



Sturges

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПАМЯТИ Т. К. МОЛОДОГО.

Э. В. Шпольский.

14 октября 1929 г. от повторного кровоизлияния в мозг скончался Трофим Кононович Молодой. Смерть эта — тяжелая утрата не только для семьи советских физиков, но и для всей Советской науки, организации которой он отдал все свои силы.

2322 Трофим Кононович Молодой прожил короткую, но в высшей степени яркую и насыщенную жизнь. Он родился в 1889 г. в г. Гижигинске на Камчатке. Его отец был по национальности украинец, игрою случая заброшенный на Камчатку; его мать — туземка полу-ламутка. Детство его протекало в совершенно необычной обстановке этой далекой окраины, с ее суровой природой и своеобразным бытом. Эта природа и этот быт на всю жизнь ярко запечатлелись в его сознании, а его национальное происхождение было резко подчеркнуто в его своеобразной внешности. Десяти лет Т. К. совершил далекое путешествие с Камчатки в г. Хабаровск, где он и поступил в реальное училище. Здесь, по свидетельству знавших его с детства, он сразу выделился необычайной живостью своего характера и прекрасными способностями. По окончании реального училища в 1908 г. он совершил второе далекое путешествие — с Дальнего Востока в центр России и всю свою остальную жизнь прожил уже здесь.

Первоначально он поступил на физико-математический факультет Петербургского университета, где он с особенным увлечением слушал лекции по физике проф. О. Д. Хвольсона. В то время, однако, призванной и бесспорной

„столицей“ русской физики была Москва, ибо именно здесь, впервые в истории русской физики, около блестящего ученого, не менее блестящего учителя П. Н. Лебедева, собралась значительная группа физиков — первая русская школа физиков. И уже в следующем 1909 г. Т. К. переводится в Московский университет, с твердым намерением посвятить себя изучению физики. В 1910 г. он обращается к П. П. Лазареву, в то время еще приват-доценту Московского университета — с просьбой дать ему тему для самостоятельной научной работы и получает эту тему. Однако, в январе 1911 г. разыгрались известные „студенческие беспорядки“, в которых Т. К. принимал активное участие, вследствие чего был исключен из университета и выслан из Москвы. Для окончания образования он предполагал уехать в Германию, однако, через полгода начальство „переменило гнев на милость“, и исключенные, в том числе и Т. К., были вновь приняты в университет. Но университет уже был не тот: вследствие ухода Лебедева, Лазарева и всех физиков Лебедевской школы, Физический институт университета представлял собой пустыню. Вся жизнь перенеслась в две небольшие лаборатории, организованные Лебедевым и Лазаревым при Городском народном университете им. А. Л. Шанявского. В одной из них под руководством П. П. Лазарева и начал свою научную работу Т. К. Молодой.

По окончании университета, в 1913 г., Т. К. преподавал физику в различных средних учебных заведениях Москвы; в 1914 г. он был избран лектором по физике Научно-популярного отделения Университета им. Шанявского; а с 1915 г. — преподавателем Академического отделения того же Университета. С ликвидацией Университета им. Шанявского в 1919 г., Т. К. перешел в I Московский университет, где и преподавал до самой смерти. В период 1920—1924 г. он преподавал также в Московском высшем техническом училище. Педагог он был превосходный: он увлекался сам и умел зажигать слушателей и учеников.

С начала революции Т. К. постепенно втягивается в широкую работу общественного характера. Революция как

нельзя лучше отвечала его умонастроению и его действительной энергичной натуре. Понятно, что он принял ее с энтузиазмом и, не жалея своих сил, жертвуя интересами научной работы, бросился в работу общественную.

Началом этого периода его деятельности послужила его работа в „Комиссии по улучшению быта ученых врачей“ (КУБУВ). В 1921 г., в разгар гражданской войны и продовольственных затруднений, при Наркомздраве была организована под председательством акад. П. П. Лазарева названная выше комиссия. Мы все еще хорошо помним, какую исключительно важную роль в жизни научных работников сыграло ее создание. Трудно учесть, насколько повысилась продуктивность работы благодаря тому значительному улучшению бытовых условий, которое ею было осуществлено. Будучи тесно связан с Наркомздравом по своей работе в Институте биологической физики, Т. К. Молодой стал секретарем этой комиссии и очень быстро сделался едва ли не самым активным ее работником. В эту работу он вложил не только всю свою огромную энергию, но и большой такт и крайнюю щепетильность, — качества особенно важные в работе подобного учреждения, снабжающего своих подзащитных совершенно реальными житейскими благами. Те, кто знал Т. К. Молодого в эту пору, — а знали его очень многие, — конечно, помнят, в каких условиях он жил и работал. Его буквально осаждали десятки людей; он не находил отдыха и у себя дома, вереница посетителей, непрерывные звонки по телефону продолжались часто до глубокой ночи. Ко всем он был внимателен, каждому готов был сделать все возможное, но никогда, ни для кого и ничего не делал „по-приятельски“; в этом отношении он был неумолимо строг и педантичен.

Бытовые затруднения были, однако, в то время не единственными. Мировая война и последующая блокада отрезали нас от остального мира; текущая научная литература отсутствовала, мы не знали, что сделано за границей, нередко предпринимали уже сделанные там работы. Когда же наконец преграда была уничтожена, одним из передовых гонцов за границу был, конечно, Молодой. Его задачей

было снабжение научных учреждений Наркомздрава научной литературой, и эту задачу он разрешил с молниеносной быстротой. Уже из Ревеля он начал посылать бесконечные ящики с журналами и книгами. Он знал, что эти ящики доставляют много радостей товарищам, и он радовался вместе с ними, давая выражение этой радости в маленьких шуточных записках, которые он вкладывал почти в каждый ящик.

Около того же времени Т. К. предпринял другую работу, которой суждено было стать главным делом его жизни: речь идет об издании научных журналов. В 1920 г., по инициативе акад. П. П. Лазарева, начал издаваться журнал „Известия Физического института при Московском научном институте“. В журнале этом должны были печататься краткие сообщения о работах, выполненных в институте. Осуществление этого издания было возложено на Т. К. Сейчас нам это кажется совсем маленьким делом, но в то время оно требовало большой энергии, энтузиазма, умения привлечь внимание к нужному делу. Для Т. К. издание „Известий“ было первым шагом в организации дела издания журналов во всесоюзном масштабе.

В конце 1921 г. Т. К. был приглашен О. Ю. Шмидтом и А. Г. Калашниковым для работы в Государственном издательстве, тогда только что преобразованном в хозяйственное учреждение. Первоначально он принимал участие в создании научных серий. Но уже через год или полтора ему была поручена еще более обширная задача: организация издания научных журналов. На страницах „Успехов физических наук“ нет надобности говорить о том, какую роль в научной жизни страны играет правильная организация научной периодики. Научный журнал не только дает возможность зафиксировать результаты выполненных работ, но и является одним из наиболее мощных стимулов плодотворного развития науки. Т. К. Молодой застал дело издания научных журналов еще в совершенно хаотическом состоянии. От дореволюционной эпохи осталось некоторое количество журналов, зарекомендовавших себя в мировой литературе, но они влачили жалкое существование: они выходили нерегулярно, в уменьшенном объеме

и имели сплошь и рядом весьма непривлекательную внешность. Ряд научных дисциплин совсем не имел своих органов. Все это влекло за собой накопление огромного количества неопубликованных работ. Т. К. не только совершенно ясно понимал, но и буквально всем своим существом остро ощущал всю важность возложенного на него поручения. И он вложил в это дело всю свою энергию и весь свой недюжинной организаторский талант. Усилия его довольно быстро увенчались успехом. Вероятно, все помнят, что еще сравнительно совсем недавно в наших газетах нередко появились указания на „залежи“ ненапечатанных научных исследований, но, может быть, не все обратили внимание на то, что в самые последние годы жалобы эти совершенно прекратились. Можно сказать без преувеличения, что если дело издания научных журналов стало на твердую почву и развернулось так широко, то это—целиком заслуга Т. К. Молодого. Он держал в своих руках все нити управления этим сложным делом. Он не только отлично знал и превосходно понимал индивидуальные особенности каждого из своих шестидесяти журналов, он помнил все статьи, которые в этих журналах печатались. Он входил во все детали, интересовался коммерческой стороной журналов, сам производил калькуляцию. Огромным удовольствием было для него содействовать улучшению внешности журналов: всякая лишняя трехцветная таблица, которую он мог дать какому-нибудь медицинскому или биологическому журналу, доставляла ему искреннюю радость.

При всех этих многочисленных и ответственных обязанностях Т. К. никогда не забывал науку. В издательской деятельности отдохновением для него было непосредственное участие в редактировании и ведении созданного его стараниями „Журнала прикладной физики“. Много сил и внимания уделял он также популяризации науки. В качестве члена правления Центрального дома ученых, он принимал значительное участие в широкой просветительной работе этого учреждения. Он был активнейшим членом Лекционной комиссии и сам неоднократно выступал с популярными лекциями в различных аудиториях Москвы.

А в течение последних пяти лет жизни Т. К. был членом Редакционной коллегии и фактическим редактором научно-популярного журнала „Искра“ и редактором научно-популярной серии „Наука и Техника“. Точно также он ни на мгновение не порывал связи с тем научным учреждением, где он сложился и вырос духовно — с лабораторией акад. П. П. Лазарева, в 1920 г. преобразованной в Институт физики и биофизики Наркомздрава. Т. К. был очень одаренным физиком-экспериментатором. Он любил маленькие предметы и тонкие работы и не боялся никаких экспериментальных трудностей. Но человеческие силы ограничены, и сутки имеют только 24 часа! Естественно, что при своей перегруженности Т. К. мог уделять научной работе лишь крохи времени. Если бы он жил в другую эпоху, он наверное обогатил бы науку немалым количеством изящных экспериментальных работ. То же, что ему удалось довести до конца, и в особенности то, что им опубликовано, представляет собою лишь намек на то, что он мог бы сделать.

Его первая работа „Исследование поверхностного натяжения жидкости методом фотографирования капли в момент отрывания“ была выполнена им совместно с П. П. Павловым. В ней особенно интересна методическая сторона: при помощи искрового разряда конденсатора на быстро движущейся фотографической пластинке получалась серия изображений капли в момент, близкий к отрыву. Далее, путем изучения полученной фотографии было установлено, что прослеживание изменения во времени большого диаметра капли дает возможность преодолеть главную трудность, связанную с этим методом, — определить истинный момент начала отшнурования капли, а вместе с тем — найти „шейку“ капли, знание которой позволяет вычислить поверхностное натяжение. При таких условиях метод взвешивания капель, дававший раньше заведомо неверные результаты, оказался вполне пригодным и весьма удобным методом определения поверхностного натяжения. Предполагалось применить этот метод для разрешения ряда проблем молекулярной и биологической физики, однако это предположение осуществлено не было.

Вторая работа Т. К. посвящена изучению чувствительного пламени Гови, являющегося, как известно, весьма удобным детектором звука. Работа эта носит чисто эмпирический характер. С большой тщательностью изучены наилучшие условия действия этого пламени — условия, при которых оно оказывается наиболее чувствительным и удобным для разрешения различных акустических проблем. Эта работа также должна была служить методическим введением к ряду акустических работ, имевших чисто практическое значение. Однако постоянно отрываемый от научной работы другими обязанностями Т. К. не мог осуществить этих работ.

Наконец, последняя из опубликованных работ Т. К. выполнена им совместно с пишущим эти строки и посвящена изучению химических действий рентгеновских лучей. На примере известной реакции Эдера детально изучена кинетика типичного рентгено-химического процесса. При этом обнаружен ряд весьма существенных фактов, проливающих свет на природу действия рентгеновских лучей и механизм этой сложной, но в высшей степени интересной реакции.

2322
Помимо этих опубликованных работ, Т. К. предпринимал ряд других работ, которые однако остались незаконченными. Так, одно время (1924—1925 г.) он был очень увлечен рентгеновским спектральным анализом. Получив спектрограф Мюллера, Т. К. быстро овладел методикой рентгеновской спектрометрии. Приобретенный метод он предполагал использовать для отыскания тогда еще неизвестных элементов 43 и 75. Однако, задача эта представляла большие трудности чисто химического характера, как очень хорошо показали вскоре после этого появившиеся работы Ноддака, Берга и др., повлекшие за собой длинную полемику, неисчерпанную и поныне. Кроме того, он интересовался в разное время проблемами теории излучения (определение постоянной „сигма“ в законе Стефана Больцмана), фотохимией (реакция и окисление хинина, хромовой кислотой), а в последнее время — чисто практическими задачами (построение глушителя для моторов).

Последний год жизни он был уже совершенно больным.

Несмотря на это он продолжал нести все свои сложные обязанности. Окружающие и близкие не раз пытались настойчиво просить его сократить свою работу. Но это было совершенно бесполезно. Он не хотел сдаваться: до самого последнего мгновения своей жизни он оставался на посту.

Есть два типа деятелей науки. Одни сосредоточивают все свои силы на работе исследователя. Они оставляют, обычно, большое духовное наследство; их работа нередко приносит результаты, важные для развития науки, и потому их имена надолго сохраняются в памяти потомства. Другие — по свойствам своего психического склада, а иногда в силу сложившихся обстоятельств — большую часть своих сил отдают работе общественного порядка, например, организации науки. Роль таких людей в развитии науки в данной стране может быть несколько не меньшей, нежели роль ученых, непосредственно занятых разработкой тех или иных конкретных научных проблем. Но так как с их именами связаны немногочисленные научные факты, то потомство нередко их забывает. Т. К. Молодой несомненно принадлежал ко второй категории научных работников. В той великой борьбе за лучшее будущее человечества, которая идет в нашей стране, он был одним из самых передовых бойцов. На его ответственности лежал один из важнейших участков фронта, и на этом участке он оказался победителем. У него не хватило времени и сил использовать свое научное дарование физика, но та большая и ответственная организационная работа, которую он с таким успехом выполнил, обязывает нас к величайшей признательности и глубокому уважению к его памяти.

Будем же надеяться, что история нашей революции и нашей науки сохранит для потомства имя одаренного ученого, все свои силы положившего на то, чтобы дать возможность наилучшим образом работать другим, — имя Т. К. Молодого.

ДИСКУССИЯ О СТРОЕНИИ АТОМНОГО ЯДРА.

От редакции. 7 февраля 1929 г. Лондонским королевским обществом была организована дискуссия под председательством Э. Резерфорда. Мы печатаем перевод стенографического отчета об этой дискуссии, опубликованного в „Proceedings of the Royal Society“ A. Vol. 123, p. 373.

Э. Резерфорд.

19 марта 1914 г. в Королевском обществе состоялась последняя дискуссия о строении атома, — это было ровно 15 лет тому назад. Я имел честь открыть эту дискуссию. Участвовали в ней: Мозели, Содди, Никольсон, Хикс, Стенли Аллен и С. П. Томпсон. В своем вступительном слове я изложил теорию нуклеарного атома и привел ряд доводов в пользу этой теории. Мозели рассказал о своих исследованиях с рентгеновскими лучами. Эти исследования дали возможность установить атомные номера элементов и показали, сколько еще имеется пустых мест между водородом (атомный номер 1) и ураном (номер 92). Содди указал на существование изотопов в радиоактивных семействах и обратил внимание на замечательные наблюдения сэра Дж. Томсона и д-ра Астона, получивших при исследовании неона масс-спектрографом две параболы. Содди высказал мысль, что, быть может, и обыкновенные элементы также являются смесью изотопов. Вы согласитесь, я полагаю, что эти замечания и предположения, высказанные во время дискуссии 15 лет тому назад, не потеряли своей актуальности и в настоящее время. Так, например, Хикс и Стенли Аллен указали на необходимость принимать во внимание магнитные поля ядра. А между

тем в то время мы еще очень мало знали по этому вопросу, о котором даже и сейчас наши сведения очень скудны. Что же было сделано за прошедший период? Оглядываясь назад, мы видим, что преодоление проблемы строения атомного ядра шло тремя новыми путями.

Первый, и в некоторых отношениях наиболее значительный, это было доказательство существования изотопов у обыкновенных элементов и точное определение масс или весов атомов отдельных изотопов, произведенное главным образом Ф. В. Астоном. Это повело к развитию оригинальных идей Мозели. Опыты Мозели позволили определить число возможных зарядов ядра. Астон же показал, что существует целый ряд атомов, обладающих одним и тем же атомным зарядом, в то время как массы их и строение их ядра могут быть различны.

Основным пунктом, выясненным в ранних работах Астона, было то, что массы всех элементов за исключением водорода приблизительно выражаются целыми числами, если принять массу кислорода равной 16. Но, как мы знаем теперь, самым интересным является не закон целочисленности масс элементов, а скорее исключения из этого закона. На этом пункте я подробнее остановлюсь ниже, а сейчас скажу по этому поводу только следующее: существование изотопов и опыты над искусственным разложением легких элементов довольно убедительно показывают, что частицы, входящие в состав ядра, обладают массой, примерно, равной 1. Эти частицы носят название протонов. Мы считаем, что протон идентичен со свободным ядром водорода. Во время дискуссии в 1914 г. я указывал, что ядро водорода почти наверное представляет собой положительный электрон, — по аналогии с обыкновенным отрицательным электроном.

Следующим открытием было доказательство искусственного распада элементов при бомбардировке их α -частицами. В этих опытах я был лично заинтересован, так же как и д-р Чадвик, который доложит о полученных результатах и об отношении их к строению ядра. Эти опыты, насколько я знаю, впервые определенно показали, что мы

можем изменять строение самого ядра при помощи внешнего воздействия. Мы знаем, что во всех тех случаях, когда это нам удастся, вырывается протон, обладающий большой скоростью. Интересно отметить, что при распаде радиоактивных элементов всегда вылетают ядра гелия или электроны, а при искусственном распаде легких элементов, поскольку нам известно, ядер гелия не появляется, но зато освобождается протон. В общем опыты показывают, что „последние“ составные части ядра суть протоны и электроны и что в ядрах более тяжелых элементов присутствуют еще вторичные образования в форме ядер гелия. В дальнейшем я еще вернусь к этому важному вопросу.

Третьим путем к овладению проблемой о строении ядра было изучение длин волн проникающего γ -излучения, возникающего при распаде радиоактивного ядра. γ -лучи происходят из самого ядра, поэтому частота этих лучей, впервые определенная доктором Эллисом, дает нам очень важные сведения о колебаниях частиц, составляющих ядро. Я надеюсь, что доктор Эллис остановится в своем докладе и на некоторых вопросах, касающихся соотношения компонентов ядра с внешними электронами, ибо им получен по этому поводу ряд интересных результатов.

Чадвик и я за последние годы были заняты главным образом вопросом о размерах ядра и о силовом поле в окрестностях ядра. Вопрос этот чрезвычайно важен, ибо мы, очевидно, не можем делать никаких количественных расчетов, пока мы не знаем природы и законов силового поля вблизи ядра. Судить об этом поле можно по рассеянию α -частиц, и мы произвели большое количество опытов над различными элементами. Методы наши в принципе чрезвычайно просты. Интенсивный пучок α -частиц определенной скорости падает на тонкую материальную пластинку, и по методу сцинтилляции сосчитывается число α -частиц, рассеянных в пределах угла примерно в 135° . Наблюдаемое таким способом число α -частиц обыкновенно находится в отношении $1 : 10^5$ ко всему числу α -частиц, падающих на рассеивающую фольгу. Скорость падающих на фольгу α -частиц можно варьировать, помещая перед источником их

тонкие слои слюды. Таким путем было определено число рассеянных α -частиц при различных скоростях. Если бы между ядром и α -частицами действовали обычные законы электростатики, число рассеянных частиц должно было бы меняться как $1/E^2$, где E — энергия α -частицы. При исследовании всех элементов, от меди с атомным номером 29 до урана с номером 92, было найдено нормальное рассеяние, т. е. рассеяние, в пределах точности опыта согласующееся с тем, которое можно ожидать, если в той области атома, куда проникает α -частица, существует обычное силовое поле. Так как можно ожидать, что если бы α -частица проникла внутрь ядра, силовое поле изменилось бы, то можно заключить, что радиус ядра меди должен быть меньше нежели ближайшее расстояние α -частицы от атома, равное в данном случае примерно 10^{-12} см. Соответствующее расстояние для ядра урана равно приблизительно $3 \cdot 10^{-12}$ см, при наиболее быстрых α -частицах. Так как ни для одного из рассматриваемых атомов не было обнаружено отклонения от обычного силового поля, мы не можем с какой-либо уверенностью определить размеры ядра. Все, что мы можем сказать, это то, что размеры ядра должны быть меньше самого близкого расстояния между α -частицей и соответственным ядром во время их столкновения. Если бы α -частица проникла внутрь ядра, то, вероятно, изменилось бы силовое поле, а следовательно, и закон рассеяния.

Совсем иные результаты получаются при рассеянии более легкими элементами. Уже давно было показано, что при бомбардировке водорода α -частицами рассеяние получается ненормальное. Такой же результат недавно был наблюден для гелия. Билер, а затем Чадвик и я подробно исследовали рассеяние α -частиц магнием и алюминием (атомные номера 12 и 13). Я не буду останавливаться на деталях опытов, а только опишу тип наблюденной нами кривой рассеяния.

Предположим, прежде всего, что рассеяние нормальное, т. е. что число α -частиц, рассеянных на угол в пределах 135° , меняется как $1/E^2$, где E — энергия α -частицы. Отношение наблюденного рассеяния к теоретическому для раз-

ных скоростей α -частиц обозначено на чертеже (рис. 1) пунктиром. Такая прямая была найдена для золота и для всех исследованных промежуточных элементов вплоть до меди. Если же рассеивающим материалом является алюминий, то закон обратных квадратов приблизительно оправдывается для медленных α -частиц. С увеличением скорости α -частиц, кривая опускается ниже нормальной прямой, достигает минимума, и затем снова поднимается. По виду кривой можно заключить, что если бы можно было создать еще более быстрые α -частицы, кривая круто поднялась бы выше нормальной линии. На чертеже (рис. 1) нанесена кривая рассеяния α -частиц алюминием на средний угол в 135° . Аналогичная кривая найдена для магния. Вероятно, еще более легкие элементы дали бы такой же тип кривой. В некоторых отношениях кривые рассеяния α -частиц водородом и гелием вполне аналогичны данной кривой.

