одним электроном при прохождении через газ (воздух), и, наконец, потерю энергии на одну ионизацию. В следующей табличке показаны результаты. В первом столбце помещены первоначальные скорости V электронов в вольтах; во втором — число N ионов, образованных на 1 см пути при давлении в 0,001 мм; в третьем — то же число по наблюдениям Kossel'a; наконец, в четвертом — потеря энергии на одну ионизацию.

V	N		
	Лукирский	Kossel.	
200 в.	0,102	0,10	52,7 в.
300 »	0,096	0,093	65,2 »
400 »	0,072	0,073	68,9 »
600 »	0,040	0,042	69,2 »
1000 »	0,0345	0,033	70,1 »

Для каждого V измерения производились при различных давлениях воздуха. Для всех скоростей V от 400 до 1000 вольт получилась почти одна и та же потеря энергии. Замечательно, что она весьма близка к величине (23), вычисленной на основании работ Whiddington'a для весьма больших скоростей. Если допустить, что энергия электрона, потерянная при столкновении, затрачивается, главным образом, на ионизацию,

то приходится допустить, что при больших скоростях ударяющих электронов вырывается электрон не от наружного слоя, но от одного из слоев внутренних. Уменьшение потерь энергии в случае меньших скоростей (200 и 300 в.) может быть объяснено тем, что при таких скоростях электроны производят ионизацию как с внутренних, так и с внешних электронных колец, затрачивая на первую 69 в., а на вторую 18 в., вследствие чего средняя потерянная энергия и должна быть меньше 69 вольт.

III. Ионизация ударом положительных ионов и частиц α . Вопросом об ионизации положительными ионами много занимался J. S. Townsend. Эти работы тесно связаны с теми, о которых было сказано в т. V (см. также начало § 1 этой главы); ограничиваемся указанием (в обзоре литературы) той книги, в которой относящиеся сюда работы Townsend'a и других ученых им же изложены.

J. J. Thomson доказал, что медленно движущиеся ионы, которые в кружковых трубках движутся по направлению, обратному катодным лучам, выбрасывают при столкновениях из разного рода атомов более одного электрона. Так, напр., они ионизируют атом ртути, вырывая из него либо один, либо восемь электронов. R. A. Millikan и его сотрудники Gottschalk и Kelly исследовали (1920) ионизацию атомов частицами α , которые можно рассматривать как весьма быстро движущиеся положительные ионы гелия, и притом дважды ионизированные. Названные ученые пользовались методом Millikan'a, описанным в гл. I, §§ 1 и 2. Капля (масло) удерживалась неподвижной между горизонтальными пластинками конденсатора, при чем верхняя пластинка электризовалась отрицательно. Частицы α вылетали от близко расположенного *RaBr* и потому обладали большою скоростью. Частицы газа или пара, которые ионизировались частицей α , находясь как раз под каплей, направлялись электрическим полем вверх и попадали на каплю, что отмечалось ее движением вверх. Заряд, полученный каплей, определялся, как описано в гл. I, §§ 1 и 2. Были исследованы: воздух, углекислый газ, четыреххлористый углерод CCl_4 , иодистый метил CH_3I и $Hg(CH_3)_2$, при чем частицы α встречались с атомами H, C, O, N, Cl, J и Hg. Всего наблюдалось 2200 случаев отложения иона на капле. Оказалось, что в 2195 случаях молекула потеряла при ударе частицы α только один электрон; в пяти случаях казались вырванными два электрона, но эти случаи ($1/4\%$) сомнительны. Таким образом, получился важный результат: быстрые частицы α вырывают из молекулы только один электрон. Несколько позже R. A. Millikan и J. K. Wilkins исследовали тем же способом ионизацию медленными частицами α ; разница заключалась в том, что радиоактивное вещество (полоний) помещалось на таком расстоянии от капли, чтобы конец пробега частицы находился под каплей. В этом случае ионы, осаждающиеся на капле, получаются от действия частиц α , обладающих сравнительно уже небольшою скоростью. Во всех веществах, кроме гелия, и при этих условиях наблюдалась только единичная ионизация, т.-е. вырывание одного электрона. Для гелия оказалось, что в 16% всех случаев происходит двойная ионизация; атом гелия теряет оба электрона, т.-е. при встрече с частицей α как бы сам превра-

щается в частицу α . Не лишне вспомнить, что искровой спектр (гл. V, § 3, I) несомненно испускается дважды ионизированными атомами.

IV. Вопросы теоретические. Из многочисленных теоретических работ, посвященных вопросам, рассмотренным в этой главе, мы упомянем о немногих.

Н. Семенов и А. Вальтер (1923) изучали электрическое поле около металлической сетки и определили форму и расположение эквипотенциальных поверхностей. Основываясь на полученных результатах, Н. Семенов (1923) указал, что пользование сеткой может внести ошибку в результаты измерений критических потенциалов. При этих измерениях предполагается, что электроны обладают скоростью, которая определяется потенциалом сетки. Однако, некоторые поверхности уровня тесно окружают проволоки сетки, а потому электроны, проходящие через середины просветов, не пересекая этих поверхностей, приобретают меньшую скорость, чем предполагается. При измерении критических потенциалов это может вызвать ошибку в несколько десятых долей вольта.

Кроме теории J. S. Townsend'a, рассмотренной в т. V, существуют еще теории Bergen Davis'a (1907) и K. T. Compton'a (1916), в которых, однако, еще не приняты во внимание результаты выше рассмотренных опытных определений критических потенциалов. В 1924 г. появились две новые теории ионизации при ударе. Первая, очень сложная, принадлежит L. Heis'y, который, в отличие от Townsend'a, принимает во внимание упругие удары и предполагает, что ионизация атома происходит только в том случае, когда кинетическая энергия ударяющего электрона до удара больше средней энергии, требуемой для ионизации. Предполагается, далее, что освобожденный электрон не обладает кинетической энергией. Если энергия ударяющих электронов меньше требуемой величины, то лишь часть удара сопровождается передачей энергии от электрона к атому. Результаты теории согласны с опытами Townsend'a и с общим характером результатов опытов Franck'a и Hertz'a и других ученых. G. Joos и H. Kulenkampff приняли во внимание, что при ударе должен сохраниться не только общий запас энергии, но и не меняться сумма количеств движения. Это обстоятельство вводит некоторую поправку в обычные формулы, которая, однако, ничтожно мала в случае удара электрона. Но когда мы имеем дело с ударом иона или частицы α , то поправка оказывается значительной.

V. Другие случаи ионизации. Мы посвятили всю эту главу вопросу об ионизации газов электронным ударом и лишь слегка коснулись случая ионизации положительными ионами и частицами α . Общий вопрос об ионизации газов уже был рассмотрен в т. V, гл. XIX, а ионизация рентгеновыми лучами также в гл. XIII, § 11. Мы совершенно пропустили вопрос об ионизации ультрафиолетовыми и видимыми лучами, так как этот вопрос лучше рассмотреть в связи с современным учением о флюоресценции, фосфоресценции и фотохимических явлениях, хотя некоторые исследования, напр., о сенсibilизированной флюоресценции тесно примыкают к тому, что выше было рассмотрено. Об ионизации лучами β мало известно; о ней упоминает R. H. Millikan в своей известной книге «Электрон».

VI. Заключение. Огромное значение измерения критических потенциалов заключается в той глубокой связи, которую оно имеет с вопросами о строении атома и о спектральных сериях. Результаты этих измерений служат блестящим подтверждением учения Бора. J. Franck и G. Hertz (1919) и затем J. Franck (1921) дали формулировку значения измерения критических потенциалов, из которой мы заимствуем некоторые части. Возможные при электронных ударах возбуждения нейтрального атома соответствуют линиям спектра поглощения данного газа. Ионизационный потенциал соответствует пределу ультрафиолетовой спектральной серии. Изучение неупругих ударов и вызванных ими излучений дает возможность распределения спектральных линий в серии. Совокупность всех произведенных измерений критических потенциалов дает возможность определения численного значения постоянной Планка h . Эти же измерения послужили к открытию спектральных линий в таких областях спектра, которые недоступны (или в то время были недоступны) чисто оптическим методам. Они же решали вопрос о правильности моделей атомов и молекул (атом гелия, молекула водорода). Они подтвердили существование метастабильных состояний атомов. Наконец, они доказали наличие связи между ионизацией и диссоциацией молекул. Добавим, что они пролили свет на вопрос об атомо-электронном средстве.