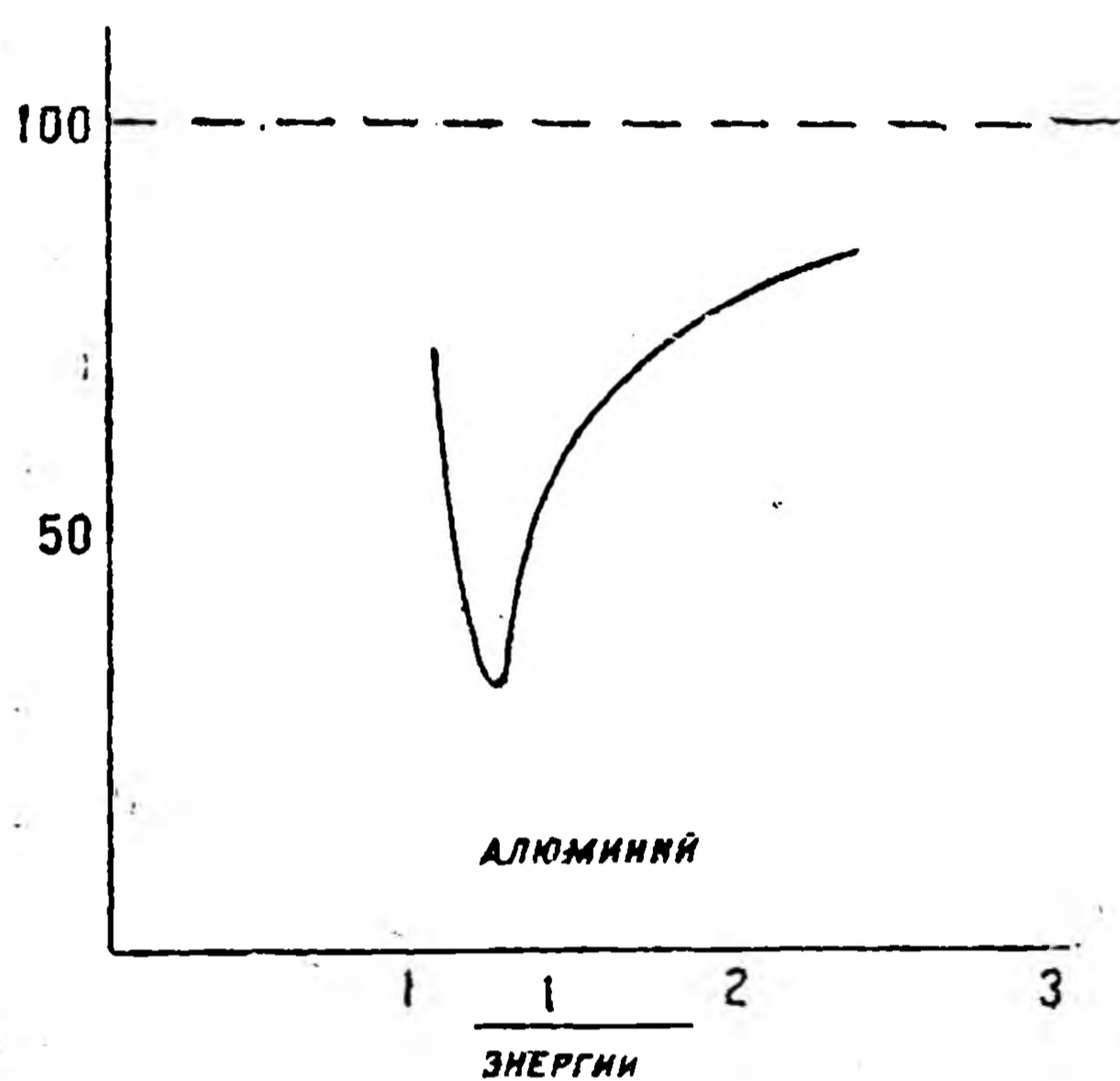


Рис. 1.

Мне кажется самым естественным и подходящим следующее объяснение: к обыкновенным электрическим силам отталкивания между ядром и α -частицей, на очень близких расстояниях присоединяются еще силы притяжения, так что результирующая сила есть комбинация сил отталкивания и притяжения. Билер первый рассчитал рассеяние при этих условиях, предположив, что силы притяжения обратно пропорциональны четвертой степени расстояния.

Позже Дебай и Гардмейер исследовали рассеяние в предположении, что силы притяжения обратно пропорциональны пятой степени расстояния. Это предположение имеет известный физический смысл. Когда α -частица сильно приближается к ядру, появляются силы, способные разделить или поляризовать заряженные составные части ядра, поэтому на α -частицу начинает действовать притягивающаяся

сила, приблизительно обратно пропорциональная пятой степени расстояния от центра ядра.

Мне кажется, что эта точка зрения вполне обоснована, ибо под действием таких больших сил должна происходить поляризация ядра, а результирующее притяжение может стать очень большим при сильном приближении α -частицы к ядру. Гардмейер показал, что расчеты, сделанные в этом предположении, находятся в согласии с наблюдениями над алюминием. Следует отметить, что предположения эти несколько искусственны, так как α -частица полагается точечным зарядом, а ядро — сферой. Наблюдения над рассеянием α -частиц водородом и гелием указывают, что и ядро водорода и ядро гелия, повидимому, окружены силовым полем неизвестного происхождения, не подчиняющимся обычным законам. Эта область ненормальных сил по размерам равна, примерно, ядру алюминия, и, насколько можно судить по полученным результатам, область эта не сферическая, а скорее похожа на плоский эллипсоид. Интересно отметить, что „размер“ водородного ядра или протона, определенный таким образом, оказывается даже большим нежели ядро гелия.

Как бы мы ни интерпретировали экспериментальные результаты, ясно, что ядра нельзя рассматривать как точки и что им следует приписать определенный объем или структуру. Существует предположение, и быть может оно правильно, что это своеобразное распределение сил вокруг α -частиц и протонов вызвано магнитными силами, которые согласно современным воззрениям могут возникать благодаря собственному магнитному моменту, приписываемому протону, а, может быть, и электрону и не имеющему ничего общего с истинными движениями составных частей ядра.

Теперь я подхожу к очень важному пункту в развитии этого рассуждения. Наблюдения над рассеянием α -частиц ураном показывают, что в пределах ошибок опыта — которые, к сожалению были достаточно велики — рассеяние вполне нормально, когда кратчайшее расстояние равно, примерно, $3,5 \cdot 10^{-12}$ см, — а это показывает, что радиус ядра еще меньше этой величины. В то же время, рассматривая

Скорость, с которой из ядра урана спонтанно вылетают самые медленные α -частицы, мы приходим к выводу, что размеры ядра достигают $6,5 \cdot 10^{-12}$ см, т. е. величины, примерно, вдвое большей, чем это следует из опытов над рассеянием α -частиц. Таким образом мы стоим здесь перед большой трудностью: два, казалось бы, не противоречащих друг другу метода оценки величины ядра дают сильно расходящиеся значения. Если строить ядро на основе классических идей и стараться сделать эту модель вполне законченной, мы приходим к заключению, что при любом предположении относительно системы сил, силовое поле вокруг ядра урана должно состоять из силы притяжения на малых расстояниях и силы отталкивания на больших. Изменение

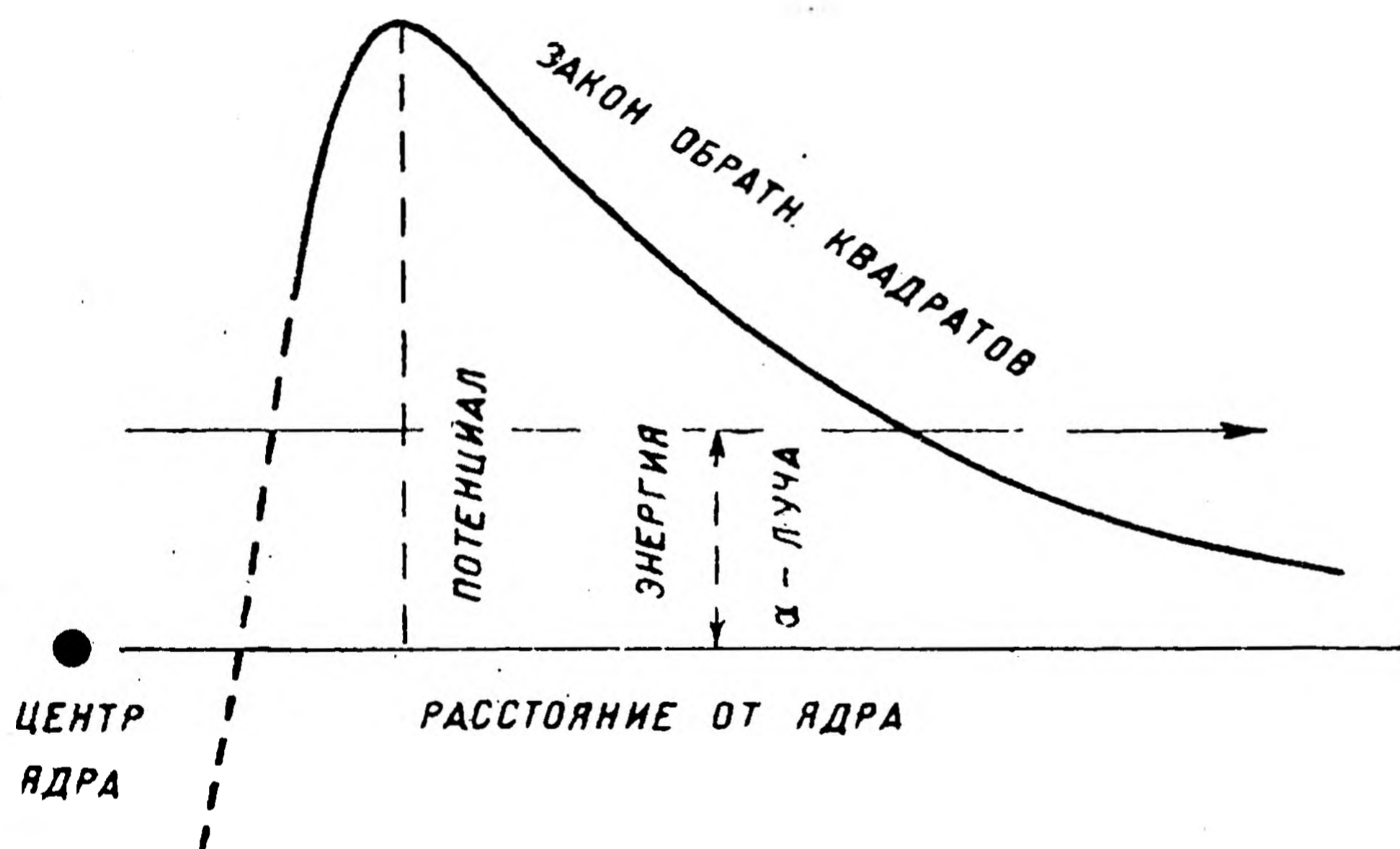


Рис. 2.

потенциала этих сил дано на рис. 2. Максимум этой кривой соответствует расстоянию, на котором силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга. В пределах этого расстояния превалируют силы притяжения, и потенциал может принимать отрицательные значения. На больших расстояниях потенциал электростатических сил обратно пропорционален расстоянию. Я думаю, все согласятся с тем, что потенциалы в окрестности ядра должны примерно таким образом зависеть от расстояния. По классической электродинамике потенциал должен достигать примерно 4 или 5 миллионов вольт на расстоянии в 4 или $5 \cdot 10^{-12}$ см, независимо от наших предположений о природе господствующих там сил. Эти соображения заставляют нас думать,

что быстрые α -частицы могут проникать глубоко внутрь уранового ядра, в то время как опыты над рассеянием α -частиц противоречат такому заключению.

За последний год появились попытки обойти эту трудность с помощью идей волновой механики. За эту задачу взялись Г. Гамов, которого мы очень рады приветствовать здесь, а также и Герней и Кондон. Гамов полагает изменение потенциала вблизи ядра весьма схожим с показанным на рис. 2, но при помощи вычислений он показывает, что максимум кривой лежит гораздо ближе к ядру, примерно на расстоянии в $0,7 \cdot 10^{-12}$ см, вместо 4 или $5 \cdot 10^{-12}$ см. Соответственно этому и максимальный потенциал оказывается более высоким, равным около 30 миллионов вольт и весьма резко спадающим вблизи ядра. Таким образом ядро — по предположению сферическое — окружено очень высоким силовым барьером. Ни одна α -частица, вылетевшая из урана, не может взять этого барьера; если бы какая-либо α -частица перепрыгнула через этот барьер, она вылетела бы с энергией, далеко превосходящей наблюдаемую энергию α -частиц. Но, по волновой механике, частицы могут совершать подвиги, кажущиеся совершенно невозможными по классической механике. По волновой механике α -частица вовсе и не должна перепрыгнуть через силовой барьер, чтобы вылететь из ядра. Эта α -частица или, вернее, волновая система, которую мы идентифицируем с α -частицей, просачивается сквозь барьер и, наконец, вылетает с кинетической энергией, равной общей энергии частицы внутри барьера. Я не буду дальше останавливаться на этой новой, интересной точке зрения, которую далее разовьют Фаулер и Гамов. Мы увидим, что по этой теории радиус ядра урана оказывается очень малым, равным около $7 \cdot 10^{-13}$ см, и в этом маленьком объеме должны поместиться 238 протонов и 146 электронов.

Это звучит неправдоподобно, но, быть может, это не невозможно.

Теперь я перейду к обсуждению некоторых результатов д-ра Астона насчет строения ядра. Всем вам известен основной полученный им результат, а именно, что

единица массы в структуре ядра есть протон с массой, приблизительно равной единицей, в то время как протон (ядро водорода) в свободном состоянии имеет массу 1,0073, считая массу кислорода $O = 16$. Эта разница в массе свободного протона и протона внутри ядра объясняется взаимодействием электромагнитных полей протонов и электронов в сильно сконцентрированном ядре.

Новейшие теории учат нас, что между массой и энергией существует тесная связь, и что уменьшение массы равносильно потере энергии. Свободный протон обладает массой 1,0073, масса же протона внутри ядра очень близка к 1. Эта, казалась бы, небольшая потеря в массе говорит

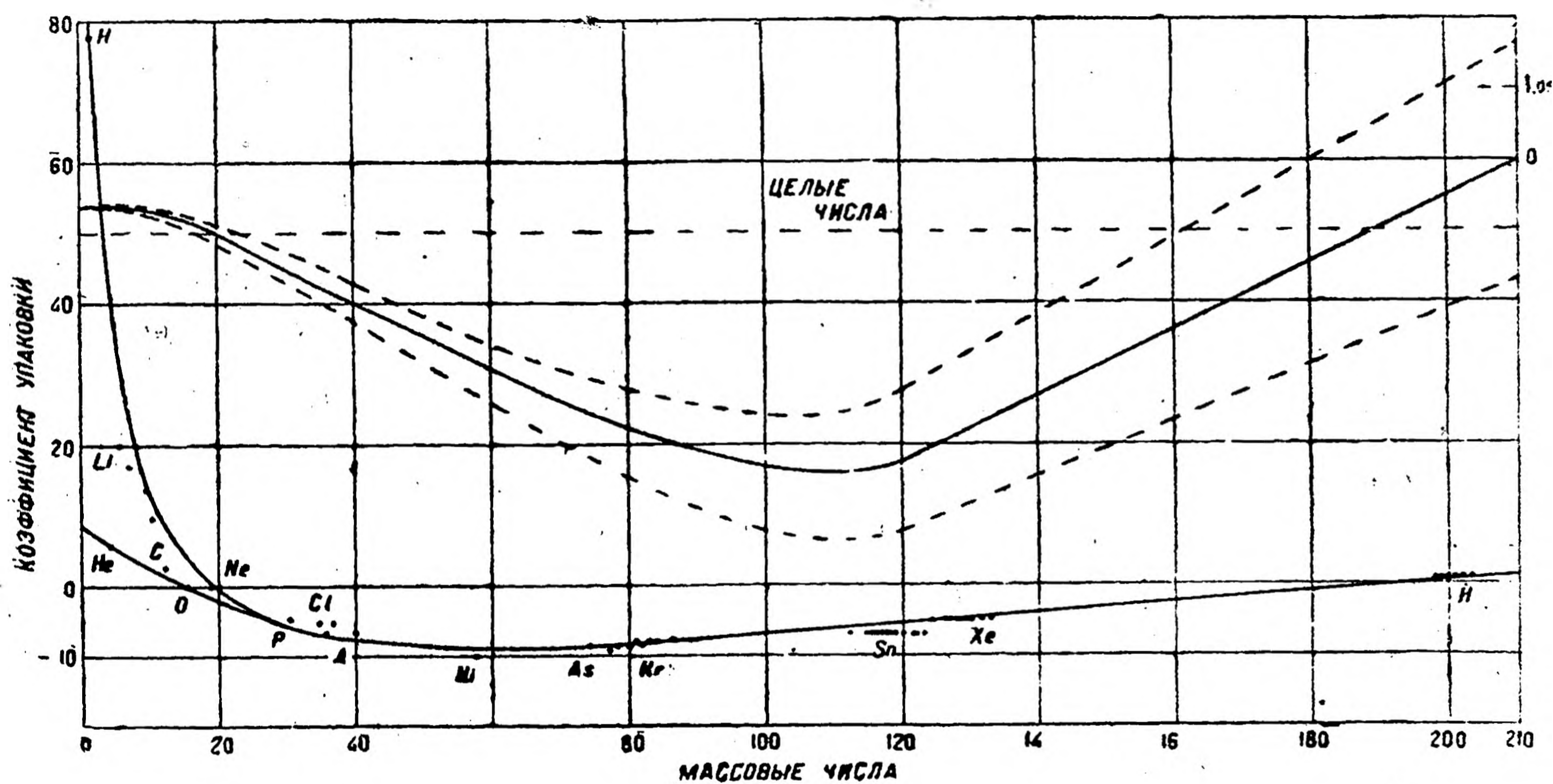


Рис. 3.

о том, что при превращении свободного протона в составную часть ядра было излучено большое количество энергии, соответствующее примерно 7 миллионам вольт.

Взгляните теперь на кривую рис. 3, начерченную Астоном и показывающую в большом масштабе отклонения масс изотопов от целых чисел. Кривая, начинающаяся с водорода, пересекает линию целых чисел и достигает минимума для атомного веса около 120. Затем она снова поднимается и опять пересекает линию целых чисел около атомного веса равного 200. Предположите теперь, что ядро было построено первоначально из свободных ядер водорода и электронов (я не говорю, что согласен с таким предположением). При обра-

зовании атома с массой, равной 120, содержащего 120 протонов, была потеряна энергия, соответствующая 840 миллионам вольт, и эта энергия, вероятно, была излучена в пространство. С этой точки зрения ясно, что в противоположность обычным воззрениям, атом не только не является кладовой энергии, а как раз наоборот: чтобы разобрать, например, ядро ртути на составные части, на отдельные протоны, нам понадобилось бы произвести колоссальную работу, равную минимум 1400 миллионам вольт.

Все это безусловно правильно, если предположить, что все атомы построены из свободных ядер водорода и электронов. Вы, конечно, можете задать вопрос: как примирить эту точку зрения с тем фактом, что при превращении урана в свинец спонтанно освобождается огромное количество энергии — свыше 40 миллионов вольт?

Если однако придерживаться другой точки зрения, результаты получаются более удовлетворительные. Предположим, что основной единицей в построении ядер более тяжелых элементов является не протон, а ядро гелия. Положим, что это ядро построено из 4 протонов и 2 электронов. При образовании его уже выделилось огромное количество энергии, и масса этого ядра в свободном состоянии равна 4,0018. Заметьте, что кривая отклонения масс от целых чисел достигает минимума для массы, равной примерно 120, и снова пересекает линию целых чисел для массы, равной 200. Если мы, для простоты, положим, что, начиная с массы 120 ядра построены путем постепенного добавления α -частиц, то легко показать, что масса каждой α -частицы в этом интервале атомных весов должна быть равна приблизительно 4,005; мы видим, что эта масса превосходит массу α -частицы в свободном состоянии. Несомненно также, что увеличение массы не одинаково для всех атомов, вероятно, оно больше для масс вблизи 200, чем для масс вблизи 120. Если экстраполировать кривую Астона до урана, то можно показать, что имеющееся там увеличение массы хорошо объясняет, во всяком случае, приблизительно большое количество энергии, излучаемое радиоактивными телами.

Теперь мы уже можем составить себе картину постепенного построения атомных ядер. Вероятно, у легких элементов ядро состоит из комбинации α -частиц, протонов и электронов, причем отдельные части ядра сильно притягивают друг друга, отчасти вследствие возмущающих, отчасти вследствие магнитных сил. О природе этих сил мы пока что можем только строить то или иное предположение. Прежде всего образуется сильно сконцентрированное и крепко связанное ядро, причем процесс этот сопровождается излучением энергии. Для атомного веса, примерно равного 120, мы имеем наименьшую массу, что означает наиболее тесную связь. При дальнейшем возрастании атомных номеров, добавляемые частицы оказываются связанными все менее и менее плотно.

Таким образом можно предположить, что ядро имеет очень плотную структуру около центра, причем плотность постепенно убывает с удалением от центра. Вся эта система окружена силовым барьером, обычно мешающим вылету α -частиц. Может быть, эта статическая точка зрения не нравится моим друзьям-теоретикам, которые хотели бы предоставить α -частице полную свободу передвижения внутри ядра. Тем не менее эта точка зрения вполне законна и находится в полном согласии с изложенными мною идеями. Другими словами, если бы мы могли сделать моментальный снимок с ядра — с выдержкой около 10^{-23} секунды, — мы увидели бы в центре как бы плотно упакованные, крепко связанные α -частицы, причем плотность убывала бы с увеличением расстояния от центра. Без сомнения, все α -частицы находятся в движении, и волны их отражаются от силовых барьеров, а иногда и проникают за пределы системы. Мне кажется, что развитая мною точка зрения вполне обоснована, и я надеюсь, что наши друзья-теоретики смогут описать более детально всю картину. Мы должны не только объяснить построение ядра из α -частиц, — нам приходится найти еще место и для электронов, а запереть электроны в одну клетку с α -частицей не так-то легко. Однако я настолько уверен в изобретательности наших друзей-теоретиков, что я твердо верю, что они

превзойдут каким-нибудь образом и эту трудность. Я надеюсь услышать сегодня их соображения по этому поводу.

Еще один пункт. Изложенная мною точка зрения объясняет, мне кажется, почему не могут существовать атомы тяжелого урана. С увеличением массы ядро получало бы все больше и больше энергии и стало бы настолько радиоактивным, что исчезло бы. Повидимому, чем больше был бы у ядер запас энергии, тем скорее они исчезали бы, и, вероятно, уран и торий не случайно являются единственными выжившими представителями тяжелых ядер. Здесь не место затрагивать в высшей степени спекулятивный вопрос о том, как образовались ядра элементов. Прежде чем браться за решение этого вопроса, нам нужно узнать гораздо больше о деталях структуры самого ядра.

Ф. В. Астон.

Помимо основного „правила целых чисел“, еще целый ряд результатов, полученных с масс-спектрографом, относится к предмету настоящей дискуссии. Почему не существует атомов с атомной массой, равной 2, 3, 5, 8 и т. д.? Почему в ядре никогда не бывает меньше двух протонов на один электрон? У элементов с четными атомными номерами число изотопов имеет тенденцию возрастать с атомным номером, однако же разница в массах крайних изотопов почему-то ограничена примерно 10%. У элементов с нечетными атомными номерами ограничение это выступает еще яснее. У них никогда не бывает свыше двух изотопов, и, начиная с атомного номера 9, массы этих изотопов всегда отличны на 2 единицы, причем превалирует более легкий изотоп. Здесь мы имеем фундаментальное различие между элементами с четными и нечетными атомными номерами. В обоих классах число электронов в ядре по большей части четное; действительно, единственные исключения из этого правила составляют бериллий и азот. Как уже давно было указано Гаркинсом, в природе сильно преобладают элементы с четными атомными номерами. Если начертить кривую, выражающую изобилие существующих в природе элементов в зависимости от их атомных весов,

мы заметим ясно выраженные максимумы для атомных весов типа $8n$.

Одним из очень немногочисленных непосредственных методов исследования структуры ядер является измерение их относительных масс. Поэтому были приложены все старания, чтобы повысить точность этих измерений. Предел, которого при этом удалось достигнуть с новым масс-спектрографом был в наиболее благоприятных случаях равен $1/10000$. Измерялся процентный избыток или недостаток по сравнению с целым числом, считая массу кислорода равной 16. Эта величина была названа „коэффициентом упаковки“ („packing fraction“) и выражается в десяти тысячных долях.

На рисунке 3 коэффициенты упаковки нанесены как функции атомных весов, так что ошибки наблюдения одинаковы во всех точках кривой. Точки обозначают результат непосредственных измерений. Начиная с номера 20, они примерно лежат на одной кривой, имеющей минимум около -10 , вблизи железа и никеля. Легкие атомы с нечетными порядковыми номерами лежат на кривой, поднимающейся для водорода до $+77,8$; атомы с четными номерами лежат значительно ниже. В этом проявляется основное различие этих двух классов атомов. Отсюда можно заключить, что легкие атомы с нечетными порядковыми номерами связаны менее крепко и поэтому имеют тяжелую внешнюю структуру, которой не наблюдается в более плотных и устойчивых ядрах гелия, углерода и кислорода.

Если рассчитать массы атомов из коэффициентов упаковки и затем отложить их арифметические разности от целых чисел, мы получим кривую, намеченную в верхней части рисунка. Здесь минимум лежит примерно посередине ряда всех известных атомных весов. У этой кривой ошибки не одинаковы во всех ее точках, но, как показано пунктирными кривыми, сильно возрастают для атомов с большой атомной массой.