ЛИТЕРАТУРА.

К § 2.

- Schuster*. Proc. R. Soc. 37, p. 317, 1884.
J. J. Thomson. Phil. Mag. (5) 50, p. 278, 1900; (6) 1, p. 361, 1901.
J. S. Townsend. Phil. Mag. (6) 1, p. 198, 1901; Theorie of ionisation of gases by collision, London, 1910.
P. Lenard. Ann. d. Phys. (4) 8, p. 149, 1902; 92, p. 447, 1903.
J. Stark. (4) 7, p. 417, 919, 1902; Elektriz. in Gasen; Phys. Ztschr. 1908, p. 481, 889.
O. v. Baeyer. Verh. d. D. phys. Ges. 190, 8, p. 96.
H. Dember. Ann. d. Phys. (4) 30, p. 137, 1909.
J. S. Townsend. Phil. Mag. (6) 40, p. 505, 1920.
J. S. Townsend и *V. A. Bely*. Phil. Mag. (6) 42, p. 873, 1921.
J. Franck и *G. Hertz*. Verh. d. D. phys. Ges. 1913, p. 34, 373, 613, 929; 1914, p. 12, 457, 512; 1916, p. 213; Phys. Ztschr. 1913, p. 1115; обзор: Phys. Ztschr. 1916, p. 409, 430.
Ramsay и *Collie*. Proc. R. Soc. 59, p. 259, 1896.
Eva v. Bahr и *J. Franck*. Verh. d. D. phys. Ges. 1914, p. 57.
В. И. Павлов. Proc. R. Soc. 90, p. 398, 1914.

К § 3.

- F. H. Newman*. Phil. Mag. (6) 28, p. 753, 1914.
F. S. Goucher. Phys. Bev. (2) 8, p. 561, 1916.
N. Åkeson. Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1914, № 21; Lunds Årsskrift N. F. Åfd. 2, Bd. 12, 1916.
H. Rau. Würzburg. Ber. phys.-med. Ges. 1914, p. 20.

- J. C. Mc Lennan & J. P. Henderson.* Proc. R. Soc. 91, p. 485, 1915; 92, p. 305, 1916, 93, p. 574, 1916.
- J. C. Mc Lennan & A. Thomson.* Proc. R. Soc. 92, p. 584, 1916.
- J. C. Mc Lennan & J. F. T. Young.* Proc. R. Soc. 95, p. 273, 1919.
- J. T. Tate.* Phys. Rev. (2) 7, p. 686, 1916; 10, p. 77, 1917.
- B. Davis & F. Goucher.* Phys. Rev. (2) 10, p. 84, 1917.
- K. T. Compton.* Phil. Mag. (6) 40, p. 553, 1920.
- F. Horton и Ann Davies.* Proc. R. Soc. 95, p. 108, 1919.
- J. Franck и P. Knipping.* Phys. Ztschr. 1919, p. 481; Ztschr. f. Phys. 1, p. 320, 1920.
- P. D. Foote и F. L. Mohler.* Phys. Rev. [2] 15, p. 321, 1920; 17, p. 394, 1921.
- C. G. Found.* Phys. Rev. (2) 15, p. 132, 1920.
- G. Stead и R. S. Gosling.* Phil. Mag. 40, p. 413, 1920.
- R. A. Millikan.* Phys. Rev. (2) 9, p. 378, 1917.
- T. C. Hebb.* Phys. Rev. (2) 9, p. 371, 1917; 11, p. 170, 1918; 12, p. 482, 1918; 15, p. 130, 1920.
- K. J. Van der Rijl.* Phys. Rev. (2) 10, p. 546, 1917.
- O. Stern и M. Volmer.* Phys. Ztschr. 1919, p. 183.
- K. T. Compton.* Phys. Rev. (2) 15, p. 13, 476, 1917.
- O. Klein и S. Rossetland.* Ztschr. f. Phys. 4 p. 46, 1921.
- J. Franck.* Phys. Ztschr. 1921, p. 443; Ztschr. f. Phys. 9, p. 259, 1922.

К § 4.

- B. Davis и F. S. Goucher.* Phys. Rev. (2) 10, p. 84, 101, 1917; 13, p. 1, 109, 1919.
- F. Horton.* Phil. Mag. (6) 34, p. 461, 1917.
- F. Horton a. Ann Davies.* Proc. R. Soc. 95, p. 333, 408, 1919; 96, p. 1, 23, 1920; 97, p. 1, 1920; 98, p. 124, 1920; 102, p. 131, 1922; Phil. Mag. (6) 39, p. 592, 1920; 41, p. 921, 1921; 42, p. 746, 1921; 43, p. 1020, 1922; 44, p. 1140, 1922; 46, p. 872, 1923; Phys. Rev. (2) 15, p. 498, 1920.
- Ann Davies.* Proc. R. Soc. 100, p. 599, 1922; Phil. Mag. 45, p. 786, 1923.
- F. Horton a. Doris Bailey.* Phil. Mag. (6) 40, p. 440, 1920.
- P. Foote a. F. Mohler.* Phil. Mag. (6) 37, p. 33, 1919; Phys. Rev. (2) 15, p. 321, 555, 1920; Sc. Rap. Bur. Stand. № 400, 1920; Journ. opt. Soc. Amer. 4, p. 44, 1920.
- P. Foote, Rongley a. F. Mohler.* Phys. Rev. (2) 13, p. 59, 1919.
- J. Tate a. P. Foote.* Phil. Mag. (6) 36, p. 64, 1918.
- F. Mohler, P. Foote a. W. Meggers.* Sc. pap. Bur. Stand. № 403, 1920.
- F. Mohler, P. Foote a. Stimson.* Phil. Mag. (6) 40, p. 73, 1920; Phys. Rev. (2) 14, p. 534, 1920; Sc. pap. Bur. Stand. № 368, 1920.
- P. Foote a. W. Meggers.* Phil. Mag. (6) 40, p. 80, 1920; Sc. pap. Stand. № 403, 1920.
- P. Foote.* Wash. Akad. 7, p. 517, 1917.
- A. L. Hughes a. A. A. Dixon.* Phys. Rev. (2) 10, p. 495, 1917.
- F. M. Bishop.* Phys. Rev. (2) 9, p. 567, 1917; 10 p. 244, 1917.
- J. Franck и E. Einsporn.* Ztschr. f. Phys. 2, p. 18, 1920.
- E. Einsporn.* Diss. Berlin, 1920.
- J. Franck.* Ztschr. f. Phys. 11, p. 155, 1922.
- F. Paschen.* Annal. d. Phys. (4) 45, p. 625, 1914.
- B. H. Pascoe.* Proc. R. Soc. 90, p. 398, 1914.
- C. B. Bazzoni.* Phil. Mag. (6) 32, p. 566, 1916.
- J. M. Benade.* Phys. Rev. (2) 10, p. 77, 1917.
- G. Déjardin.* Journ. de phys. (6) 4, p. 121, 1923; C. R. 175, p. 952, 1922.
- H. C. Rentschler.* Phys. Rev. (2) 13, p. 297, 1920; 14, p. 503, 1928.
- G. Hertz.* Proc. Amst. 25, p. 179, 442, 1922; Verh. d. D. phys. Ges. 1922, p. 42; Ztschr. f. Phys. 18, p. 307, 1923; 22, p. 18, 1924.
- H. Spöner.* Ztschr. f. Phys. 18, p. 249, 1923.
- G. Hertz.* Naturwissenschaften 1924, p. 1211.

К § 5.