Дж. Чадвик.

При бомбардировке некоторых элементов α -частицами, из них выбиваются ядра водорода, или протоны, которые

можно обнаружить по сцинтиляции, вызываемой ими на экране из сернистого цинка. Эти протоны появляются вследствие искусственного разложения ядер этих элементов. Мы полагаем, что разложение ядра происходит когда α -частица проникает внутрь ядра и задерживается там, в результате чего вылетает протон. Вероятность разложения мала; так, например, в благоприятном случае, когда бомбардируется азот, разлагается 20 ядер на каждый 10^6 α -частиц. Вследствие редкости этого эффекта, а также из-за различных экспериментальных трудностей, сведения, добытые нами по сих пор, еще довольно скудны. За исключением углерода и кислорода, все элементы от бора до калия включительно разлагаются при бомбардировке их α -частицами и испускают при этом протон, обладающий значительной энергией. Это значит, что ядра всех этих элементов содержат протоны. Углерод и кислород, если они вообще разлагаются, не испускают частиц с энергией, превышающей энергию рассеянных α -частиц. Возможно, что они разлагаются на ядра гелия, но доказательств для этого пока нет.

Некоторые протоны, освободившиеся при искусственном разложении, имеют очень большие энергии, например, энергия протонов, выбитых из алюминия α -частицами радия С, на 40% превышает энергию ударяющих α -частиц. Таким образом в некоторых случаях при разложении освобождается энергия. Существует резкая разница в поведении элементов с четным и нечетным атомным номером. Протоны, вылетающие из нечетных элементов, имеют гораздо большую максимальную энергию, нежели протоны из четных элементов. При разложении, состоящем только в уловлении α -частицы и испускании протона, элемент с нечетным номером переходит в элемент с четным номером, и наоборот. Рассматривая различное поведение четных и нечетных элементов, а также их сравнительное изобилие в природе и их атомные массы, можно сделать заключение, что четные элементы более устойчивы, чем нечетные.

Далее интересно сравнить опыты над искусственным разложением элементов с опытами над рассеянием α -частиц. Первые показывают, что частицы с пробегом от 3 —

3,5 см способны разложить алюминий, так как могут проникать в ядро алюминия и быть им захваченными. С другой стороны, опыты с рассеянием показывают, что громадное большинство этих α -частиц рассеивается по обычным законам. Эти опыты говорят, что даже α -частицы с пробегом в 7 см не в состоянии проникнуть в ядро алюминия. Объяснение этого кажущегося противоречия между двумя сериями опытов было недавно дано Гамовым, на основе волновой механики.

Если предположить, что при разложении улавливается α -частица и что в столкновении участвуют только α -частица, ядро и протоны, — тогда следует ожидать, что протон появится под определенным углом с определенной энергией. Опыты с алюминием показывают, что это не имеет места и что вылетают протоны с весьма разнообразными энергиями. Например, протоны, вылетевшие под углом в 90° к направлению ударяющих α -частиц радия С, имели энергии, лежащие в интервале от 0,3 до 1,1 энергии α -частиц с пробегом в 7 см. Повидимому, наиболее правильное объяснение этого факта можно дать, предположив, что не все ядра одного и того же типа имеют одинаковые массы или одинаковые общие энергии, так что и разложение ядер и образование новых ядер может происходить с различной энергией. Предположенные здесь колебания массы малы; наибольшее различие масс ядер алюминия достигает около 0,006 единиц массы.

К. Эллис.

При многих радиоактивных распадах замечено, что непосредственно после вылета частицы из ядра происходит испускание характеристического излучения высокой частоты. Эти γ -лучи большей частью связаны с превращениями, при которых испускаются β -лучи. γ -лучи можно рассматривать как характеристический спектр ядра, и испускание их происходит вследствие возмущения, вызванного вылетом α - или β -частицы.

γ -лучи однородны с точностью до 1/1000, и отсюда можно сделать некоторые интересные выводы о природе

частицы, испускающей их. Кун показал, что по всей вероятности электроны не могли бы испускать такое однородное излучение высокой частоты и что с достаточной уверенностью то же можно сказать и о протонах. Поэтому нам приходится приписывать происхождение γ -лучей или α -частицам или всему ядру, как целому, находящемуся например, в процессе вращения. Для выяснения этого вопроса было бы очень интересно, если бы удалось вывести ряд уровней энергии соответствующих γ -лучам. Без сомнения, какая-то система уровней существует, ибо во всех спектрах найдено много соотношений типа $\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$. Однако для установления некоторой единой системы уровней на основании одних разностей частот требуется более детальное знание этих частот, чем имеем мы в настоящее время. Преодолеть эту трудность можно двумя путями.

Первый путь — это определение абсолютных интенсивностей γ -лучей, т. е. определение вероятности того, что при каждом разложении будет излучен 1 квант γ -лучей. Естественно сделать предположение, что при каждом разложении происходит только одно возбуждение системы уровней, так что, например, γ -лучи, соответствующие определенному изменению уровня, не могут иметь интенсивности, превышающей единицу. Существуют и более точные критерии, могущие дать хорошую проверку предложенных систем разности частот.

Второй путь решения этой проблемы заключается, по видимому, в опытах Астона и Эллиса. Они нашли указания на связь ядра с системой электронов. Поясним это подробнее. Когда γ -лучи какого-нибудь радиоактивного тела падают на тонкий листок свинца, интенсивность фотоэлектронов находится в тесной связи с интенсивностью γ -лучей и с коэффициентами абсорбции. Аналогичные фотоэлектрические группы испускаются и радиоактивными атомами. Их можно трактовать как результат частичного внутреннего поглощения γ -лучей. Если бы ядро и система электронов были так же независимы друг от друга, как ядро и листок свинца, — можно было бы ожидать полного параллелизма между интенсивностью фотоэлектрических групп от

свинца и от радиоактивного атома. На самом же деле обнаружено как раз обратное, и хотя в этом отношении опыты еще недостаточно полны, можно с уверенностью сказать, что с увеличением частоты γ -лучей происходят удивительные колебания отношения внутреннего поглощения к внешнему, что указывает на существование связи ядра с электронами, — это явление само собой уже интересно для изучения строения ядра. Кроме того, мы надеемся, что оно даст нам в руки новый метод для решения вопроса о системе уровней, а именно — позволит различать между собой разные γ -лучи.

Г. А. Гамов.

Я хотел бы сделать несколько замечаний, касающихся заключительных слов председателя, трактующих ядро, как собрание α -частиц.

Существует довольно много указаний на то, что все α -частицы, составляющие ядро (у тяжелых элементов в ядре имеется до 90 α -частиц), находятся в одном и том же квантовом состоянии с квантовым числом равным единице. Это не противоречит принципу Паули, так как α -частицы, обладающие четным зарядом, подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Такое собрание α -частиц, между которыми действуют силы притяжения, быстро изменяющиеся с расстоянием, можно трактовать как небольшую каплю воды, в которой частички сдерживаются поверхностным натяжением.

Точное решение задачи с такой моделью, конечно, чрезвычайно сложно. Однако первое, грубое приближение, которое я сейчас приведу, указывает на ряд интересных свойств такой модели.

Напишем два уравнения:

1) уравнение, связывающее энергию α -частиц с поверхностным натяжением воображаемой „капли воды“, и

2) квантовые условия обыкновенной квантовой механики.

Тогда мы получим соотношение между „энергией капли“ и числом α -частиц, находящихся в капле, т. е. атомным весом ядра. Общий вид кривой, иллюстрирующей это соотношение, хорошо согласуется с Астеновской кривой

для дефекта масс, где сперва получается отрицательная энергия, спонтанно меняющаяся для больших значений N .

По волновой механике задачу эту приходится решать по методу Гартри с самоудовлетворенным полем.

Для ядра, состоящего из α -частиц, приходится решать уравнение (написанное для одной частицы):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} \left[E - (N-1) \int \psi \bar{\psi} U(r) dv \right] \psi = 0;$$

здесь второй член в квадратных скобках изображает воздействие остальных $(N-1)$ α -частиц, $U(r)$ — энергию взаимодействия двух α -частиц на расстоянии r друг от друга.

Решение этого уравнения, при сильно упрощающих предположениях относительно силового поля, было дано д-ром Гартри. Он полагает второй член в скобках просто равным $(N-1) K \psi \bar{\psi}$ ($K =$ постоянной). Это предположение, часто употребляемое в теории капиллярности, сводится к пренебрежению Кулоновскими силами отталкивания между α -частицами и к предположению, что „радиус действия“ сил притяжения мал по сравнению с размерами ядра.

Уравнение это имеет дискретные характеристические числа, дающие правильный порядок величин для энергии и радиуса ядра (путем соответствующего выбора K).

Я надеюсь, что дальнейшие вычисления на основе этой модели и при более точном знании сил взаимодействия между α -частицами, полученном хотя бы из опытов рассеяния α -частиц гелием, дадут точное соответствие с опытом, во всяком случае для легких элементов. Дальнейшие трудности возникают для элементов тяжелее аргона, где начинают играть роль свободные ядерные электроны, — а мы до сих пор ничего не знаем о поведении ядерных электронов.

Р. Фаулер.

Я хотел бы изложить вам, в чем может нам в дискуссии о строении и свойствах ядра помочь новая квантовая теория. Этот вопрос уже был намечен председателем в его вступительном слове. Я хотел бы несколько развить его. Первое, что надо иметь в виду, это то, что новая кван-

товая механика развилась логическим путем, основываясь на свойствах электронов в атомах. Мы должны предположить, что частицы имеют много свойств, присущих волнам. Назовем ли мы их частицами или волнами, это дело вкуса. Выбор названия скорее всего зависит в каждом отдельном случае от их состояния. Раз частицы похожи на волны, мы должны ожидать, например, что они не всегда отразятся от барьеров определенной высоты. Они могут пройти сквозь барьер, конечно, только в некоторых случаях. Вы можете сказать, что существует конечная вероятность для каждого из нас покинуть эту комнату, не открывая дверей и не будучи, конечно, выброшенным через окно. (Затем была детально объяснена сущность отражения частиц от силового барьера и выяснена тесная аналогия такого отражения с оптическим явлением — прохождением света через тонкие слои, когда угол падения больше предельного угла полного внутреннего отражения).

То, что частицы могут проходить через такого рода барьеры, очень важно для объяснения явления испускания α -частиц тяжелыми ядрами.

Если представить себе ядро так, как мы уже говорили здесь сегодня, в виде некоторого небольшого ящика, окруженного со всех сторон (в трех измерениях) силовым барьером (рис. 2), то можно положить, что внутри него находится α -частица, которую надо представлять себе в виде волны, энергия которой меньше потенциальной энергии в верхней части барьера. По классической теории, α -частица навеки останется внутри барьера. Но по квантовой теории существует конечная вероятность того, что волна пройдет через тонкую стенку и уйдет в бесконечность. Эта мысль и лежит в основе квантовой теории испускания α -частиц. Идея эта была высказана независимо друг от друга Гамовым — с одной стороны и Герней и Кондоном — с другой. Все они, и в особенности Гамов, разработали ее довольно детально.

Когда α -частица проходит сквозь барьер, ее, конечно, нельзя уже отождествлять со стоячей волной. Правильно будет изображать α -частицу затухающим колебанием. Мы

будем внутри барьера иметь затухающее колебание, т. е. гармоническое колебание с обыкновенным коэффициентом затухания, а снаружи очень слабую волну, соответствующую испусканию α -частицы. На самом деле задачу эту можно решить очень хорошо, причем коэффициент затухания получается в виде мнимой части энергии. Это было с большим успехом сделано Г а м о в ы м.

Он нашел, что для этих вычислений не имеет большого значения, какой именно вид вы предположите у внутренней части барьера. Главная же наружная часть его хорошо известна из опытов над рассеянием α -частиц.

Вероятность для α -частицы проникнуть через барьер в сильной мере зависит от энергии α -частицы. Чем больше ее энергия, тем тоньше барьер, который ей надо пройти, и тем меньше его высота. Поэтому, очевидно, существует очень тесная связь между энергией α -частицы, о которой мы судим по энергии вылетевшей α -частицы, и между вероятностью для этой α -частицы пробраться наружу, о которой мы судим по продолжительности жизни атома. Это и есть закон Гейгера - Нуталла.

В заключение скажу, что это очень красивая теория, и что мы можем быть абсолютно уверены в том, что в общих чертах она правильна. Большая заслуга этой теории в том, что она дает закон Гейгера - Нуталла совершенно независимо от деталей строения ядра.

О. Ричардсон.

Я хотел бы сказать несколько слов относительно вращения ядра.

Мне кажется, что априорные аргументы показывают, что в некоторых случаях ядро вращается. Я представляю себе систему, состоящую из одного протона и одного электрона, и позволяю им соединиться. Они образуют атом водорода, находящийся на самом низком из возможных уровней, и при этом произойдет излучение. Из спектроскопических наблюдений ясно, что в нормальном атоме электрон имеет момент вращения равный половине. Следо-

вательно, при соединении протона с электроном электрон приобретает момент вращения равный половине.

Но если при этом больше ничего не изменится, — закон сохранения моментов окажется нарушенным. Поэтому я говорю, что ядро невозбужденного атома водорода имеет момент вращения, равный половине и противоположный по знаку моменту электрона. Можно возразить, что испущенное излучение может сохранить в неприкосновенности закон моментов, если оно достаточно сильно поляризовано эллиптически. Однако эта возможность чрезвычайно маловероятна.

Спектроскопические данные дают нам два рода доказательств вращения ядра. Первое — это сверх-тонкая структура. Бак и Гаудсмит показали, что каждая „линия“ в спектре висмута на самом деле представляет собой целый ряд очень тонких линий. Они изучили различные переходы, возможные среди этих линий, и нашли, что там существует новый род внутреннего квантового числа, имеющего значение $4^{1/2}$. Сверх-тонкое расщепление линий, а также и общая структура спектра тоже находятся в согласии с этим числом — $4^{1/2}$. Этот эффект должен быть вызван вращением ядра, ибо магнитный момент электрона уже использован для объяснения обыкновенной мультиплетной структуры спектров. Наконец в сильном магнитном поле каждая Зеемановская компонента расщепляется на 10 одинаково расположенных и одинаково интенсивных линий, соответствующих пространственному квантованию ядра при этом вращении.

По сверх-тонкой структуре спектра цезия Джексоу удалось сравнить вращение ядра с вращением электрона. Оказалось, что величина их одного порядка.

Другое спектроскопическое доказательство вращения ядра основано на чередовании интенсивности линий в полосах спектров двухатомных молекул, как напр. N_2 , Ne_2 , N_2 и O_2 . Существует теорема Гунда о том, что характеристические функции молекул должны быть или все симметричны, или все антисимметричны относительно ядерных координат. Эти функции содержат в виде множителей характеристические функции движения электронов и

вращения молекулы. Характеристические функции вращения молекул симметричны относительно ядерных координат, когда вращательное квантовое число p четное, и антисимметричны, когда p нечетное. Значит, если p — нечетное, электронные функции должны быть симметричны относительно ядерных координат, для того чтобы вся характеристическая функция молекулы была антисимметричной, и наоборот.

Когда p — четное, условия будут обратные. Отсюда следует, что в таких полосах чередующиеся линии характеризуют состояния, не комбинирующиеся друг с другом. Если ядро ничем себя не проявляет, — часть функций отсутствует, и в каждой полосе не существует чередующихся линий. Это напр., имеет место в случае He_2 ; отсюда можно заключить, что ядро гелия не имеет вращения. В спектре же H_2 , напротив, линии имеют чередующуюся интенсивность, соответствующую отношению масс 3:1.

Это и следовало ожидать, если считать, что одна серия линий происходит от молекул, у которых момент ядра равен $1/2 + 1/2 = 1$ кванту, а другая — от молекул с моментом ядра равным $1/2 - 1/2 = 0$.

При пространственном квантовании, в первом случае получаются три различных комбинации (1,0 — 1), а во втором — только одна. Молекула азота, в которую тоже входит атом с нечетным числом электронов, похожа в этом отношении на H_2 , в то время как O_2 скорее напоминает He_2 .

Д. Гартри.

Есть одна неувязка в этой модели ядра, с плотной серединой и менее плотными краями. Трудно объяснить, почему ядра, повидимому, становятся менее радиоактивными с возрастанием атомного номера, вместо того чтобы, наоборот, стать более радиоактивными. Можно ли объяснить это без каких-либо добавочных предположений?

Э. Резерфорд.

К несчастью, мы не знаем, из какой части ядра берутся α -частицы. Они могут происходить или из внутрен-

ней или из внешней части ядра. Весьма вероятно, что в такой тесно связанной системе, как ядро, энергия может очень быстро переходить от одной частицы к другой. Возрастание радиоактивности с уменьшением атомного номера есть, конечно, весьма замечательное явление, и пока что для него не существует никакого объяснения.

Я хотел бы поблагодарить ораторов за их участие в дискуссии и выразить сожаление, что время не позволяет нам устроить обмен мнений по ряду различных вопросов. Наши знания относительно ядра до сих пор находятся еще в очень элементарном состоянии, хотя успехи, достигнутые в этой области, больше, чем я мог ожидать 15 лет тому назад.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ НАБЛЮДЕНИЙ α - И β -ЧАСТИЦ.

Л. В. Мысовский, Ленинград.

Недостатки метода сцинтилляций.

Основным методом наблюдения и счета отдельных α -частиц несомненно до сих пор остается метод сцинтилляций. Вряд ли нужно напоминать о тех громадных услугах, которые этот метод оказал физической науке вообще, дав возможность выяснить в основных чертах строение атома, и учению о радиоактивности — в частности. Поэтому не удивительно, что многие физики старались всячески улучшить самый метод и облегчить пользование им. Тем, кому приходилось наблюдать сцинтилляции только в обычном спинтарископе, не легко себе представить, насколько увеличиваются трудности наблюдения при уменьшении числа сцинтилляций. А между тем, для того чтобы не ошибаться в счете, не следует, как показал опыт, наблюдать больше 3 частиц в 1 секунду. При таком чередовании вспышек глаз не всегда удается правильно аккомодировать в точности на то место, где должно помещаться в окуляре микроскопа изображение экрана сернистого цинка. Не редки случаи, когда аккомодация глаза между двумя последовательными вспышками оказывается расстроенной и сцинтилляция воспринимается настолько туманно, что трудно бывает поручиться за ее действительное существование. Чтобы облегчить аккомодацию, раньше освещали экран сернистого цинка слабым красным светом. Впоследствии был предложен другой, более удобный и изящный способ. В

окуляр в том месте, где должно находиться изображение экрана сернистого цинка, помещается кольцо, освещаемое светящейся краской. Таким образом центральная часть для зрения остается совершенно темной, а сцинтилляции удобно наблюдаются в рамке светящегося круга. Другим обстоятельством, облегчающим наблюдение не только α -частиц, но и H -частиц (напр., при изучении расщепления атомов) было применение специальных особо светосильных микроскопов. Не останавливаясь подробнее на методе и трудностях наблюдения и счета H -частиц, так как рассмотрение работ по расщеплению атомов завело бы нас слишком далеко, укажем только, что в некоторых случаях метод сцинтилляций, примененный для счета H -частиц, дал спорные результаты, расходящиеся у различных исследователей, и для выяснения вопроса пришлось прибегнуть к другим способам регистрации этих частиц. Другой пример трудности и неточности метода сцинтилляций можно найти в работах по определению числа α -частиц с большим пробегом. Как известно, пробег α -частиц является строго определенной величиной, характерной для каждого α -излучателя. Величина пробега может быть определена в некоторых случаях при помощи метода сцинтилляций с точностью почти до 1%. Очевидно, что свойства α -излучателей должны были заинтересовать исследователей внутреннего строения ядра и вызвать появление целого ряда гипотез. Определенность пробега α -частиц и связанная с этим определенность энергии с несомненностью указывают на существование внутри ядра уровней энергии ¹ подобных тем, которые были установлены для внеядерных электронов. Установленная Гейгером и Нуталлом связь между величиной пробега и продолжительностью жизни элементов также послужила основанием для попыток проникнуть во внутреннюю сущность процесса радиоактивного распада. В самое последнее время для этой цели была применена квантовая механика Шредингера и Дирака. ²

¹ L. Mysowsky. Z. Physik. 18, 304, 1923.

² См. работы Гамова, Кудара и др. в Z. Physik за последние два года.

Поэтому несколько не удивительно, что вопрос об исключениях из правила о постоянстве пробега живейшим образом заинтересовал физиков и был сделан целый ряд работ по методу сцинтилляций для определения числа α -частиц с большим пробегом и самой величины таких удлиненных пробегов. Однако вследствие небольшого числа этих частиц — от 10 до 40 на миллион нормальных — трудности метода сцинтилляций и его субъективность сказались с особенной силой. Дело дошло до того, что многие физики в виду разноречивых результатов, получаемых исследователями, работающими по методу сцинтилляций, начали сомневаться даже в самом существовании аномальных α -частиц. Пришлось обратиться к другому методу, чтобы окончательно установить наличие известного числа аномальных пробегов как у ThC , так и RaC . Следует еще упомянуть, что метод сцинтилляций может быть применен только для наблюдений α -частиц. Несмотря на то, что β -частицы также вызывают свечение сернистого цинка, отдельных частиц, вопреки всем стараниям, наблюдать до сих пор не удалось. В этом отношении камера Вильсона, к описанию некоторых работ с которой мы теперь и перейдем, представляет громадные преимущества.

КАМЕРА ВИЛЬСОНА.

Если говорить об усовершенствовании самой камеры, то можно будет сказать лишь весьма немногое. Со времени появления в печати первого образца описанного самим Ч. Т. Р. Вильсоном, почти никаких принципиальных улучшений или изменений не было сделано. Были попытки построить прибор, в котором можно было бы наблюдать пути α - и β -частиц непрерывно. Для этой цели нужно получить непрерывную струю адиабатически расширившегося газа, проходящую мимо источника α - или β -лучей. Однако все старания в этом направлении потерпели неудачу из-за образования внутри газа вихревых движений, совершенно уничтожавших тонкую структуру следов не только β -, но даже и α -частиц. Единственно чего удалось достигнуть — это повысить коэффициент полезного действия камеры, за-

ставив ее поршень при помощи механической передачи опускаться несколько раз в секунду. У первой модели такой камеры поршень был соединен посредством кривошипа с мотором, но это нарушало правильность и четкость конденсации паров на ионах. Дело в том, что при определенных условиях температуры и влажности газа, находящегося внутри камеры, требуется и определенный режим опускания поршня. После нескольких полных циклов ре-

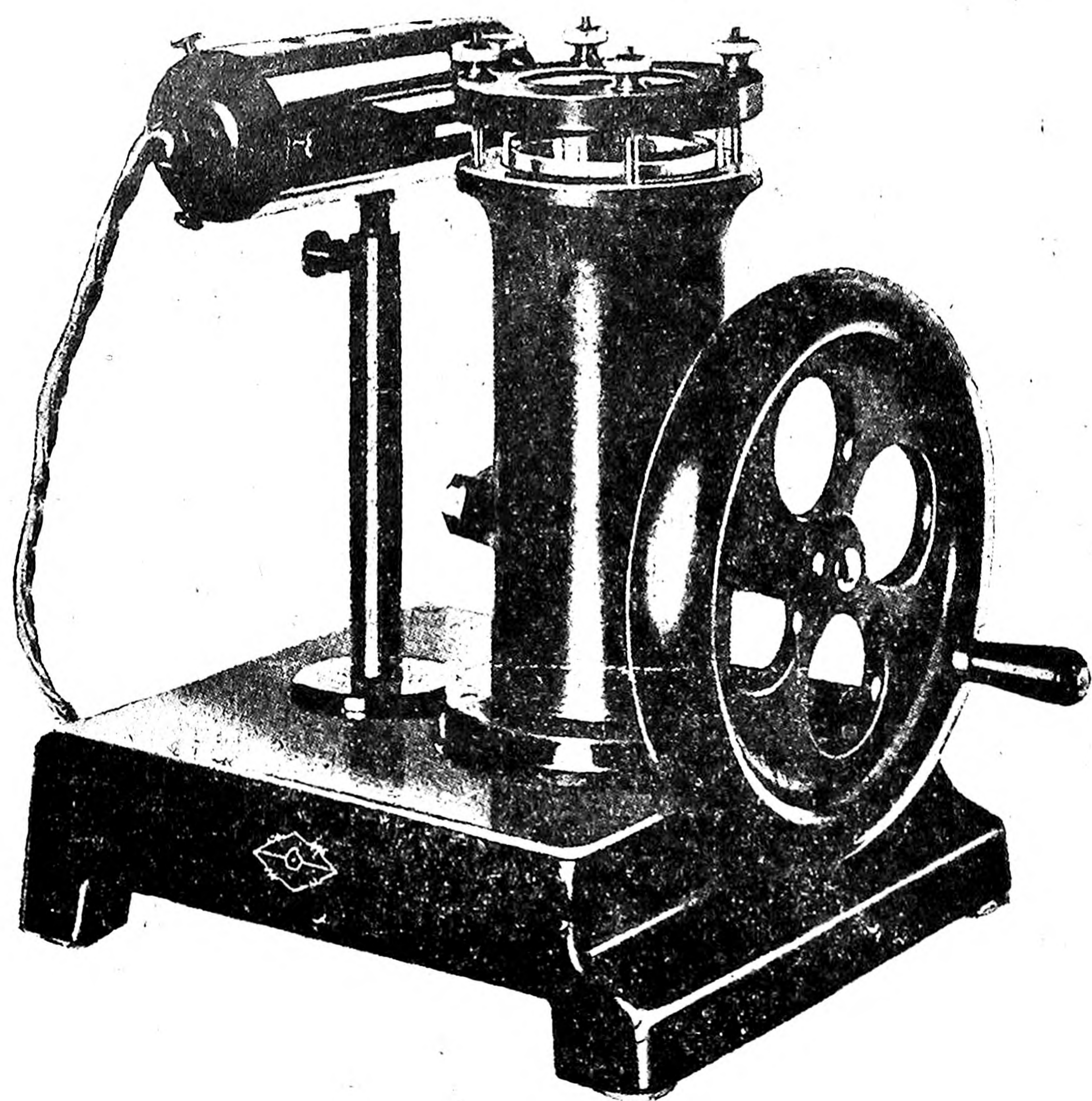


Рис. 1.

жим этот обычно меняется, и восстанавливать его, меняя скорость вращения электромотора, довольно трудно. Кэمبرиджская инструментальная компания, выпускающая эти камеры, в последней своей модели, остановилась на конструкции, изображенной на рис. 1. Вращение махового колеса производится рукой, и потому частота и резкость поворотов может постоянно регулироваться в соответствии с наблюдающейся в камере картиной путей α - или β -частиц. Автору настоящей статьи приходилось работать с такой

*

камерой, и нужно сказать, что получать в ней пути как α - так и β -частиц чрезвычайно легко и просто. Не было случая, чтобы такая камера при всех условиях, при каких она была испытана, отказалась работать. Все жалобы различных исследователей на какие-то непонятные влияния, мешающие правильному действию камеры, повидимому, не имеют места при работе с этой последней моделью. К сожалению, все выгоды работы с этой камерой в значительной мере иллюзорны. Промежуток времени, в течение которого видны пути, настолько мал, что глаз, конечно, не успевает схватить всех необходимых деталей; фотографировать же быстро меняющуюся картину можно или при помощи съемочного кинематографического аппарата или же соединить в одну установку механизм, опускающий поршень с затвором фотографического аппарата обычного типа. Первый способ слишком дорог, так как требует большого количества кинематографической ленты; при втором же теряются все описанные выше преимущества. Таким образом почти во всех работах, в которых пути α - или β -частиц фиксируются на фотографической пластинке, исследователи предпочитают пользоваться обычной моделью камеры Вильсона, и лишь технические способы опускания поршня несколько отличаются между собой.

Если однако камера Вильсона, как прибор, почти не изменилась, то далеко нельзя сказать того же о методах ее использования, вернее, о методах наблюдения при помощи этой камеры. Здесь мы встречаем такое разнообразие, что изложить все последние работы в этой области не представляется возможным, и мы ограничимся лишь некоторыми, представляющими, по нашему мнению, существенные методические особенности.

α -ЧАСТИЦЫ С АНОМАЛЬНО БОЛЬШИМ ПРОБЕГОМ.

При разборе метода сцинтилляций мы уже упоминали о том, что для проверки действительного существования α -частиц с большим пробегом была использована камера Вильсона. Сделано это было впервые Л. Мейтнер и

К. Фрейтагом.¹ Идея, которая была положена в основу методики этих опытов, заключалась в том, чтобы сразу при одном лишь опускании поршня получить наибольшее количество путей нормальных α -частиц. Вероятность встречи среди такого пучка путей хотя бы одной частицы с аномальным пробегом возрастает, конечно, соответственно увеличению числа путей в этом пучке. Однако количество нормальных α -частиц в пучке не должно было быть настолько велико, чтобы в нем нельзя было различить их отдельных следов. В нескольких снимках такого рода можно

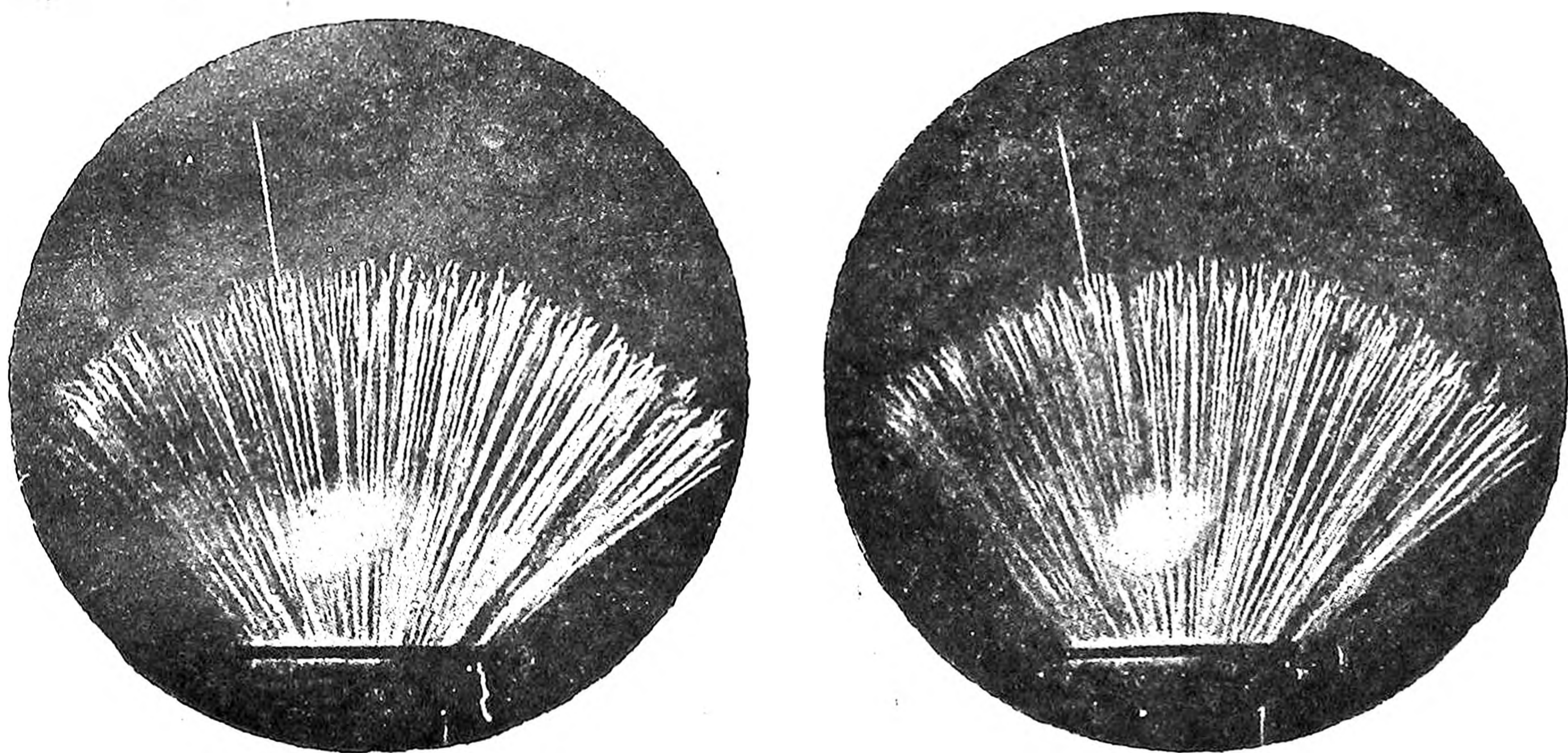


Рис. 2.

было ожидать появления α -частиц с аномально большим пробегом. Такую частицу мы наблюдаем на рис. 2.

Этот рисунок при рассматривании его в стереоскоп дает полное представление о том, с какой тщательностью и экспериментальным искусством были произведены эти опыты. Не только α -частица с большим пробегом, но и отдельные следы нормальных α -частиц выступают с поразительной ясностью. Точность работы была настолько велика, что позволила не только убедиться в существовании α -частиц с аномально большим пробегом и измерить величину этого пробега, но, кроме того, позволила изучить колебания длины пробега у нормальных α -частиц. Наглядное представление о величине таких колебаний можно получить даже при

¹ Meitner u. Freitag. Z. Physik. 37, 481, 1926.

самом поверхностном рассматривании рис. 2 в стереоскоп. Теоретический разбор вопроса о возможной величине колебаний, произведенный Мейтнер совместно с Лауе,¹ оказался в полном согласии с опытными данными. Мейтнер и Фрейтагом производились также снимки с пучков, состоящих из значительно меньшего числа путей; на этих снимках ясно видны частицы двух родов с пробегами 4,8 см и 8,6 см, принадлежащих соответственно ThC и ThC' . Из этих снимков можно заключить, что и длины путей частиц с меньшим пробегом подвержены не большим колебаниям, чем длины путей с пробегом в 8,6 см. Еще лучшее пред-

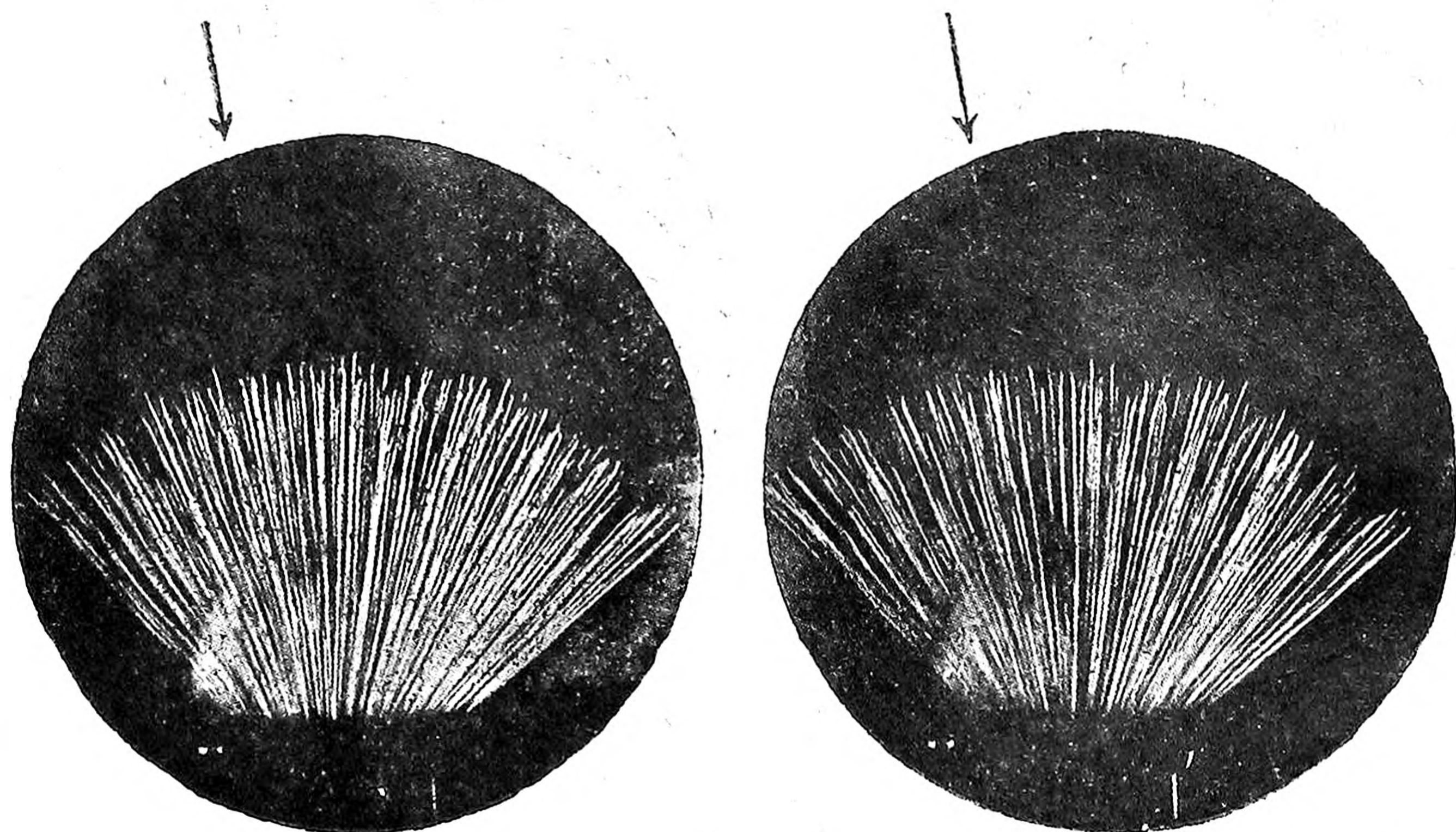


Рис. 3.

ставление о совершенстве эксперимента Л. Мейтнер и К. Фрейтага можно получить, рассматривая рис. 3, на котором изображен пучок путей α -частиц и, кроме того, виден один путь H -частицы, выходящий далеко за пределы пучка и имеющий гораздо более тонкое строение, чем путь α -частицы, но более грубое чем пути β -частиц. Этот снимок служит доказательством не только совершенства эксперимента, но и, что гораздо важнее, — доказательством того, что длинные пути подобные тем, которые изображены на рис. 2, принадлежат α -частицам с большим пробегом, а не образовавшимся благодаря столкновению нормальной

¹ Meitner u. Laue. Z. Physik. 41, 397, 1927.

α -частицы с атомом водорода¹ Н-частицам. Чтобы закончить изложение опытов Л. Мейтнер и К. Фрейтага, остается лишь указать, что все эти прекрасные результаты были получены благодаря весьма небольшим усовершенствованиям в камере Вильсона. Действительно, все их главные изменения состояли в том, что они вместо обычного размера камеры в 16 см диаметром взяли диаметр в 21 см, перед источником α -лучей поместили горизонтальную щель, а перед щелью на дне поршня находился экран, открывавший доступ α -частицам в камеру лишь при вполне определенном положении поршня.²

Как ни тщательно проделаны опыты Л. Мейтнер и К. Фрейтага, все же они являются еще не окончательными, и дальнейшие работы в этой области продолжаются. Так, в самое последнее время появилась работа Ниммо и Феззера,³ в которой проверяются и критикуются результаты, полученные Мейтнер и Фрейтагом с ThC. Речь идет, конечно, не о сомнении в существовании таких аномальных частиц, а лишь о числе их и о величине их пробега. Работа Ниммо и Феззера, выполненная также при помощи камеры Вильсона, по нашему мнению, уступает по изяществу и отделке экспериментам Мейтнер и Фрейтага, но это обстоятельство не умаляет значения полученных результатов. Ниммо и Феззер делали снимки при помощи обыкновенного аппарата с одним объективом, а не стереоскопического как Мейтнер и Фрейтаг. Однако фотографии их, поскольку речь идет о частицах с аномально большим пробегом, столь же убедительны как и стереоскопические снимки Мейтнер и Фрейтага. В качестве примера приведем на рис. 4 один из снимков

¹ Наличие водяного пара в камере Вильсона делает такое столкновение весьма вероятным. Это обстоятельство, между прочим, очень затрудняет изучение расщепления атомов в камере Вильсона.

² Такой опускающийся экран применялся Вильсоном при самых первоначальных опытах. Разница здесь, в сущности говоря, лишь в том, что Л. Мейтнер и К. Фрейтаг экспериментально определили его наилучшую высоту.

³ B. Nimmo and N. Feather. Roy. Soc. Proc. A. 122, p. 668.

Ниммо и Феззера. На этом снимке ясно видны три частицы с аномально большим пробегом. Учитывая условия опыта,¹ Ниммо и Феззер дают для этих частиц величину пробега (считая слева направо) в 11,59, 11,77 и 11,71 см. На основании своих снимков Ниммо и Феззер приходят к следующим выводам. Торий С дает 2 группы α -частиц с большим пробегом в 11,7 и в 9,90 см. Кроме того, ими были найдены у ThC α -частицы с пробегом

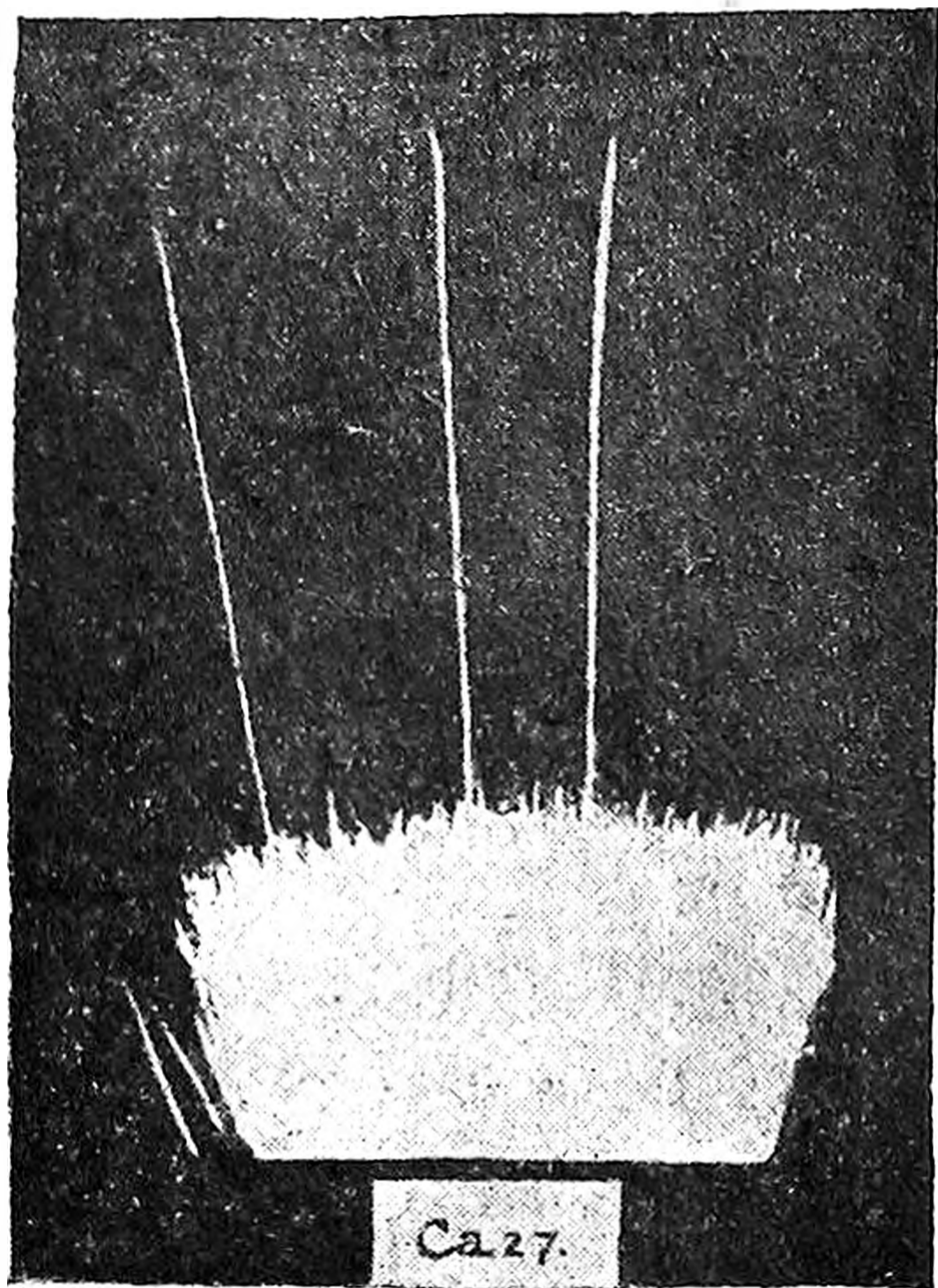


Рис. 4.

большим чем 12,5 см. Что касается радия С, то здесь наблюдается более сложная и менее определенная картина. Радий С испускает не только две группы аномальных частиц с пробегом в 9,3 и 11,3 см, но и другие частицы, величина пробега которых лежит между 7,5 и 12,5 см. Поскольку дело идет о величине пробега, то результаты Ниммо и Феззера почти совпадают с данными Мейтнер и Фрейтага, так как последние нашли для тория С также две группы частиц с пробегом в 11,5 и 9,5 см и,

кроме того, некоторое число частиц с пробегом больше 12 см. То обстоятельство, что численные подсчеты количества частиц не совсем совпадают с результатами Мейтнер и Фрейтага, указывает лишь на необходимость дальнейших экспериментов в этом направлении. Что касается RaC, то Ниммо и Феззер сами указывают на сложность вопроса и необходимость дальнейших еще более тщательных исследований. Во всяком случае даже те результаты, которые уже получены, подтверждают, по мнению Ниммо и Феззера, теорию Резерфорда о распределении уровней энергии α -частиц внутри ядра.²

¹ Толщину слюдяного экрана, защищающего препарат радия, величину разрежения в камере.

² E. Rutherford. Phil. Mag. 22, 580, 1927.

β -ЧАСТИЦЫ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В КАМЕРЕ ВИЛЬСОНА.