- F. Mayer.* Ann. d. Phys. (4) 45, p. 1, 1914.
J. Franck, P. Knipping и *Thea Krüger.* Verh. d. D. phys. Ges. 1919, p. 728.
J. Langmuir. Amer. Chem. Soc. 34, p. 860, 1912; Ztschr. f. El.-Chemie. 23, p. 217, 1917.
Thea Krüger. Annal. d. Phys. (4) 64, p. 288, 1921.
T. Isnardi. Ztsch. f. El.-Chem. 21, p. 404, 1915.
P. Herzfeld. Ann. d. Phys. (4) 59, p. 635, 1919.
W. Aich. Ztschr. f. Phys. 9, p. 372, 1922.
H. D. Smyth. Proc. R. Soc. 104, p. 121, 1915; 105, p. 116, 1924; Phil. Mag. (6) 39, 409, 1919; Phys. Rev. (2) 14, p. 409, 1919.
K. T. Compton. Proc. Amer. Phil. Soc. 61, p. 212, 1922.
P. S. Olmstead и *K. T. Compton.* Phys. Rev. (2) 22, p. 559, 1923.
W. Pauli. Annal. d. Phys. (4) 68, p. 177, 1922.
K. W. Niessen. Diss. Utrecht, 1922.
J. Langmuir. Science 52, p. 433, 1920.
Karrer. Phys. Rev. (2) 13, p. 297, 1919.
Erich Brandt. Diss. Berlin; Ztschr. f. Phys. 8, p. 32, 1921.
C. G. Found. Phys. Rev. (2) 16, p. 41, 1920.
K. T. Compton и *H. D. Smyth.* Science 51, p. 571, 1920; Phys. Rev. (2) 16, p. 51, 1920.
M. Born. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 13, 679.
K. Fajans. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 549, 714, 729.
P. Knipping. Ztschr. f. Phys. 7, p. 330, 1921.
F. Haber. Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 750.
B. Кондратьев и *Н. Семенов.* Ztschr. f. Phys. 22, p. 1, 1924; Ж. Ф. О. 51, стр. 135, 1924.

К § 6.

- J. Franck* и *F. Cario.* Ztschr. f. Phys. 11, p. 161, 1922; 17, p. 202, 1923.
H. Kopfermann. Ztschr. f. Phys. 21, p. 316, 1924.
H. Senftleben. Naturwissenschaften 1924, p. 558.
S. Bloch. Diss. Heidelberg, 1912.
П. Н. Лукирский. Ж. Р. Ф.-Х. О., стр. 93, 1923 г.
J. S. Townsend. Handbuch der Radiologie I, p. 273 — 295, 1920.
J. J. Thomson. Лучи положительного электричества, нем. перев., стр. 46, 1913.
R. A. Millikan, Gottschalk и *Kelly.* Phys. Rev. (2) 15, p. 157, 1920.
R. A. Millikan и *T. R. Wilkins.* Phys. Rev. (2) 18, p. 457, 1921.
Н. Семенов и *А. Вальтер.* Ztschr. f. Phys. 17, p. 67, 1923.
Н. Семенов. Ztschr. f. Phys. 19, p. 31, 1923.
B. Davis. Phys. Rev. 24, p. 93, 1907.
K. T. Compton. Phys. Rev. (2) 7, p. 489, 501, 509, 1916; 11, p. 234, 1918.
L. Heis. Phys. Ztschr. 1924, p. 25.
G. Joos и *Н. Kulenkampff.* Phys. Ztschr. 1924, p. 257.
J. Franck и *G. Hertz.* Phys. Ztschr. 1916, p. 409, 430; 1919, p. 132.
J. Franck. Phys. Ztschr. 1921, p. 388, 409, 441, 466.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

Предисловие	стр. 3
-----------------------	--------

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ЗАРЯД И МАССА ЭЛЕКТРОНА.

§ 1. Первые опыты Millikan'a	5
§ 2. Окончательные опыты Millikan'a	7
§ 3. Определение e из наблюдений броуновского движения	13
§ 4. Вопрос о существовании суб-электронов	18
§ 5. Удельный заряд электрона	22
Литература	23

ГЛАВА ВТОРАЯ.

УЧЕНИЕ О КВАНТАХ.

§ 1. Возникновение учения о квантах	25
§ 2. Кванты энергии и кванты действия. Нулевая энергия	29
§ 3. Квантование. Адиабаты	36
§ 4. Предварительное о световых квантах	41
§ 5. Вывод А. Einstein'a формулы Planck'a для черного излучения	43
Литература	47

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

СТРОЕНИЕ АТОМА.

§ 1. Порядковое число элемента	48
§ 2. Некоторые предварительные понятия	52
I. Изотопы	52
II. Закономерности в спектрах	53
III. Масса и энергия движущегося тела	57
IV. Потенциальная энергия двух зарядов	58
V. Модели атома, предложенные до 1913 года	59
§ 3. Первоначальная теория Бора. Возможные орбиты	60
§ 4. Первоначальная теория Бора. Энергия и излучение	65
§ 5. Атомы, содержащие более одного электрона вне ядра. Молекулы. Предварительный обзор	71
§ 6. Эллиптические орбиты. Принцип отбора	77
§ 7. Объяснение Зоммерфельдом спутников спектральных линий водорода и гелия	86
Литература	94

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

СТРОЕНИЕ АТОМА ПРИ $Z > 1$.

	СТР.
§ 1. Периодическая система элементов. Слой и подгруппы	95
§ 2. Дальнейшее развитие учения о строении атома	99
I. Распределение в пространстве	99
II. Состояния атомов	100
III. Метастабильное состояние	101
IV. Строение гелия	101
V. Значение для химии	102
§ 3. Магнетон. Квантование в пространстве	103
§ 4. Атомное ядро и его раздробление	108
§ 5. Строение атомного ядра	115
Литература	118

ГЛАВА ПЯТАЯ.

УЧЕНИЕ О ЛИНЕЙНЫХ СПЕКТРАХ.

§ 1. Серийные формулы	120
§ 2. Дублеты и триплеты. Комбинационные линии и серии	126
§ 3. О спектральных сериях (продолжение)	130
I. Спектры дуговой и искровой	130
II. Водородоподобные части спектров	132
III. Теоретический вывод серийных формул	135
§ 4. Внутренние квантовые числа. Некоторые дальнейшие вопросы	137
I. Внутренние квантовые числа	137
II. Спектр гелия	140
III. Многолинейные спектры водорода и гелия	141
IV. Некоторые спектры ионизированных элементов	141
§ 5. Непрерывный спектр газов. Атомо-электронное средство. Спектры поглощения в газах	143
I. Непрерывный спектр газов	143
II. Атомо-электронное средство	145
III. Спектр поглощения газов	148
§ 6. Спектры и периодическая система элементов	149
§ 7. Введение в принцип соответствия	152
§ 8. Принцип соответствия	160
Заключение	165
Литература	166

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

ЛУЧИ РЕНТГЕНА.

§ 1. Введение	168
§ 2. Работа Moseley	173
§ 3. Слой и уровни энергии	177
§ 4. Лучи K , L , M , N и γ	181
§ 5. Возникновение рентгеновых лучей и их систематика. Некоторые общие вопросы	187
§ 6. Определение уровней энергии	193
§ 7. Систематика лучей K , L , M и N . Лучи γ	198
§ 8. Термы рентгеновых лучей. Непрерывный спектр и искровой спектр рентгеновых лучей	205
I. Термы рентгеновых лучей	205
II. Непрерывный спектр рентгеновых лучей	206
III. Искровой спектр рентгеновых лучей	210

	стр.
§ 9. Переход от лучей Рентгена к лучам ультрафиолетовым	211
§ 10. Лучи Рентгена и кристаллы	217
§ 11. Измерение длины волн рентгеновых лучей	224
Заключение	228
Литература	228

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

СПЕКТРЫ ПОЛОСАТЫЕ.

§ 1. Общие условия возникновения полосатых спектров	231
§ 2. Теория полосатых спектров	236
§ 3. Опытное исследование полосатых спектров. Момент инерции молекул	245
Литература	248

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

ЛУЧИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ.

§ 1. Ультрафиолетовые спектры	250
§ 2. Инфракрасный спектр	253
§ 3. Переход от инфракрасных лучей в электрическом	259
Литература	262

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

ВОЗБУЖДЕНИЕ И ИОНИЗАЦИЯ ГАЗОВ УДАРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ.

§ 1. Введение	264
§ 2. Исследования J. Franck'a и G. Hertz'a	269
§ 3. Дальнейшие исследования	276
§ 4. Результаты. Пары металлов и благородные газы	283
А. Пары металлов	283
Б. Благородные газы	287
§ 5. Результаты. Другие вещества	291
§ 6. Различные вопросы. Заключение	298
Литература	308