Говоря о недостатках сцинтилляционного метода, мы уже указывали, что он не дает возможности наблюдать отдельные вспышки от β -частиц. Совсем иначе обстоит дело с камерой Вильсона. В настоящее время известно громадное число работ, в которых изучались свойства β -частиц при помощи наблюдения и фотографирования их путей в камере Вильсона. Однако все эти частицы были вторичного происхождения и вызывались рентгеновыми лучами или гамма-лучами радиоактивных элементов. Это объясняется трудностью защиты от водяных паров введенного в камеру

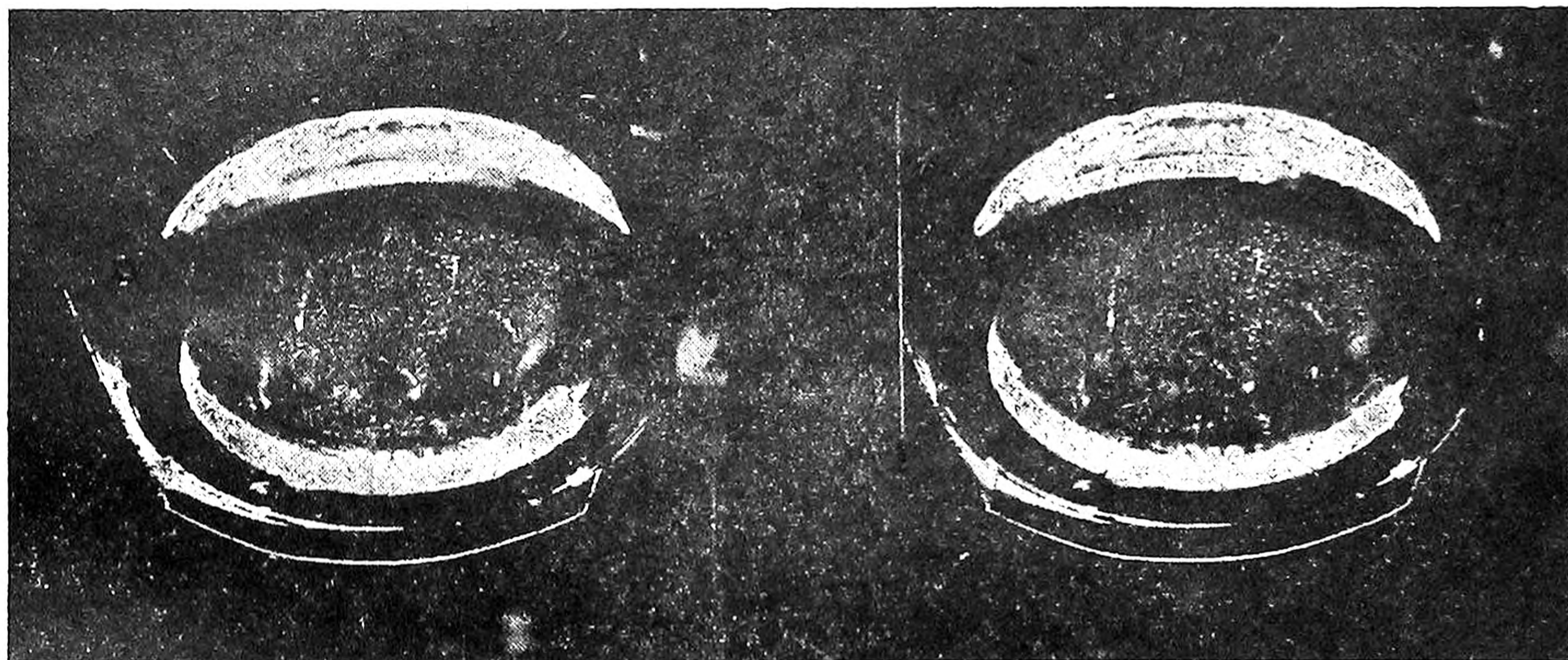


Рис. 5.

Вильсона радиоактивного препарата. С этой трудностью пришлось встретиться и автору настоящей статьи при попытке изучить β -частицы калия и рубидия. Как известно, эти элементы также радиоактивны и являются довольно сильными β -излучателями. Попытки уложить эти вещества в какую-либо схему радиоактивного распада потерпели до сих пор полную неудачу. Не удалось получить ни продуктов распада ни каких-либо данных, говорящих за существование родоначальника этих веществ. Гипотеза о распаде атомов, выдвинутая Резерфордом и Содди для объяснения лучей обычных радиоактивных элементов, повидимому,

неприменима для объяснения процесса испускания β -лучей у калия и рубидия.

Лучи калия и рубидия еще более загадочны, чем α -, β - и γ -лучи известных нам радиоактивных семейств. Не удивительно поэтому, что для изучения активности калия и рубидия применялись почти все известные в науке методы, при помощи которых можно было надеяться обнаружить их лучи. Только камера Вильсона отсутствовала в длинном перечне работ, произведенных с калием и рубидием. Этот пробел удалось восполнить автору настоящей статьи совместно с Р. А. Эйхельбергером. На рис. 5 приведен один из многочисленных стереоскопических снимков, полученных в Радиевом институте в Ленинграде. При рассматривании этого рисунка без стереоскопа пути β -частиц сливаются с освещенным рассеянным светом кристалликами хлористого рубидия, положенными на дно камеры. В стереоскопе же ясно видны следы β -частиц, расположенные в пространстве и направленные в разные стороны снизу вверх. Самое начало путей не видно, так как в камеру пускался только узкий горизонтальный пучок света, чтобы избежать таким образом нежелательного нагревания и чрезмерного освещения дна. На произведенных снимках можно объективно наблюдать все основные свойства β -лучей рубидия. Эта работа еще не вполне закончена, и подробный отчет о ней будет напечатан лишь спустя некоторое время. Здесь же мы в заключение отметим лишь то обстоятельство, что для выполнения этой работы пришлось воспользоваться камерой Вильсона обычного типа, собрать сложную установку с системой электромагнитных переключений и пришлось преодолеть все те „капризы“ этой камеры, о которых говорилось выше и на которые жалуются другие наблюдатели.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ НАБЛЮДЕНИИ β -ЧАСТИЦ В КАМЕРЕ ВИЛЬСОНА.

Чрезвычайно интересные результаты получаются с камерой Вильсона, помещенной в магнитное поле. Впервые магнитное поле было применено для исследования α -час-

тиц П. Л. Капицей. Д. В. Скобельцын применил аналогичную установку для изучения путей β -частиц. В основных чертах метод применения магнитного поля заключается в следующем. Камера Вильсона окружается соленоидом из двух катушек, намотанных на один общий цилиндр. В середине цилиндра между катушками делается щель для освещения камеры в момент опускания поршня. В этот же момент включается на короткий промежуток времени и ток в соленоиде. После того как произошло опускание поршня, ток выключается. За короткий промежуток времени, необходимый для опускания поршня, соленоид не успевает нагреться до слишком высокой температуры, и сопротивление медной проволоки меняется лишь незначительно. Поэтому за время опускания поршня можно считать ток, идущий через соленоид, практически постоянным, а следовательно постоянными остаются и магнитное поле. Число витков подбирается таким образом, чтобы напряжение магнитного поля внутри соленоида равнялось приблизительно тысяче гауссов. Такое поле достаточно для отклонения почти всех частиц, вызываемых γ -лучами радиоактивных элементов. Д. В. Скобельцын произвел с такой установкой целый ряд работ по изучению эффекта Комптона и распределения энергии в спектре гамма-лучей. Мы остановимся лишь на последней работе Скобельцына, указывающей на существование в природе чрезвычайно быстрых электронов.¹ Наблюдая в камере Вильсона электроны, вызванные гамма-лучами радия, Скобельцын обратил внимание на то обстоятельство, что среди искривленных магнитным полем путей встречаются электроны с совершенно прямыми путями. Исходя из величины магнитного поля, приложенного к камере Вильсона, Скобельцын считает, что некоторые из наблюдаемых им электронов обладали энергией больше чем 15 миллионов вольт. Так как среди радиоактивных веществ мы не знаем частиц с энергией больше чем 8 миллионов, то вполне естественно было предположить, что своим происхождением столь

¹ D. Skobelzyn. Z. Physik. 54, 686, 1929.

быстрые электроны обязаны космическим лучам. Такое предположение тем более вероятно, что направление этих быстрых электронов не связано с основными наблюдавшимися пучками комптоновских электронов. На рис. 6 приведен один из стереоскопических снимков Д. В. Скобельцына. На этом рисунке ясно видно, что прямолинейный путь электрона, находящийся в левом верхнем углу снимка и обозначенный стрелкой, не имеет никакого отношения к основному пучку комптоновских электронов, происшедших от поглощения гамма-лучей. Наоборот, распределение числа таких электронов по углам, как показали данные Скобельцына, соответствует распределению интенсивности

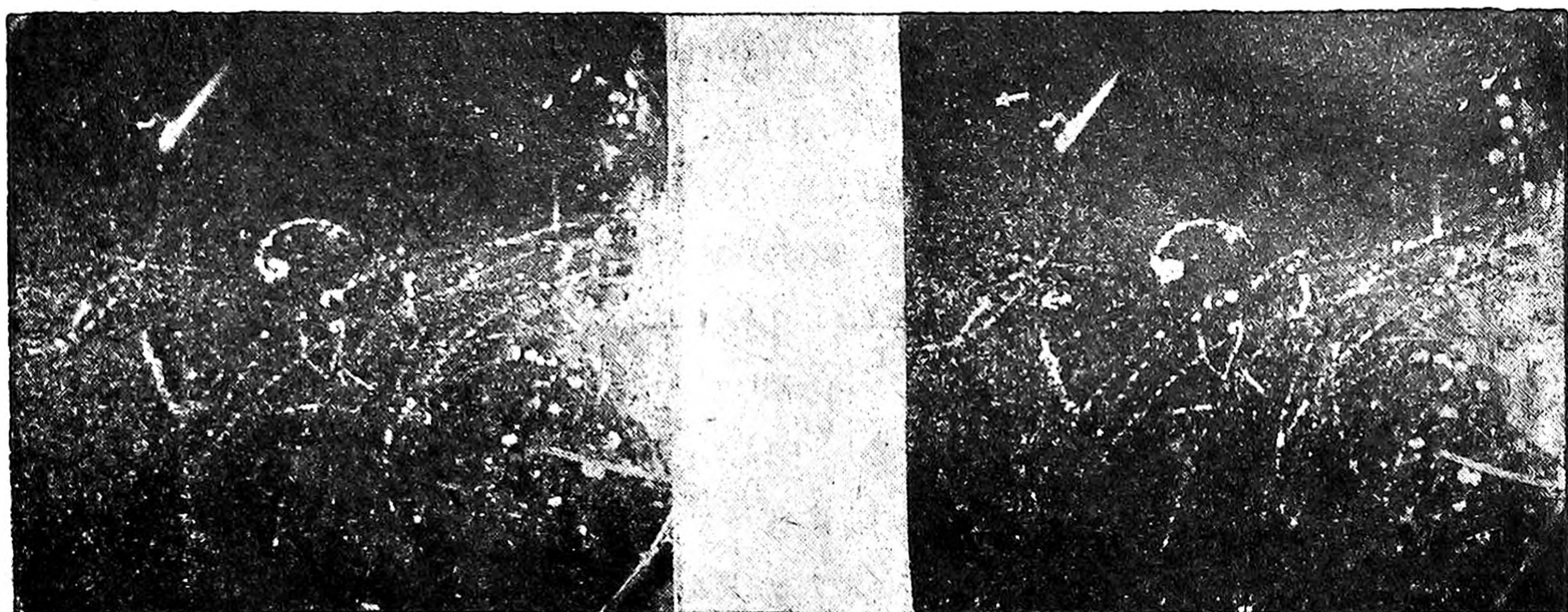


Рис. 6.

космических лучей на поверхности земли после поглощения части их земной атмосферой. Д. В. Скобельцын считает, что наблюдаемые им электроны суть комптоновские электроны, вызванные поглощением космических лучей. Мы не будем останавливаться на затруднениях, которые вызываются таким толкованием при объяснении аномального поглощения космических лучей в так называемом „переходном слое“, состоящем из двух веществ весьма различной плотности, как, напр., воздух и свинец. Интересующихся этим вопросом отсылаем к оригинальной статье Д. В. Скобельцына и к книжке автора этой статьи „Космические лучи“.¹ Заметим только, что описанные нами наблюдения

¹ Л. В. Мысовский. Космические лучи. Гиз., М. 1929.

Скобельцына дали вновь толчок для исследования природы космических лучей. К этому последнему вопросу мы еще раз вернемся при описании работ, сделанных с новым счетчиком Гейгера.

В заключение рассмотрения вопроса о применении магнитного поля к явлениям, наблюдаемым в камере Вильсона, следует заметить, что этот метод далеко еще не использован полностью, и дальнейшее применение его открывает многие еще не исследованные возможности. Напр.,

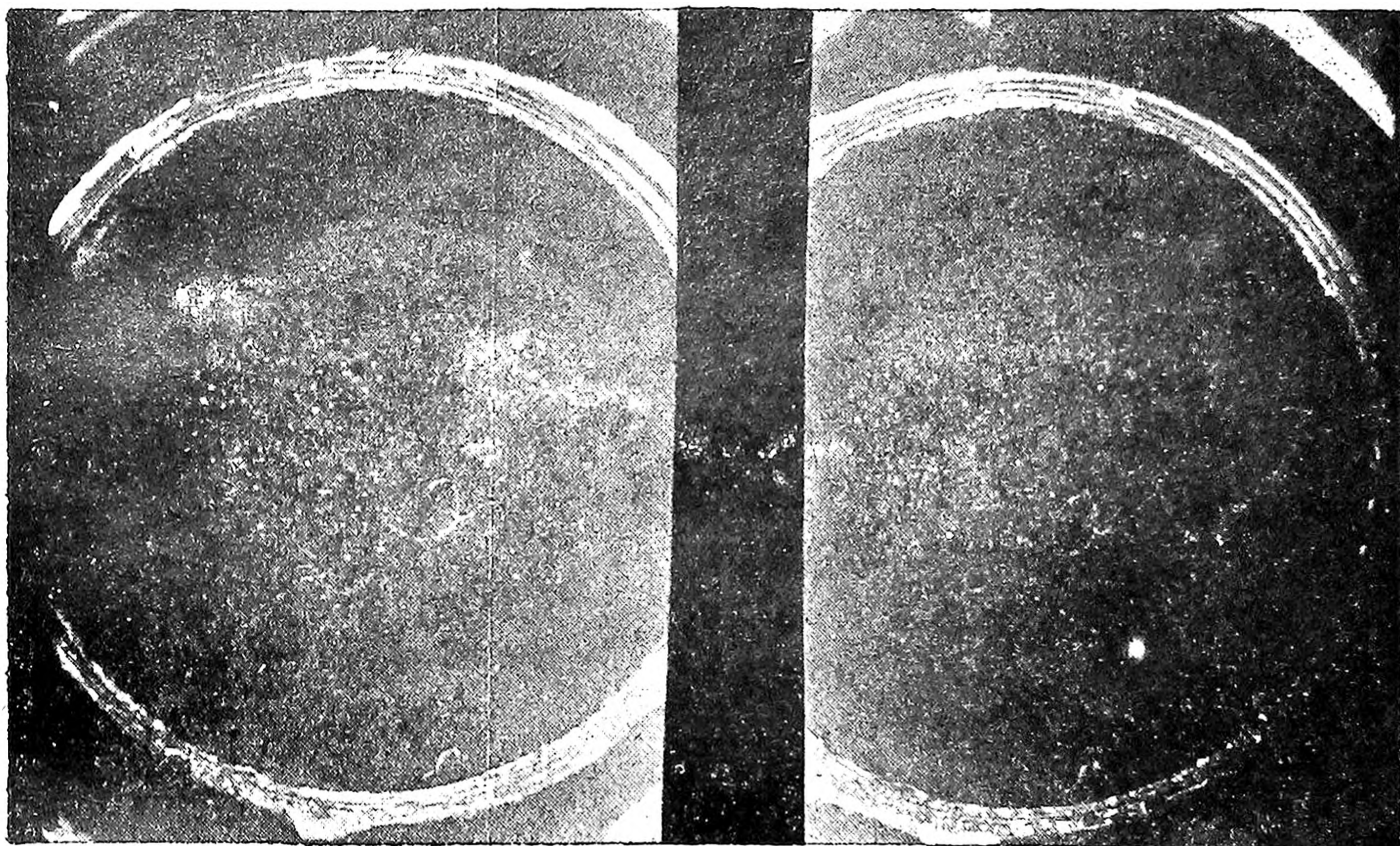


Рис. 7.

автору настоящей статьи, при применении магнитного поля к изучению следов β -частиц, пришлось наблюдать странное и на первый взгляд необъяснимое явление. Путь электрона, вначале совершенно прямой, затем перешел в правильную кривую круговой формы. Такой переход можно было бы объяснить лишь внезапным уменьшением скорости и связанной с этим потерей энергии через лучеиспускание. Однако по наблюдениям Акияма¹ над атомами отдачи, произведенным также в камере Вильсона и зафиксированным на стереоскопических снимках, нужно заключить, что

¹ M. Akiyama. Jap. Journ. of Physics. 2 279, 287, 1923.

испускание кванта лучистой энергии сопровождается в свою очередь отдачей соответственно величине кванта. На прилагаемом рис. 7, внизу в левом углу находится путь электрона, о котором идет речь. Из рисунка ясно видно, что о какой бы то ни было отдаче в данном случае говорить не приходится. Возможно, что дальнейшее изучение таких и подобных им случаев лучейспускания при помощи камеры Вильсона, помещенной в магнитное поле, поможет выяснить многие до сих пор еще не решенные вопросы.

ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ α -ЛУЧЕЙ.

То обстоятельство, что путь отдельной α -частицы после прохождения ею светочувствительного слоя фотографической эмульсии в результате обычного проявления пластинки становится видимым в микроскоп с увеличением от 200 — 500 раз, — было известно уже в 1909 г. Путь этот в микроскопе представлялся в виде ряда отдельных точек, расположенных на одной прямой. Таким образом в случае фотографической пластинки мы имеем явление очень сходное с тем, которое наблюдается при прохождении α -частиц в камере Вильсона. Однако, в то время как камера Вильсона получила громадное распространение, способ наблюдения отдельных α -частиц не имел до самого последнего времени никакого практического применения. Объясняется это обстоятельство, конечно, теми недостатками и трудностями, которыми действительно обладает этот метод. Почти все авторы, которым приходилось описывать действие α -частиц на фотографическую пластинку, высказывают убеждение в возможности и желательности применения фотографического метода для объективного счета α -частиц. Но те же авторы указывают на необходимость ввести какие-то усовершенствования в этот метод для того, чтобы его можно было действительно применять на практике. Однако каковы должны быть эти усовершенствования, до сих пор никем не указывалось. В результате почти за полные 20 лет этот метод не подвинулся ни на иоту вперед. Нельзя сказать, чтобы за этот период совсем не появлялось работ в этой области. Работ было довольно много, но все они касались

действия α -частиц на обычную фотографическую пластинку, и притом не вносилось никакого улучшения в технику самого эксперимента. Когда появились работы, посвященные расщеплению атома, то была сделана попытка применить этот метод и для обнаружения Н-частиц. Было показано,¹ что Н-частицы также оставляют на фотографической пластинке свои следы подобные следам α -частиц, но и в этом случае техника эксперимента несколько не была улучшена. Между тем улучшение, казалось, напрашивалось само собой. Совершенно ясно было, что главным недостатком метода была необходимость, для получения путей α -частиц целиком, направлять эти пути под очень малым углом к пластинке. Если угол с пластинкой был велик, или α -частицы падали на пластинку перпендикулярно, то после проявления вместо всего пути видна была лишь его небольшая часть и нельзя было с уверенностью сказать, принадлежат ли данные 2—3 точки к одной α -частице или же это есть случайное скопление проявившихся зерен эмульсии в данном месте. Автором этой статьи было предложено применить для счета α -частиц фотографические пластинки с толстым эмульсионным слоем. Работы по использованию таких пластинок для целей наблюдения и счета α -частиц и ведутся в настоящее время в Радиевом институте в Ленинграде.

СЛЕДЫ α -ЧАСТИЦ В ТОЛСТОМ СЛОЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПЛАСТИНОК.

Впервые наблюдение следов α -частиц в толстом слое светочувствительной эмульсии было произведено мною совместно с аспирантом Радиевского института П. И. Чижевским.² Так как пластинок с толстым слоем в продаже не имеется, то такие пластинки пришлось изготовить самим. Эти пластинки с эмульсионным слоем большим чем 50 μ были изготовлены, и пути α -частиц в них получены. Хотя основной целью работы было только выработать метод счета

¹ M. Blau. Z. Physik. 34, 285, 1925, Wien. Ber. 134 (2a), 427, 1925.

² L. Mysowsky u. P. Tschischow. Z. Physik. 44, 408, 1927.

α -частиц, самое явление прохождения α -частиц через толстый эмульсионный слой оказалось настолько интересным, что пришлось его исследовать независимо от поставленной задачи. Для того чтобы были понятны полученные результаты, остановимся вкратце на методе исследования. В качестве источника α -частиц бралось острое иглы, которое активировалось легким царапанием о внутренние части разбитой ампулки, содержащей около 1 милли-кюри эманации радия. Получавшийся в результате этого точечный источник α -частиц помещался на расстоянии от 0,5 до 2 мм от пластинки для экспозиции α -лучами. После проявле-

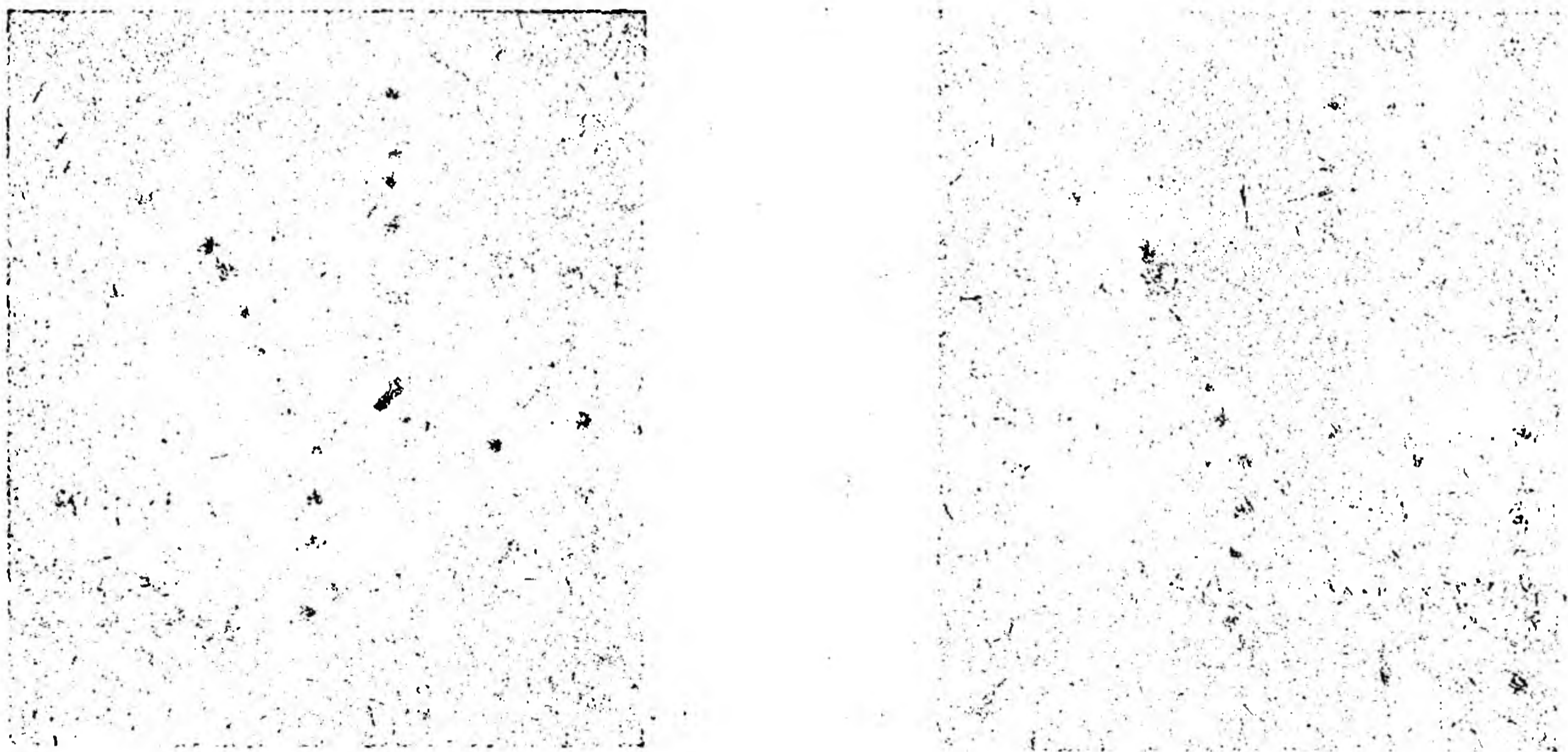


Рис. 8.

ния, промывки, фиксирования и окончательной промывки и высушивания, полученные под различными углами пути α -частиц можно было наблюдать в микроскоп. Уже при визуальном наблюдении в микроскоп можно было убедиться в правильности примененного метода. Еще больше убеждают в этом стереомикрофотографии. Для получения стереоскопического снимка пути какой-либо α -частицы, поступали следующим образом. Исследуемая пластинка клалась на клин, наклонная плоскость которого составляла 20° с горизонталью, и с избранного для изучения пути снималась микрофотография. Затем клин двигался с другой стороны, и еще раз снималась микрофотография с того же самого пути α -частицы. Оба эти снимка при рассмотрении в стереоскоп давали, конечно, обычный стереоскопи-

ческий эффект. Мы не будем здесь приводить снимков с обычных прямых путей α -частицы, так как гораздо интереснее фотографии, дающие наглядное и объективное доказательство явлению рассеяния α -частиц тяжелыми атомами. На рис. 8 как раз изображен один из таких случаев. При рассматривании этого рисунка в стереоскоп можно убедиться, что начальная часть пути левой частицы идет параллельно прямолинейному пути правой, но приблизительно в середине путь первой частицы резко поворачивает в сторону, оставаясь при этом прямолинейным. Интересно отметить, что в вершине угла находится зерно эмульсии. Это обстоятельство наблюдается не только на приведенном снимке, но во всех остальных исследованных случаях. Объяснение этому найти нетрудно. Здесь мы, очевидно, имеем случай столкновения α -частицы со сравнительно тяжелым атомом серебра. Такие отклонения встречаются, конечно, чрезвычайно редко, но все же на одной и той же пластинке среди десятка тысяч прямых следов можно найти самые разнообразные случаи отклонения, наблюдавшиеся раньше единичными исследователями лишь при помощи субъективного метода сцинтилляций. Конечно, и в камере Вильсона можно было наблюдать явление рассеяния α -частиц, но там это происходит лишь в самом конце пути, здесь же можно было наблюдать такое же рассеяние и в самом начале пути α -частицы, и притом на углы до 90° . Нужно сказать, что отклонения путей α -частиц на фотографических пластинках как будто наблюдались и другими исследователями, но плоские микрофотографии не могли дать полной уверенности в их наличии. Действительно многие кажущиеся отклонения при стереоскопическом рассматривании оказываются случайным перекрещиванием двух путей.

НАБЛЮДЕНИЕ ВИЛОК В ТОЛСТОМ ЭМУЛЬСИОННОМ СЛОЕ.

Кроме отклонений от прямолинейного пути в толстом эмульсионном слое, удалось наблюдать и образование вилок подобных тем, которые наблюдались раньше лишь в камере

Вильсона. Разница заключалась лишь в том, что и здесь можно было наблюдать образование вилки в самом начале пути α -частицы, а не только в конце, как это имеет место в камере Вильсона.

Если при рассматривании плоской микрофотографии можно было ошибиться в наличии отклонения, то еще в большей степени возможна была ошибка при суждении о наличии вилки.

Большое количество предполагаемых вилок при стереоскопическом рассматривании оказывалось простым перекрещиванием путей отдельных α -частиц, причем даже и перекрещивание это было лишь кажущимся, так как в пространстве они оказывались лежащими в различных плоскостях. Количество вилок чрезвычайно мало даже по сравнению с числом рассеянных на большие углы α -частиц.

В то время как при простом отклонении на большой угол в вершине угла всегда находится зерно эмульсии, образование вилки не только не связано этим условием, но даже наоборот — большей частью происходит в пространстве свободном от зерен. Это несомненно указывает на то, что образование вилки чаще происходит благодаря столкновению с более легкими чем атомы серебра атомами, входящими в состав молекулы желатины. Изучение вилок затрудняется их небольшим количеством. На пластинке с десятью, двадцатью тысячами следов, на которой без предварительного наложения осей координат в буквальном смысле можно заблудиться, удается при визуальном просмотре в микроскоп открыть 2 — 3 вилки. После получения с них стереоскопических снимков очень часто оказывается, что вилки были ложными. Несмотря на эти трудности, все же значительно меньшие чем трудности получения вилок в камере Вильсона, работа по изучению вилок продвигается вперед. Работу эту в Радиевом институте ведет А. П. Жданов. При рассматривании полученных им фотографий в стереоскоп видно, что прямой след α -частицы претерпевает приблизительно на середине небольшое отклонение и что в том же месте появляется ответвление, имеющее гораздо более тонкое строение и большую длину,

чем путь основной α -частицы. Естественно возникает вопрос, не есть ли это H -частица и не имело ли здесь место, расщепление атома. На первый вопрос можно не колеблясь ответить утвердительно. Что же касается второго вопроса то решить его пока не представляется возможным.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ СЧЕТ α -ЧАСТИЦ.

Вернемся теперь к основной задаче — счету α -частиц фотографическим путем. Уже в первой работе,¹ посвященной изучению прохождения α -частиц через толстый слой светочувствительной эмульсии, была сделана попытка осуществить фотографический счет α -частиц. Пластинка с толстым эмульсионным слоем медленно двигалась мимо активированного вышеописанным способом острия. После проявления на пластинке получились ясно видимые следы α -частиц. Этот способ обсуждался в заграничной научной литературе, причем высказывалось некоторое сомнение о возможности его применения, хотя и признавалось, что использование толстого слоя есть несомненный и значительный шаг вперед. Сомнение вызвано было, повидимому, тем обстоятельством, что снимок с пластины для счета был сделан простой, а не стереоскопический, и он много проигрывал при сравнении со стереоскопическими снимками отклоненных α -частиц и вилок. Применить прежний способ стереофотографирования одновременно для нескольких частиц было невозможно, а фотографировать каждую частицу в отдельности было бы слишком кропотливо и уничтожило бы преимущества фотографического метода. Этот недостаток был устранен сотрудницей Радиевого института М. Ю. Дейзенрот-Мысовской, которая применила для стереофотографирования всей видимой в микроскоп площади пластинки известный уже ранее способ косо́го освещения исследуемого препарата. На рис. 9 приведен фотографический снимок, полученный по этому способу. Этот снимок дает представление о толщине пластинки. Пространство,

¹ L. Mysowsky u. P. Tschischow. L. c.

заполненное эмульсией, кажется не меньшим чем глубина обычной камеры Вильсона. Путь каждой α -частицы отчетливо виден в пространстве, заполненном эмульсией. Несколько портит впечатление изображение окулярной сетки, но, с другой стороны, такая сетка очень облегчает счет большого количества α -частиц. На фотографии видны, как и следовало ожидать, α -частицы с более длинным и более коротким пробегом, так как источник α -лучей был неоднороден. Кроме того, на том же снимке встречаются еще

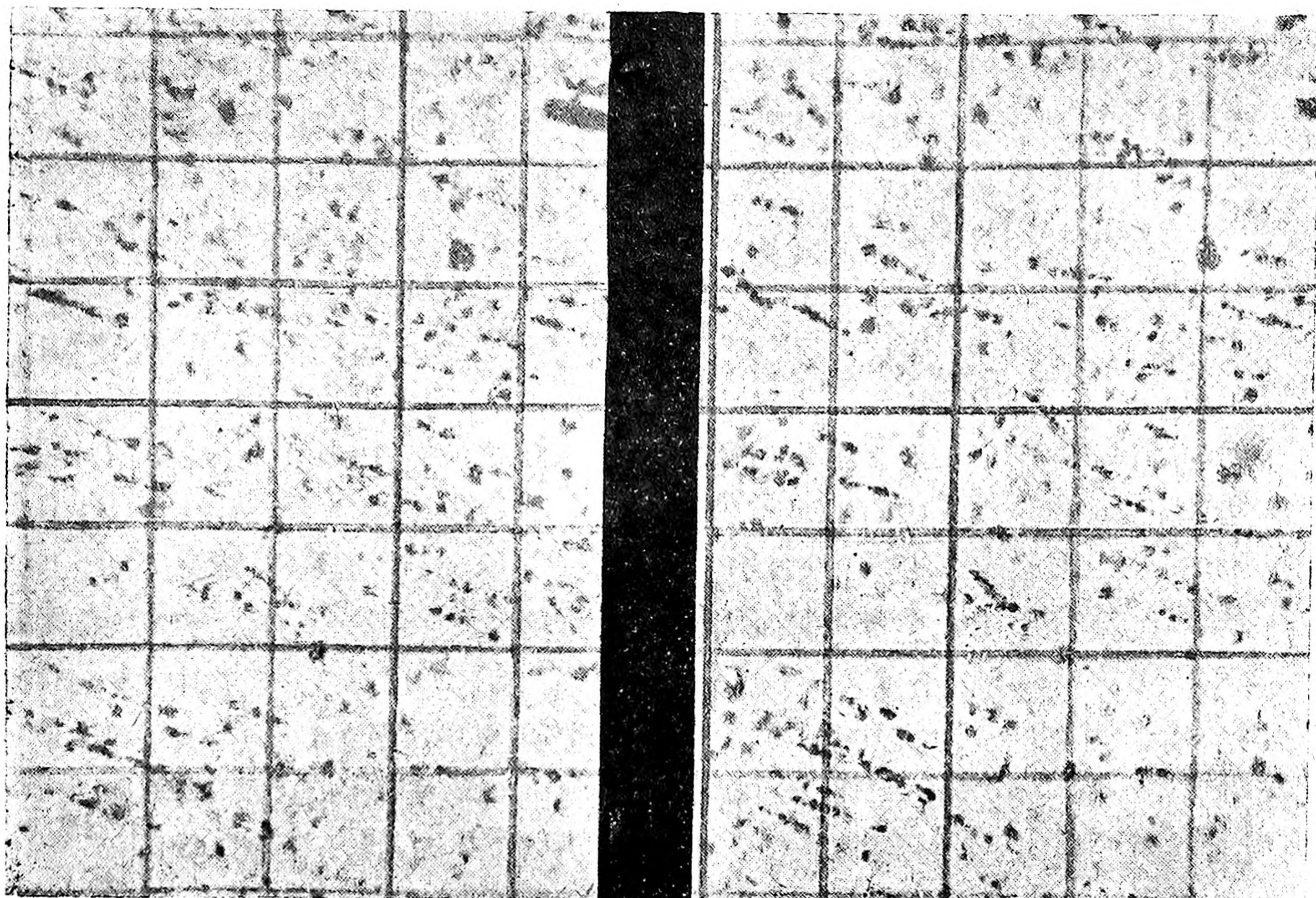


Рис. 9.

отдельные зерна, обязанные своим происхождением действию бета- и гамма-лучей. Эти отдельные точки однако нисколько не мешают наблюдению путей α -частиц, так как все они расположены неправильно и совсем не похожи на прямолинейные пути α -частиц. Конечно, и в этот метод можно ввести еще дальнейшие усовершенствования, и работа в этом направлении продолжается, но уже из полученных результатов видно, что вопрос о применении фотографической пластинки для счета α -частиц можно считать решенным.

СЛЕДЫ β -ЧАСТИЦ В ТОЛСТОМ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОМ СЛОЕ.

Основной задачей в деле дальнейшего улучшения фотографического метода является выбор подходящей эмульсии. Эмульсии, на которых велась работа до сих пор, были выбраны почти случайно. Систематический подбор и испытание эмульсий еще только начинается и, несомненно, должен привести к очень интересным результатам. Как пример можно привести впервые установленный автором настоящей статьи совместно с М. Ю. Дейзенрот-Мысовской факт возможности наблюдения следов отдельных β -частей в таких же толстых слоях светочувствительной эмульсии, но лишь другого состава (с более мелкими зернами). Пока удалось наблюдать β -частицы лишь в самом конце их пути, где ионизация наиболее интенсивна. На рис. 10 дан стереоскопический снимок пластинки, освещенной β - и γ -лучами; стереоскопический эффект получен по упомянутому уже выше способу косо́го освещения. Так как сведение зрительных осей глаз в этом случае представляет некоторые трудности (в виду кажущейся при простом рассматривании однородности всего поля), то для облегчения внизу снимков проведено по царапине. Одновременно с совмещением этих царапин появляется стереоскопический эффект. При сколько-нибудь внимательном рассматривании этого снимка в стереоскоп легко убедиться, что черные точки расположены не случайно, а связаны в отдельные нити, висящие в пространстве. Это и есть концы путей электронов. Во многих случаях между зернами видны тонкие связующие нити, что еще более облегчает наблюдение. При более внимательном рассмотрении можно в некоторых местах проследить образование вилок, выход 2 электронов из одного центра (сложный фотоэффект) и т. д.

При рассматривании этого снимка естественно возникает вопрос, возможно ли будет пойти еще дальше в этом же направлении и получить прямолинейные пути электронов подобные тем, какие наблюдаются в камере Вильсона. Некоторую надежду на это дают, с одной стороны, работы

Шепарда и Тривелли (в лаборатории компании Истман Кодак), которым удалось, повидимому, наконец выяснить сущность фотографического процесса, бывшую до сих пор загадкой как для физиков, так и для химиков. С другой стороны, улучшение техники микрофотографии, позволившее в настоящее время при условии использования ультрафиолетовых лучей получить снимки с увеличением до 4000 раз. Если удастся подобрать достаточно мелкозернистую эмульсию и получать затем настолько увеличенный

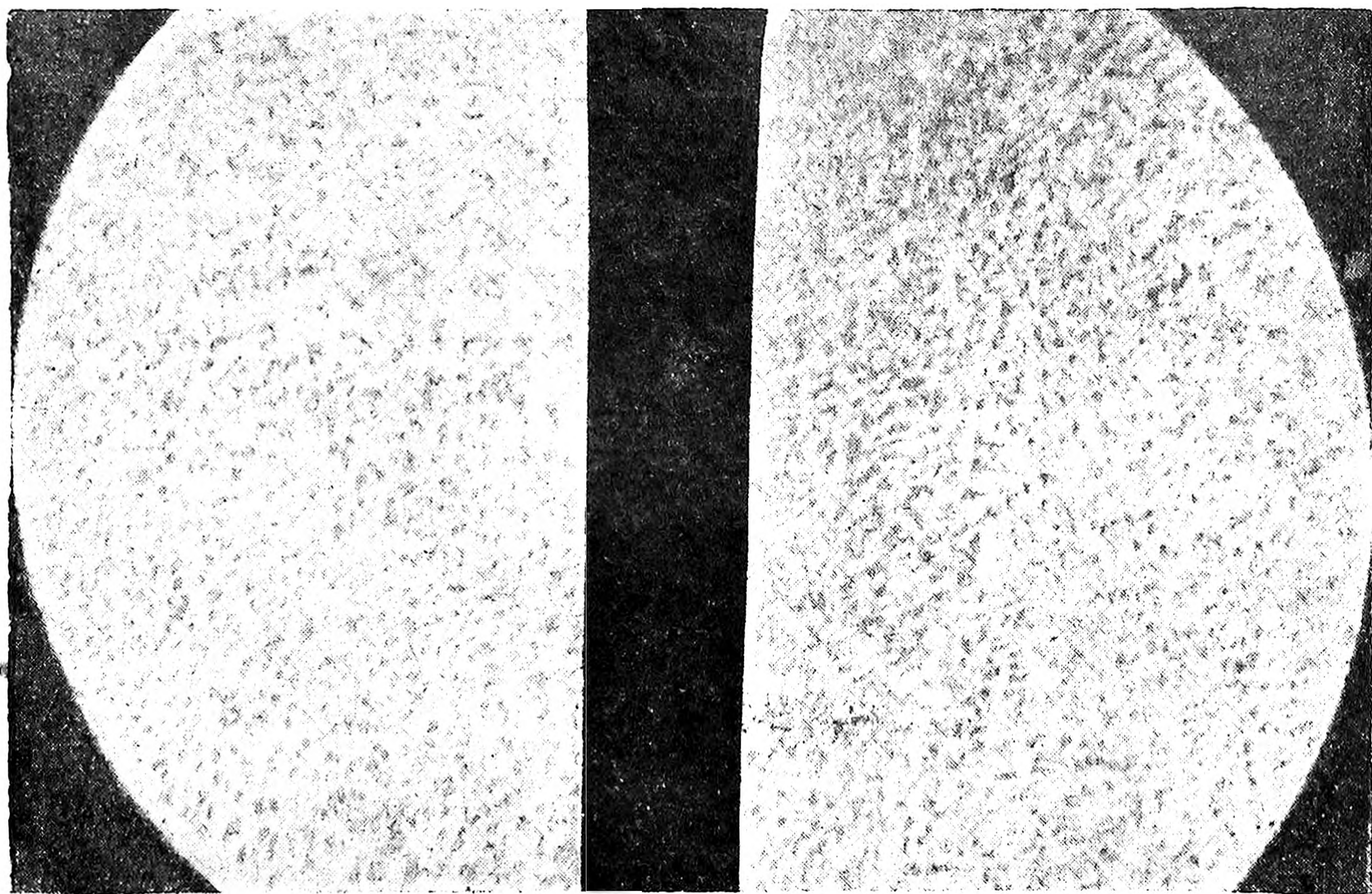


Рис. 10.

снимок, чтобы можно было видеть отдельные зерна, то задача в той или иной степени будет разрешена.

Новый счетчик Гейгера.

Классическая работа Резерфорда и Гейгера по счету α -частиц от радия была произведена при помощи цилиндрической ионизационной камеры, вдоль оси которой была натянута тонкая металлическая проволока. Автор настоящей статьи совместно с К. Ф. Нестурхом¹ повто-

¹ L. Mysowsky u. K. Nesturch. Ann. d. Phys. 43. 461, 1914.

рил эту работу, причем было высказано предположение, что в большинстве случаев не вся проволока служит электродом, а лишь некоторые ее части, имеющие изгибы или выступы в форме острия. В дальнейшем правильность этого мнения подтвердилась, так как сам Гейгер предложил для счета α -частиц другой прибор, свой известный счетчик с острием. Громадное число работ, произведенное с этой первой моделью счетчика, достаточно известно, и нет необходимости на них останавливаться; здесь нам придется лишь отметить основной недостаток этого счетчика, для того чтобы лучше выяснить преимущества нового. Этот основной недостаток заключался в малом коэффициенте полезного действия. Пространство перед острием, в которое должна была попасть частица, чтобы вызвать ионизацию, величина которой могла бы быть отмечена электрометром, было слишком мало. Этот недостаток живо чувствовался всеми, кому приходилось работать со счетчиком Гейгера, и мысль об использовании цилиндрической камеры все еще не была оставлена. Однако лишь в самое последнее время тому же Гейгеру удалось ввести в конструкцию такой камеры чрезвычайно простое и вместе с тем очень существенное улучшение. Внутри цилиндрической трубки Гейгер поместил не чистую металлическую проволоку, а слегка окисленную. При соответствующем разрежении и потенциале эта камера дала результаты, которые, как пишет сам Гейгер, оказались „поразительными“. Такой счетчик нельзя держать незащищенным в комнате, так как радиоактивность стен оказывает на него слишком сильное действие, и отклонения связанного с ним электрометра оказываются слишком частыми. Гейгер применил свой новый счетчик между прочим и к изучению поглощения космических лучей. Однако еще более интересной является попытка Боте и Кольгерстера¹ применить этот счетчик к изучению природы космических лучей. Воспользовавшись не одним, а двумя счетчиками Гейгера нового типа, расположенными, как показано на рис. 12, Боте и Коль-

¹ W. Bothe u. W. Kolhörster. Naturwiss. 17. 271, 1929.

герстер наблюдали только совпадения отсчетов. Стрелка на изображенном рисунке соответствует одновременному прохождению луча через оба счетчика. Между счетчиками вставлялся поглощающий экран, и таким образом могло быть определено поглощение наблюдаемых лучей. В качестве

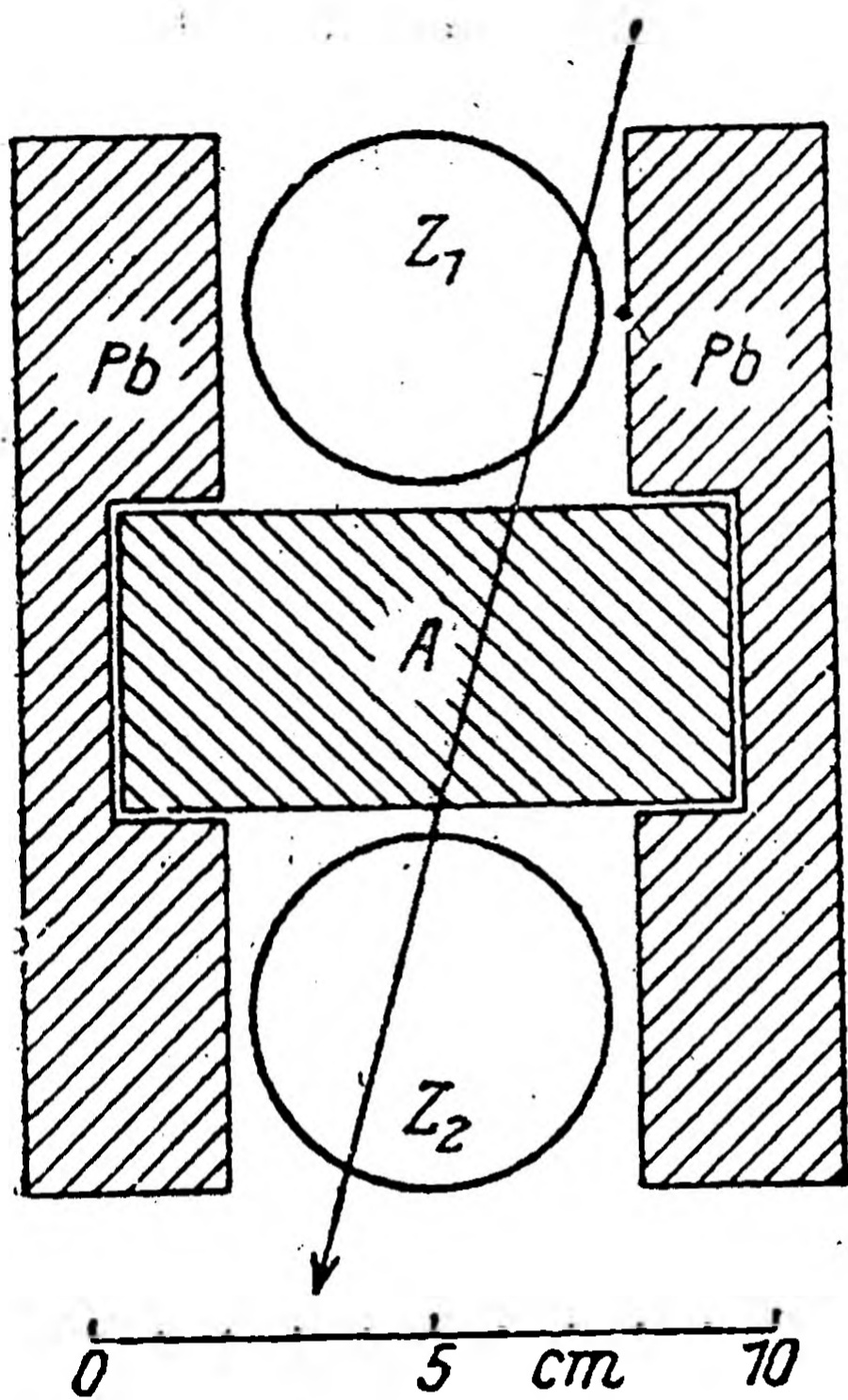


Рис. 11. *A* — Брусок золота. *Pb* — Свинцовые экраны, Z_1 , Z_2 — Счетчики.

экрана брался брусок золота, толщиной в 4,1 см. Результаты опыта показаны в следующей таблице.

Предварительные опыты, сделанные теми же авторами, показали, что с гамма-лучами от радия *C* совпадений от обоих счетчиков при наличии экрана не получается. Только частицы от космического излучения могли из первого счетчика, пройдя экран, попасть затем во второй. Самым интересным является то обстоятельство, что коэффициент поглощения, полученный при этих опытах, оказался в пределах ошибки равным коэффициенту поглощения первичных космических лучей. Так, для воды $\rho = 1$ имеем из таблицы $\mu = 3,6 \cdot 10^{-3}$. Следова-

тельно, это не комптоновские электроны, вызванные квантами космических лучей, как предполагал Скобелев,

Время регистрации в минуту	Число совпадений	Совпадения в минуту	Ослабление в % ± средн. ошибка	Коэффиц. поглощения $\frac{\mu}{\rho}$ ± средн. ошибка
Без поглотителя:				
360	987	2,74	$24,7 \pm 4,2$	$(3,6 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
С поглотителем в 4,1 см золота				
360	734	2,06		

а сами первичные лучи. Боте и Кольгерстер считают, что корпускулярная природа космического излучения доказана ими окончательно, но не предрешают вопроса о том,

какие это частицы — отрицательные ли электроны, протоны, или же α -частицы, приходящие к нам из мирового пространства. Не вдаваясь в критику заключений Боте и Кольгерстера, так как это выходит из рамок настоящей статьи, заметим лишь, что аналогичная установка с двумя счетчиками Гейгера нового типа собрана мною и аспирантом Л. Р. Тувимом в Радиевом институте в Ленинграде и, насколько мы уже успели убедиться, прекрасно работает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Хотя настоящий очерк и не может претендовать на полноту, все же автор надеется, что ему удалось дать представление о той изумительной технике, с которой в настоящее время изучаются свойства отдельных корпускул. Следует отметить, что в этой тонкой экспериментальной работе ученым Союза принадлежит не последнее место.

ТЕОРЕТИКО-ВЕРОЯТНОСТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ГИПОТЕЗЫ.

Б. М. Гессен, Москва.

§ 1. ПОСТАНОВКА ВОПРОСА. ЭРГОДИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ.

При изучении совокупности мы можем ставить два рода проблем: можно изучать структуру совокупности, распределение ее элементов в данный момент времени. Если дана не одна совокупность, а конечное или бесконечное число совокупностей, то можно задаться целью установить закономерности в совокупности данных совокупностей. Статистический характер подобного исследования будет состоять в том, что мы будем определять, как часто встречается данный элемент или данная совокупность элементов в пределах данной совокупности, либо мы будем определять, как часто встречается совокупность определенной структуры в пределах данного коллектива совокупностей.

Характерная особенность этого вида проблем состоит в том, что мы исследуем совокупность не во времени, а в пространстве.

Второй вид проблем состоит в том, что мы исследуем данную совокупность во времени и задаемся задачей установить, как распределяются состояния совокупности во времени.

Отражает ли структура совокупности (или совокупностей) в данный момент времени структуру временного ряда для данной совокупности? Какая связь и при каких

условиях существует между пространственной и временной структурой совокупности?

Мы определяем, напр., частоту, с которой встречаются в поле зрения микроскопа 5 броуновских частиц в данный момент времени.

Но мы можем спросить, как часто будут появляться 5 частиц в данной точке, если совокупность броуновских частиц будет предоставлена самой себе в течение определенного промежутка времени.

Существенное отличие первой задачи от второй состоит в том, что для того, чтобы определить частоту пространственного распределения, достаточно наблюдать броуновские частицы один момент, каждый раз перемешивая эмульсию; для определения частоты распределения во времени, надо предоставить эмульсию самой себе в течение определенного промежутка времени и наблюдать, как изменится за этот промежуток времени начальная конфигурация частиц.

Одни из основных приемов статистической механики состоит в том, что мы стремимся заменить изучение временного поведения совокупности изучением ее пространственной структуры. Для того чтобы подобный способ изучения имел место, нам нужно показать, что такая замена действительно возможна и законна. Если это доказано, то мы можем свести изучение закономерности поведения совокупности во времени к нахождению вероятности определенной структуры, т. е. к комбинаторной задаче.

В классической кинетической теории газов Больцмана-Максвелла, мы имели два рода гипотез: 1) гипотезу об атомистической структуре газа и 2) теоретико-вероятностную гипотезу, состоящую в том, что сложным движениям молекул приписывалась известная закономерность в форме утверждения об относительной частоте различных конфигураций и движения молекул.

Критика теоремы H направлялась в основном против того предположения теоретико-вероятностного характера, которое принято обозначать как предположение о числе соударений — „Stosszahlansatz“.

В основе его лежит следующее предположение о равной вероятности распределения: при рассмотрении соударений двух групп молекул принимается, что на любую единицу объема пространства, захватываемого при движении молекулами второй группы, приходится такое же число молекул как и для любой единицы объема остального пространства.

Таким образом посредством предположения о равновероятности элементарных процессов выводится утверждение относительно частоты неравновозможных состояний (событий). Стремление обойтись без этих основных предположений о вероятности элементарных событий, в частности построить кинетическую теорию без *Stosszahlansatz* привело Больцмана к созданию статистической механики. „Первые исследования в области статистической механики были посвящены несколько ограниченному полю исследования, поскольку они относились к частицам одной и той же системы. Позднее исследование было распространено на фазы (или состояния в отношении конфигурации и скоростей), которые проходит система с течением времени“ (Гиббс).

Основной задачей в статистической механике является нахождение среднего по времени (*Zeitmittel*) некоторой фазовой функции. Для нахождения этого среднего вычисляется среднее пространственное (*Scharmittel*, *Zahlmittel*) и затем устанавливается равенство между этими двумя средними.

Вместо того чтобы рассматривать последовательный ряд состояний системы во времени, в котором каждое последующее состояние есть следствие предыдущего, мы рассматриваем совокупность систем, которая получается из данной системы, если рассматривать всевозможные значения параметров, как угодно мало отличающиеся друг от друга. Мы получаем таким образом совокупность систем уже не как временную последовательность состояний данной системы, а как некоторую совокупность систем в пространстве.

В отличие от совокупности состояний во времени, связанных между собой, мы получаем ряд систем независимых

друг от друга. Предположим, что наша модель газа состоит из N одинаковых многоатомных молекул, каждая из которых имеет r степеней свободы. Тогда конфигурация системы — фаза по Гиббсу — в данный момент времени будет определяться заданием $2rN$ параметров — координат и импульсов. Предположим, что данная система обладает энергией E . Если мы представим себе ряд систем, обладающих одной и той же энергией, но независимых друг от друга и отличающихся в данный момент времени только значением параметров (p, q) , то мы получим так называемую виртуальную совокупность. Физически задача обыкновенно поставлена так, что мы ищем не относительную частоту в пределах виртуальной совокупности, а среднюю продолжительность пребывания системы в определенном состоянии.

Суть эргодической гипотезы в общем смысле состоит в том, что среднюю частоту в пределах виртуальной совокупности мы приравниваем средней продолжительности пребывания системы в данном состоянии (например, в состоянии стационарном).

Каким условиям должна удовлетворять система для того, чтобы можно было среднее числовое (пространственное среднее) приравнять среднему по времени?

Вскроем прежде всего, какие предположения надо сделать относительно системы для того, чтобы можно было утверждать равенство этих средних.

Обозначим среднее по времени от некоторой фазовой функции $u(p, q)$ через $\overline{u(p, q)}^t$, а числовое среднее $\overline{u(p, q)}$.

Надо показать, при каких условиях

$$\overline{u(p, q)}^t = \overline{u(p, q)} \quad (1)$$

Так как мы предполагаем, что совокупность систем стационарна, то фазовая плотность ρ не изменяется во времени, и, следовательно, среднее по времени от среднего числового равно среднему числовому

$$\overline{u(p, q)}^t = \overline{u(p, q)} \quad (2)$$

Далее, так как образование среднего по времени независимо от среднего численного, мы можем представить порядок образования среднего, т. е.

$$\overline{\overline{u(p \cdot q)}^t} = \overline{u(p \cdot q)}^t. \quad (3)$$

Соединяя это с предыдущим уравнением (2), имеем

$$\overline{u(p \cdot q)} = \overline{\overline{u(p \cdot q)}^t} = \overline{u(p \cdot q)}^t. \quad (4)$$

Следовательно, для стационарной совокупности числовое среднее равно среднему по времени от числового среднего и числовому среднему от среднего по времени.

Что означает $\overline{\overline{u(p \cdot q)}^t}$? Мы берем сначала среднее по времени одной системы вдоль фазовой траектории, затем среднее по времени другой системы вдоль ее траектории, и т. д. Затем образуем числовое среднее всех этих средних. В общем случае $\overline{\overline{u(p \cdot q)}^t}$ будет меняться от траектории к траектории, так как каждая траектория определяется своими константами свободных от времени интегралов системы уравнений Гамильтона.

Если все траектории определяются одними и теми же константами, то среднее по времени будет одно и то же для всех систем и равно числовому среднему от среднего по времени

$$\overline{\overline{u(p \cdot q)}^t} = \overline{u(p \cdot q)}^t. \quad (5)$$

Сопоставляя (5) с (2), получаем

$$\overline{u(p \cdot q)} = \overline{\overline{u(p \cdot q)}^t} = \overline{u(p \cdot q)}^t = \overline{u(p \cdot q)}^t; \quad (6)$$

таким образом получаем:

$$\boxed{\overline{u(p \cdot q)} = \overline{u(p \cdot q)}^t} \quad (7)$$

Мы пришли, следовательно, к выводу о равенстве среднего числового и среднего по времени благодаря предположению,

что $u(p \cdot q)$ не меняется от траектории к траектории или, другими словами, все траектории определяются одними и теми же значениями констант ($\varphi_2 \dots \varphi_{2rN}$), свободных от времени уравнений Гамильтона. Так как уравнения Гамильтона для каждой точки пространства дают однозначное решение, то через каждую точку проходит только одна траектория, и равенство констант для всех фазовых траекторий может быть лишь в том случае, если траектории всех систем образуют одну траекторию.

Таким образом через каждую точку поверхности энергии должна проходить только одна траектория; с другой стороны, все траектории представляют одну единую траекторию. Это эквивалентно утверждению, что фазовая траектория проходит через все точки поверхности энергии, — другими словами, система проходит через все состояния, совместимые с данной энергией.

Это свойство системы Больцман назвал эргодическим.¹ Только благодаря предположению, что все траектории представляют одну траекторию, нам удалось доказать, что

$$\overline{u(p \cdot q)} = u(p \cdot q) .$$

Мы принимаем, что наша система состоит из достаточно большого числа материальных частиц, движения которых подчиняются уравнениям Гамильтона. Таким образом если предположить, что каждая частица обладает r степенями свободы, а данная система состоит из N частиц, то для полного описания движения системы мы будем иметь $2rN$ уравнений вида:²

$$\frac{dq_s^k}{dt} = \frac{\partial E}{\partial q_s^k}, \quad \frac{dp_s^k}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial q_s^k} \quad (8)$$

¹ Максвелл называет это предположение „assumption of the continuity of path“ („допущение о непрерывности траектории“).

² Во всех дальнейших рассуждениях предполагается, что поле внешних сил не меняется во времени. В этом случае E зависит явно только от p и q .

Основной особенностью подобным образом характеризованных систем является теорема Лиувилля о сохранении фазовых объемов.

Теорема Лиувилля является следствием особого вида фазового пространства (Γ) и вида гамильтоновых уравнений. Таким образом в основе ее лежит только предположение о том, что материальные частицы, составляющие систему, движутся по законам механики.

Особенно важно для изучения стационарное распределение систем в пространстве фаз, которому соответствует стационарное состояние системы во времени.

Необходимым и достаточным условием для стационарности будет

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (9)$$

где ρ будет функцией от p , q и t . Так как на основании вида гамильтоновых уравнений

$$\sum \left(\frac{\partial \dot{q}_s^k}{\partial q_s^k} + \frac{\partial \dot{p}_s^k}{\partial p_s^k} \right) = 0,$$

а

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{s,k} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_s^k} \dot{q}_s^k + \frac{\partial \rho}{\partial p_s^k} \dot{p}_s^k \right), \quad (10)$$

то отсюда следует, что необходимое и достаточное условие для стационарности

$$\sum_{s,k} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_s^k} \dot{q}_s^k + \frac{\partial \rho}{\partial p_s^k} \dot{p}_s^k \right) = 0. \quad (11)$$

Плотность ρ должна быть такой функцией от p и q , которая бы не менялась со временем. Гамильтоновы уравнения допускают только $2rN - 1$, свободных от времени интегралов. Таким образом необходимое и достаточное условие для стационарности должно иметь вид

$$\rho(p \cdot q) = F(E, \varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1}) \quad (12)$$

для пространственного распределения или

$$\sigma(p \cdot q) = \frac{1}{\text{grad} E} F(E, \varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1}) \quad (13)$$

для поверхностного распределения.

Условие стационарности будет удовлетворено и в том случае, если мы положим

$$\rho(p \cdot q) = F(E) \quad (14)$$

или

$$\sigma(p \cdot q) = \frac{\text{Const}}{\text{grad} E}. \quad (15)$$

Это условие будет в общем случае достаточным, но не необходимым. Покажем, что для эргодических систем, т. е. для таких систем, в которых численное среднее (пространственное) равно среднему по времени, это условие будет не только достаточным, но и необходимым.

На основании эргодической гипотезы все точки поверхности лежат на одной и той же траектории. С другой стороны, так как совокупность стационарна, то плотность вдоль любой траектории должна быть постоянной. В общем случае стационарности плотность определяется как (12) или (13).

Но так как $\sigma \text{ grad } E$ должно быть постоянно вдоль фазовой траектории, то единственным видом стационарной плотности для эргодических систем будет (14) для пространственной плотности, (15) для поверхностной плотности.

Эти специальные виды плотности носят название эргодических распределений плотности.

В статистической механике мы оперируем почти исключительно эргодическими плотностями. Это объясняется тем, что только этот специальный вид плотностей совместим с эргодической гипотезой.

Итак, в основе всех выводов статистической механики лежит эргодическая гипотеза. Это фундаментальное предположение об особом характере систем эквивалентно предположению о числе соударений (Stosszahlansatz) в классической кинетической теории.

Как и классическая кинетическая теория, статистическая механика не может быть построена на основании только предположения о том, что материальные частицы, из которых состоит система, подчиняются законам механики.

Эргодическая гипотеза позволяет дать выражение для времени, в продолжение которого фазовая точка, изображающая систему, находится в различных областях поверхности энергии за неограниченный промежуток времени, в который система предоставлена самой себе:

$$\lim \frac{dt}{T} = \frac{\sigma dS}{\int \sigma dS} \quad (16)$$

[dS элемент поверхности энергии, и σ определена (15)].

Если принимать эргодическую гипотезу, то это выражение для соотношения временного поведения газа с его пространственным распределением есть чисто механическая теорема, совершенно независимая от всяких теоретико-вероятностных соображений.

Приведенное соотношение определяет (в случае если эргодическая гипотеза верна) не только высказывания о среднем поведении, но определяет также относительный промежуток времени пребывания газа в различных состояниях.

Если же не принимать эргодической гипотезы, то нет никакого основания утверждать, что равенство (16) справедливо. Тем самым ставится под сомнение вся статистическая механика.

До настоящего времени не только не удалось привести ни одного примера эргодической системы, но в 1913 г. Розенталь и Планшерель показали, что эргодическая гипотеза заключает в себе противоречие. Поэтому возможность приравнивания среднего по времени пространственному среднему должна быть доказана из иных соображений.

Если эргодических систем не существует, то равенство средних не может быть доказано как общая теорема для всех систем и не является простым следствием механической структуры системы.

Это однако не значит, что равенство средних по времени и пространственного среднего вообще не может иметь места.

Это равенство должно быть обосновано в каждом случае, причем обоснование этого равенства будет теоретико-вероятностного характера.

§ 2. НОВОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ Р. МИЗЕСА.

Затруднения физической статистики в основном связаны с тою неопределенностью, которая заключается в классическом понятии вероятности. Большая литература посвящена анализу и критике основ классической теории вероятности, но очень мало было сделано для удовлетворительного обоснования теории вероятностей. В самое последнее время Р. Мизес (R. v. Mises) предложил новое обоснование теории вероятностей, построенное на совершенно иной концепции вероятности, чем классические теории.

Новая концепция вероятностей приводит Мизеса и к новой концепции физической статистики.

Мы не можем здесь останавливаться на изложении основных положений теории Мизеса, так как наша задача — показать конкретное применение нового обоснования физической статистики к проблеме эргодической гипотезы. Отсылая поэтому читателя к оригинальным работам Мизеса и к изложениям его идей,¹ мы кратко сформулируем те основные положения, которые являются руководящими для всей теории.

Классическое понятие вероятности основано на понятии равновозможных случаев. Это понятие равновозможных случаев является наиболее слабым местом классической теории вероятностей, придающим понятию вероятности субъективный характер.

В теории Мизеса понятие вероятности связано не с неопределенным понятием равновозможности, а со строго определенным понятием коллектива, имеющим объективное значение.

Коллективом Мизес называет бесконечную совокупность объектов, подчиняющуюся следующим двум требованиям: 1. Внутри данной совокупности существуют пределы для частот элементов с определенными признаками. 2. Если мы из данной совокупности составим новую совокупность, посредством выбора элементов любым способом,

¹ См. литература №№ 7 — 10.

не связанным с признаком выбираемого элемента, то внутри новой совокупности, полученной посредством этого выбора, сохраняются те же пределы для частот, как и в исходной совокупности.

Предел частоты появления данного признака внутри совокупности, удовлетворяющей этим двум требованиям, и будет вероятностью появления данного признака внутри совокупности.

Таким образом понятие вероятности неразрывно связано с понятием коллектива и приобретает определенность только тогда, когда мы можем указать тот коллектив, к которому относится данное понятие вероятности.

Совокупность вероятностей, т. е. пределов частот внутри данного коллектива, называется распределением. Коллектив задается и характеризуется посредством задания распределения. Напр., совокупность бросаний правильной кости дает коллектив с шестью признаками. Этот коллектив, полученный путем бросания правильной кости, характеризуется тем, что его распределение, состоящее из шести вероятностей выпадения того или иного числа очков, равномерно, т. е. все вероятности равны между собой. Если бы кость была неправильная, то мы бы не имели уже равномерного распределения, а некоторое другое, характеризующее коллектив, полученный путем бросания неправильной кости.

Из данного коллектива посредством четырех основных операций могут быть получены новые коллективы. Задача теории вероятностей состоит в том, чтобы определить распределение в новом коллективе, полученном посредством различных операций из данного коллектива, в том случае, если известно распределение в исходном коллективе.

Что касается значений вероятностей (распределения) в исходном коллективе, то они должны быть заданы. Определение распределения исходного коллектива не входит и не может входить в круг задач теории вероятностей, подобно тому как определение начальных скоростей и положений тел не входит в задачу механики.

Таким образом основные предположения об исходных

вероятностях должны быть сделаны прежде чем мы приступим к решению теоретико-вероятностной проблемы. Поэтому и в статистической механике невозможно обойтись без известных предположений о начальных вероятностях. Правильность сделанных нами предположений о начальных вероятностях в исходном коллективе подтверждается согласием с опытом следствий, полученных при этих предположениях.

Суть классической эргодической гипотезы состояла в том, что, делая известное предположение механического характера относительно газовой модели, мы тем самым получали возможность отождествить пространственную и временную совокупность состояний.

Суть теоретико-вероятностного обоснования состоит в том, что мы рассматриваем совокупность пространственных и временных состояний как два различных коллектива.

Затем показываем, что при определенных предположениях относительно распределений в исходных временном и пространственном коллективе вероятности появления определенного признака внутри новых пространственных и временных коллективов, полученных посредством простых операций из исходного пространственного и временного коллектива, будут равны друг другу.

Место предположения об особом характере механической системы занимает таким образом определенное предположение относительно распределений внутри двух исходных коллективов — пространственного и временного.

Выше уже было отмечено, что, принимая эргодическую гипотезу, мы сообщаем нашим выводам характер динамической закономерности, независимый ни от каких теоретико-вероятностных соображений.

При теоретико-вероятностном обосновании эргодической гипотезы наше высказывание о равенстве вероятностей внутри пространственного и временного коллектива имеет также теоретико-вероятностный характер, т. е. дано в форме статистической закономерности и действительно не для всех случаев без исключения, а лишь для подавляющего числа случаев.

Это необходимо иметь в виду, так как часто теоретико-вероятностные предпосылки вводятся неявным образом при выводе. Результат же выражается в форме динамической закономерности, что, конечно, приводит к противоречиям. Примером подобных мнимых противоречий может служить вся история критики теоремы *H*.

Итак, равенство числового (пространственного) среднего и среднего по времени для определенных газовых моделей имеет статистический характер и может быть строго доказано, если мы сделаем определенные предположения относительно распределений в двух исходных коллективах — пространственном и временном.

В этом и состоит теоретико-вероятностное обоснование эргодической гипотезы.

§ 3. ЭРГОДИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА В БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ.

Эргодическая гипотеза была впервые формулирована Больцманом и Максвеллом.

Несмотря на то, что только посредством эргодической гипотезы возможны выводы основных теорем, напр., теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, она часто вводилась скрыто, и даже сам Больцман не упоминает о ней в своей работе, хотя и приводит распределение плотности (14), которое он называет эргодическим.

Эргодическое распределение он просто приводит как „наиболее простой случай“, не ссылаясь на эргодическую гипотезу, при которой, как было показано выше, это распределение является единственным.

Несмотря на все значение, которое имеет теория броуновского движения, до самого последнего времени не было указано на то, что и в броуновском движении мы применяем эргодическую гипотезу. Р. Мизес впервые указал, что в основе теории броуновского движения лежит эргодическая гипотеза, и дал ее теоретико-вероятностное обоснование.

Смолуховский и Сведберг показали, что вероятность того, что в данной части объема в данный момент

времени будет находиться как раз x частиц, имеет следующий вид:

$$W(x) = \frac{e^{-\nu} \nu^x}{x!}, \quad (17)$$

где ν обозначает число частиц, приходящееся на данную часть объема в том случае, если частицы распределены равномерно по всему объему.

Выражение (17) для вероятности $W(x)$ получено на основании комбинаторных соображений, т. е. мы оперируем только с пространственной совокупностью, а не с поведением ее во времени.

Прямое экспериментальное подтверждение этой формулы Смолуховский¹ видит в работах Сведберга над коллоидальными растворами и эмульсиями. Как известно, проверка формулы (17) сводилась к тому, что Сведберг наблюдал слой эмульсии в микроскоп через равные промежутки времени (39 раз в минуту, Перрен каждые 30 сек.) Во все время опыта эмульсия не перемещивалась. Посредством диафрагмы из поля зрения выделялся маленький участок, в котором и производился подсчет числа частиц.

Частоты, вычисленные Сведбергом на основании 518 наблюдений, весьма хорошо согласовались с вероятностями, даваемыми формулой (17).

Ясно, что подтверждение формулы (17) при помощи подобного эксперимента можно видеть только в том случае, если мы принимаем эргодическую гипотезу для движения броуновских частиц.

В самом деле, вероятность, полученную из комбинаторных соображений в применении к пространственной совокупности частиц, мы проверяем, наблюдая эту совокупность во времени. Мы предполагаем, что среднее по времени равно пространственному среднему, что имеет место только для эргодических систем.

Если мы отказываемся от эргодической гипотезы, то проверку формулы (17) в опытах Сведберга можно

¹ M. v. Smoluchowski. Abhandlungen über die Brownsche Bewegung etc. Ostwald's Klassiker. № 207, S. 42.

признать только тогда, если предварительно будет доказано равенство вероятностей в пространственном и временном коллективе наблюдений.

К этому доказательству мы и приступим.

Мы исходим из следующей модели броуновского движения: в ограниченной части пространства находится n брауновских частиц. Мы наблюдаем расположения этих частиц в плоской решетке, состоящей из N клеточек, через некоторые равные промежутки времени, представляющие кратное некоторой единицы времени τ . Координаты точек решетки представляют кратное некоторой единицы α .

Нам надо установить, в каком соотношении находятся вероятность того, что при однократном наблюдении из всех n частиц в z точках решетки находится по x частиц, и вероятность того, что при наблюдении в продолжение некоторого промежутка времени $m\tau$ (m достаточно велико) любое расположение частиц z раз перейдет в такое расположение, при котором в определенной клеточке решетки будет находиться по x частиц.

В первом случае мы ищем комбинаторную вероятность, соответствующую пространственному среднему. Для получения ее мы наблюдаем частицы в один момент времени, определяем, в скольких местах сосредоточено x частиц, затем перемешиваем частицы, наблюдаем снова и т. д. Из полученного ряда наблюдений и составит наш пространственный коллектив. Ясно, что перемешивание частиц мы производим для того, чтобы получить именно пространственный коллектив, так как перемешивание дает нам ряд независимых во времени состояний.

Во втором случае мы наблюдаем переход одного расположения частиц в другое во времени, т. е., исходя из некоторого расположения частиц, предоставляем их самим себе в течение промежутка времени $m\tau$, замечаем расположения, которые они приняли через промежуток времени, $m\tau$ (всего, следовательно, будет m расположений), перемешиваем их и снова наблюдаем в течение промежутка времени $m\tau$, замечаем новые расположения, снова перемешиваем и наблюдаем в течение времени $m\tau$, и т. д.

Совокупность этих наблюдений образует коллектив во времени, в котором мы устанавливаем вероятность искомой констелляции частиц. Элементом этого коллектива будет m последовательных наблюдений через равные промежутки времени.

I. П Р О С Т Р А Н С Т В Е Н Н Ы Й К О Л Л Е К Т И В .

1. Исходный коллектив. Исходя из указанной модели броуновского движения, составляем исходный коллектив, элементом которого будет наблюдение одной броуновской частицы в определенный момент времени. Признаком элемента в данном коллективе будет номер ячейки, в которой находится наша частица.

Относительно распределения этого коллектива мы делаем следующее основное предположение:

Распределение мы принимаем за равномерное, иными словами: вероятность для любой частицы, находящейся в данный момент времени в любой ячейке решетки, равна $\frac{1}{N}$ (N — число ячеек).

Так как мы имеем дело с пространственным коллективом, то каждому наблюдению, длящемуся один момент времени, предшествует основательное перемешивание частиц.

Этот основной пространственный коллектив служит нам исходным пунктом для образования новых коллективов необходимых для решения поставленной выше задачи. Сделанное нами предположение о вероятности (распределении) в исходном коллективе делает возможным вычисление вероятностей в производных коллективах.

2. Первый производный коллектив. Беря n коллективов тождественных исходному, образуем производный коллектив, в котором элементом будет наблюдение группы n броуновских частиц. В этом коллективе мы производим операцию смещения, соединяя вместе те группы элементов, в которых в какой-нибудь ячейке решетки будет находиться x частиц. Таким образом признаком нового коллектива, составленного соединением n основных

коллективов, будет группа x частиц, имеющих один и тот же номер клеточки.

Какова будет вероятность $w_n(x)$, что в данной клеточке, напр., в начале координат в данный момент времени мы найдем x частиц?

Так как нам известно распределение исходного коллектива, то легко найти значение $w_n(x)$:¹

$$w_n(x) = \binom{n}{x} (N-1)^{n-x} N^{-n} = \binom{n}{x} \left(\frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{n-x}$$

Если n и N достаточно большие числа, но $\frac{n}{N} = \nu$ конечно, то формулу (17) можно упростить

$$w_n(x) = \frac{1}{x!} \binom{n}{N} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N\nu} \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{N}} \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 - \frac{1}{N}} \cdots \frac{1 - \frac{x-1}{n}}{1 - \frac{1}{N}} \right] \approx \frac{\nu^x e^{-\nu}}{x!} \quad (18)$$

3. Второй производный коллектив. Наша задача состоит в определении вероятности нахождения x частиц в z точках решетки. Обозначая через y относительное число точек, в которых находится по x частиц, имеем $z = Ny$. Искомая вероятность $f_n(x, y)$ будет некоторой функцией x и y . Для определения ее подвергаем коллектив, в котором элемент состоит из однократного наблюдения n частиц новому смещению, которое состоит в том, что мы соединяем вместе элементы, в которых x частиц, находящиеся в одной и той же клеточке решетки (имеющих один и тот же номер), встречаются z раз.

Так как нам известно распределение исходного коллектива, то мы могли бы непосредственно вычислить вероятность $f_n(x, y)$. Но вычисление это очень сложно, в то время как для нашей цели достаточно найти среднее значение α и дисперсию S^2 от $f_n(x, y)$. Как известно из элементов теории вероятностей, будут иметь место следующие соотношения:

¹ Вывод этой формулы см., напр., Бернштейн. Теория вероятностей. Стр. 60 — 61; Fürth. Schwankungerscheinung in der Physik. S. 17.

$$\sum_{(y)} f_n(x, y) = 1 \quad \sum_{(y)} y f_n(x, y) = a \quad (19)$$

$$\sum_y (y - a)^2 f_n(x, y) = \sum_y y^2 f_n(x, y) - a^2 = S^2 \quad (20)$$

Для нахождения среднего значения a поступаем следующим образом. Из всех n частиц выберем x частиц. Это можно сделать $\binom{n}{x}$ способами. Эти выбранные частицы поставим в одну какую-нибудь клеточку решетки — это можно сделать N способами. Остающиеся $(n - x)$ частиц разместим на остальных $N - 1$ клеточках, что можно сделать $(N - 1)^{n-x}$ способами.

Среди всевозможных расположений n частиц, полученных этим способом, будут и такие, при которых x частиц будет находиться в z клеточках. Но все такие расположения будут, очевидно, при нашем способе размещения сосчитаны z раз. Мы можем таким образом написать

$$\sum_y z f^n(x, y) = \binom{n}{x} N (N - 1)^{n-x} N^{-n} \quad (21)$$

N^{-n} есть вероятность любого расположения из n частиц. Так как $z = Ny$, то, подставляя, это значение в (21) и сокращая на N , получаем:

$$a = \sum_y y f^n(x, y) = \binom{n}{x} (N - 1)^{n-x} N^{-n} \quad (22)$$

Но полученное нами выражение для среднего значения как раз равно найденной нами выше вероятности $w_n(x)$ нахождения x частиц в данной клеточке, следовательно

$$\boxed{a = w_n(x)} \quad (23)$$

Для того, чтобы найти дисперсию S^2 , поступаем подобным же образом. Выбираем из n частиц $2x$ $\binom{n}{2x}$ способами. Разлагаем $2x$ частиц на группы в каждой по x частиц, что можно сделать $\binom{2x}{x}$ способами. Располагаем полученные две группы в двух каких-либо клеточках из N , что можно сделать $\frac{1}{2} N(N - 1)$ способами и, наконец, остальные $n - 2x$ частиц располагаем в остальных $N - 2$ клеточках, что можно сделать $(N - 2)^{n-2x}$ способами. Произведение

$$\binom{n}{2x} \binom{2x}{x} \frac{1}{2} N (N - 1) (N - 2)^{n-2x}$$

даст все возможные расположения частиц, в которых x частиц встречаются по крайней мере в двух местах решетки, причем каждое расположение, в котором x частиц встречается в двух точках, будет сосчитано $\frac{1}{2} z(z-1)$ раз.

Таким образом получаем:

$$\frac{1}{2} \sum z(z-1) f_n(x, y) = \binom{n}{2x} \binom{2x}{x} \frac{1}{2} N(N-1)(N-2)^{n-2x} N^{-n} \quad (24)$$

Подставляя $z = Ny$ и преобразуя, получаем:

$$\begin{aligned} S^2 &= \frac{1}{N^2} \left[\sum_y 2 f_n(x, y) + \sum_y 2(2-1) f_n(x, y) \right] - a^2 \\ S^2 &= \frac{a}{N} + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right)^n \frac{(N-2)^{-2x} n!}{(n-2x)! x! x!} \\ &\quad \left[1 - \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{2n-2x-1}}{\left(1 - \frac{2}{N}\right)^{n-2x}} \frac{n!(n-2x)!}{(n-x)!(n-x)!} \right]; \end{aligned}$$

так как выражение в квадратных скобках отрицательно при достаточно большом N , а S^2 всегда положительно, то, следовательно,

$$S^2 < \frac{a}{N} = \frac{w_n(x)}{N} \quad (25)$$

значит, дисперсия при возрастающем N неограниченно приближается к 0 и, следовательно, значения $f_n(x, y)$ уплотняются возле среднего значения a .

В результате мы приходим к следующему положению.

При достаточно большом N (число клеток решетки) с достаточно большой вероятностью можно ожидать, что относительное число клеток (y), в которых находится как раз x частиц, по своему значению близко к вероятности $w_n(x)$ найти x частиц в определенной клеточке решетки.

II. Временной коллектив.

1. Исходный коллектив. Элементом исходного временного коллектива будет наблюдение одной броуновской частицы в начале и в конце промежутка времени τ . Признаком каждого элемента будет величина смещения, выражающаяся тремя числами, дающими ко-

ординаты нового положения в конце промежутка времени τ по отношению к координатам в начале промежутка времени τ .

Таким образом элемент нашего исходного коллектива характеризуется совокупностью чисел $(x \lambda \mu)$.

Относительно распределения в нашем исходном коллективе мы делаем следующие основные предположения:

1. Вероятность смещения частицы на $x \lambda \mu$ по осям координат, которую мы будем обозначать $p_{x\lambda\mu}$ симметрична по отношению к знаку $x\lambda\mu$, т. е.

$$\sum_x p_{x\lambda\mu} = \sum_\lambda p_{x\lambda\mu} = \sum_\mu p_{x\lambda\mu} = 0 \quad (1)$$

2. Все три слагающих дисперсии равны и отличны от нуля:

$$\sum_x x^2 p_{x\lambda\mu} = \sum_\lambda \lambda^2 p_{x\lambda\mu} = \sum_\mu \mu^2 p_{x\lambda\mu} = r^2 \neq 0 \quad (2)$$

3. Из всех возможных перемещений по трем координатным направлениям всегда возможны по крайней мере два смещения, отличающихся только на одну единицу.

Кроме этого, имеем, очевидно, $\sum_{x\lambda\mu} p_{x\lambda\mu} = 1$ (3)

Условия (1) и (2) показывают, что все три координатные направления равноправны, т. е. мы рассматриваем движение частиц в отсутствии внешнего поля сил.

Что касается до условий на границах, то мы либо предполагаем, что границы настолько удалены, что не оказывают влияния на движение, либо можем предположить, что частица, достигая границы, отражается от нее и таким образом устанавливаем определенное соответствие между точками, лежащими вне нашей области и внутри нее.

Таким образом наше основное предположение об исходном коллективе можно резюмировать так: смещение частицы за промежуток времени τ на x, λ, μ по трем осям координат имеет вероятность $p_{x\lambda\mu}$, удовлетворяющую условиям 1 — 3.

2. Первый производный коллектив. Соединяем m исходных коллективов в новый коллектив. Элементом этого коллектива будет наблюдение одной частицы в течение m последовательных промежутков времени.

Признаком будет совокупность m смещений, характеризуемых $3m$ числами

$$(x_1\lambda_1\mu_1), (x_2\lambda_2\mu_2), (x_3\lambda_3\mu_3) \dots (x_m\lambda_m\mu_m).$$

В этом коллективе мы производим смешение, соединяя в одну группу все те элементы в которых суммы смещений по осям

$$\begin{aligned} x_1 + x_1 + \dots + x_m &= k & \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_m &= l \\ \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_m &= q \end{aligned}$$

равны одним и тем же величинам k, l, q .

Обозначим вероятность смещения частицы на $k\alpha, l\alpha, q\alpha$, $V_m(k, l, q)$.

Можно доказать,¹ что при сделанных предположениях о распределении $p_{k\lambda\mu}$ в исходном коллективе вероятность $V_m(k, l, q)$ в первом производном коллективе будет иметь вид:

$$V_m(k, l, q) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi r^2 m)^3}} e^{-\frac{k^2 + l^2 + q^2}{2r^2 m}} \quad (26)$$

Проверка этой формулы должна происходить следующим образом. Перемешиваем частицы. Наблюдаем частицу в начале и в конце промежутка времени $m\tau$, снова перемешиваем и наблюдаем в продолжение времени $m\tau$, перемешиваем и т. д. Разница в наблюдении по сравнению с пространственным коллективом состоит в том, что в нем мы наблюдаем данную клеточку в один момент и устанавливаем число частиц в ней. В случае же временного коллектива мы наблюдаем промежуток времени $m\tau$, за который частица, предоставленная сама себе, последовательно переходит из одного положения в другое.

3. Второй производный коллектив. Перенумеруем все клеточки нашей решетки от 1 до N . Тогда каждое расположение n частиц может быть выражено совокуп-

¹ Для случая одной координаты вид вероятности хорошо известен и вывод можно найти в любом курсе теории вероятностей и, напр., у De Haas-Loorentz. Die Brownsche Bewegung etc. Kap. 2. Для случая трех координат независимых доказательство дал Mises. Fundamentalsätze d. Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathemat. Zeitschr. 4. 24, 68 1919.

ностью N чисел n_1, n_2, \dots, n_N , где n_i выражает число частиц и i -той клеточке. Для сокращения будем обозначать совокупность N чисел n_1, \dots, n_N через \bar{n} .

Элементом производного коллектива будет наблюдение n частиц в начале и в конце промежутка времени τ .

Каждой возможной системе изменений положений частиц за промежуток времени τ будет соответствовать известная вероятность, выражаемая произведением $p_{\lambda\mu}$ вероятностей.

Признаком будет новое расположение $\bar{n}^{(i)}$, по сравнению с предшествующим расположением $\bar{n}^{(i-1)}$, бывшим в начале промежутка наблюдения τ . Вероятность того, что данное начальное расположение \bar{n}^0 в конце промежутка времени τ перейдет в $\bar{n}^{(1)}$ зависит, очевидно, не только от $\bar{n}^{(1)}$, но и от \bar{n}^0 . Поэтому эту вероятность мы обозначим через $V(\bar{n}^{(1)}\bar{n}^0)$.

4. Третий производный коллектив. Соединим m подобных коллективов. Элементом нового коллектива будет наблюдение n частиц в продолжение промежутка времени $m\tau$.

Вероятность того, что в течение наблюдения, длящегося $m\tau$ времени, мы будем иметь переход определенных расположений $\bar{n}^{(0)}, \bar{n}^{(1)}, \bar{n}^{(2)}, \dots, \bar{n}^{(m)}$, последовательно одно в другое, будет выражаться произведением вероятностей

$$V(\bar{n}^{(1)}, \bar{n}^{(0)}), V(\bar{n}^{(2)}, \bar{n}^{(1)}) \dots V(\bar{n}^{(m)}, \bar{n}^{(m-1)}).$$

В этом коллективе, элемент которого состоит из наблюдения n частиц в продолжение промежутка времени $m\tau$ посредством операции смешения образуем новый коллектив, соединяя в одну группу все те элементы, в которых оказывается x частиц в одной клеточке (к концу промежутка наблюдения $m\tau$). Для того, чтобы вычислить вероятность $f_m n^{(x)}$ того, что к концу промежутка времени $m\tau$ в определенной клеточке будет как раз x частиц, мы должны образовать сумму произведений

$$V(\bar{n}^{(0)}, \bar{n}^{(1)}) V(\bar{n}^{(2)}, \bar{n}^{(1)}) \dots V(\bar{n}^{(m)}, \bar{n}^{(m-1)})$$

при условии, что в определенной клеточке, напр., в первой к концу наблюдения, т. е. в расположении $\bar{n}^{(m)}$ будет как раз x частиц.¹

К тому же результату мы можем прийти и иным путем. Искомое конечное расположение может получиться только в том случае, если из n_i частиц, имевших в начале координаты $x_i\alpha$, $\lambda_i\alpha$, $\mu_i\alpha$, как раз z_i получают смещение $(x_1 - \lambda_i)\alpha$, $(\lambda_1 - \lambda_i)\alpha$, $(\mu_1 - \mu_i)\alpha$, причем $z_1 + z_2 + \dots + z_N = x$.

Пусть та клеточка, в которой должно оказаться x частиц, находится в начале координат, т. е. $x_1 = \lambda_1 = \mu_1 = 0$. Обозначим для краткости вероятность искомого смещения $v_m(x_i, \lambda_i, \mu_i)$ в конце промежутка времени $m\tau$ через v_i . В таком случае искомая вероятность $f_{mn}(x)$ будет равна коэффициенту при t^x в разложении

$$\prod_{i=1}^N (1 - v_i + tv_i)^{n_i} \quad (27)$$

Действительно, этот коэффициент содержит все произведения вида $v_i^{z_i} (1 - v_i)^{(n_i - z_i)}$ при условии $z_1 + z_2 + \dots + z_N = x$. Числовой множитель при этом произведении соответствует числу способов, которыми можно из n_i частиц выбрать z_i частиц.

Вычислим этот коэффициент при предположении, что n достаточно велико, а

$$v = \sum_{i=1}^N n_i v_i, \quad (28)$$

конечно, так что v_i можно считать дробями достаточно малой величины.

Имеем²

$$f_{mn}(0) = \prod (1 - v_i)^{n_i}$$

¹ Так как мы каждое i -тое расположение характеризуем совокупностью чисел $(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \dots, n_N^{(i)})$ (i номер расположения), то это условие можно выразить так: $n_1^{(m)} = x$.

² $f_{mn}(0)$ обозначает вероятность того, что через промежуток времени $m\tau$ в начале коорд. не будет ни одной частицы, т. е. все смещения будут таковы, что бывшие там частицы уйдут из начала координат, и ни одна не придет. Вероятность смещения уводящего частицу из начала координат будет, очевидно, $1 - v_i$; отсюда и получаем написанное выражение.

Отсюда

$$\prod (1 - v_i)^{n_i} = e^{-\sum n_i \ln(1 - v_i)} \approx e^{-\sum n_i v_i} \approx e^{-\nu}, \quad (29)$$

если пренебрежем высшими степенями v_i .

Далее имеем для конечного x

$$f_{mn}(x) = f_{mn}(0) \sum_{\alpha_1=1}^n \dots \sum_{\alpha_x=1}^N \frac{v_{\alpha_1} v_{\alpha_2} \dots v_{\alpha_x}}{(1 - v_{\alpha_1})(1 - v_{\alpha_2}) \dots (1 - v_{\alpha_x})} \approx \frac{1}{x!} e^{-\nu} \left[\sum \frac{v_i}{1 - v_i} \right]^x \quad (30)$$

$$\frac{1}{x!} e^{-\nu} \left[\sum \frac{v_i}{1 - v_i} \right]^x \approx \frac{e^{-\nu} \nu^x}{x!}. \quad (31)$$

Для того, чтобы установить равенство $f_{mn}(x)$ и $w_n(x)$ нам остается показать, что при достаточно большом m выражение для ν , определенное (28) как $\sum n_i v_i$, переходит в выражение

$$\nu = \frac{n}{N}$$

Мы обозначили через v_i вероятность смещения на (x_i, λ_i, μ_i) через $m\tau$ промежутков времени.

Отношение вероятностей двух смещений (x, λ, μ) и (x_1, λ_1, μ_1) согласно выражению (26) для вероятности v_i равно

$$e^{-\frac{(k - k_1)^2 + (\lambda - \lambda_1)^2 + (\mu - \mu_1)^2}{2m\tau^2}}$$

При достаточно большом m величина этого отношения близка к 1. Другими словами, для достаточно больших промежутков наблюдения вероятности v_i становятся все больше равными друг другу и, следовательно, каждая порознь равной $\frac{1}{N}$. Поэтому (28) можно переписать так:

$$\nu = \frac{1}{N} (n_1 + n_2 + \dots + n_N) = \frac{n}{N}$$

И следовательно,

$$\boxed{w_n(x) = f_{mn}(x)} \quad (32)$$

Необходимо отметить, что, как мы показали, значение $f_{mn}(x)$ не зависит от начального расположения.

Таким образом, мы приходим к следующему выводу:

Вероятность того, что при достаточно больших n и m расположение частиц через промежуток времени t перейдет в такое расположение, при котором в определенном месте решетки будет находиться как раз x частиц, равна вероятности того, что, наблюдая расположение частиц в один момент времени, мы в данной клеточке найдем x частиц.

Основное различие между $f_{mn}(x)$ и $W_n(x)$ состоит в том, что $f_{mn}(x)$ представляет вероятность при длительном наблюдении, т. е. дает представление о поведении системы во времени, тогда как $W_n(x)$ представляет результат однократных наблюдений и дает представление о пространственном характере системы.

Нам остается показать, что вероятность среди m исследовательных наблюдений встретить mu расположений n частиц, в которых в определенной клеточке будет x частиц, равна вероятности найти в определенной клеточке x частиц при однократном наблюдении.

Мы показали, что для достаточно большого промежутка времени (m достаточно велико) вероятность данного расположения не зависит от начального расположения. Поэтому для вычисления искомой вероятности вместо единицы времени τ возьмем некоторую другую единицу времени такой величины, чтобы можно было с достаточным приближением вместо $f_{mn}(x)$ взять $w_n(x)$.

В опытах Сведберга наблюдения производились в начале и в конце приблизительно 2 секунды.

Тогда вероятность того, что любое расположение частиц перейдет в такое, при котором в данной клеточке будет x частиц, можно принять равным $w_n(x)$.

Вероятность того, что при m последовательных наблюдениях x частиц в данной клеточке встретится mu раз, будет равна коэффициенту при t^{mu} в разложении.

$$[1 - w_n(x) + tw_n(x)]^n$$

Таким образом, искомая вероятность $f_{mn}(y, x)$ равна

$$f_{mn}(y, x) = \binom{m}{my} w_n^{my}(x) [1 - w_n(x)]^{m-my}$$

Это есть не что иное как распределение известной задачи Бернулли, и имеет, как известно, из теории вероятностей следующее среднее значение a и дисперсию $= s^2$:

$$\begin{aligned} a &= w_n(x) \\ s^2 &= \frac{2w_n(x) [1 - w_n(x)]}{m} \end{aligned} \quad (33)$$

При достаточно большом m дисперсия приближается к 0 и, следовательно, мы приходим к следующему результату:

При достаточно больших m и n с вероятностью близкой к достоверности можно считать, что среди m последовательных (следующих друг за другом в достаточно большие промежутки времени) наблюдений расположений n частиц, расположения, в которых в определенной клеточке будет находиться x частиц, встречаются с относительной частотой равной $w_n(x)$.

Тем самым доказано, что относительная частота в пределах временного коллектива с вероятностью близкой к достоверности равна относительной частоте в пространственном коллективе и эргодическая гипотеза в броуновском движении обоснована. Следует подчеркнуть, что доказанное равенство имеет характер не динамической, а статистической закономерности и, следовательно, действительно не без изъятия, а в подавляющем большинстве случаев.

§ 4. ТЕОРЕТИКО-ВЕРОЯТНОСТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ.

Данная выше трактовка броуновского движения отличается от обычной тем, что наши результаты имеют вероятностный характер, в то время как обычная трактовка броуновского движения исходит из дифференциального уравнения движения частицы и, следовательно, ее результаты имеют характер динамической закономерности, независимый от каких-либо вероятностных соображений. Необходимо по-

казать, что наши выводы не находятся в противоречии с обычной теорией броуновского движения. Это нетрудно сделать, если мы примем во внимание, что, как уже было упомянуто выше, обычно в теории броуновского движения скрыто пользуются эргодической гипотезой.

Проследим основные этапы вывода известной формулы для броуновского движения.

Мы пишем уравнение движения частицы массы m под влиянием силы S и силы трения f , пропорциональной скорости частицы:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -f \frac{dx}{dt} + S. \quad (34)$$

Умножая обе части уравнения (34) на x , образуем среднее для всех частиц. После простых преобразований уравнение (34) переписывается так:

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left[\frac{d}{dt} (x^2) \right] - \overline{mx^2} = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} (x^2) + \overline{Xx} \quad (35)$$

Дальше обыкновенно полагают, что согласно закону о равномерном распределении энергии $\overline{mx^2} = kT$, а \overline{Xx} равно 0. Тогда (35) переписывается

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{d \overline{x^2}}{dt} \right) + \frac{1}{2} \frac{f}{2} \frac{d}{dt} \overline{x^2} = kT \quad (36)$$

Интегрируя и полагая, что $Se^{-\frac{ft}{m}}$ вследствие малости m через достаточный промежуток времени можно пренебречь, получаем после вторичного интегрирования в пределах от 0 до τ

$$\overline{\Delta x^2} = kT \frac{2}{f} t$$

или

$$\frac{\overline{\Delta x^2}}{t} = \frac{2kT}{f} \quad (37)$$

$\overline{\Delta x^2}$ обозначает, конечно, не действительный путь частицы, а среднее квадратичное ее смещения.

Этот результат содержит определенное высказывание о движении броуновской частицы и не допускает ни откло-

нений ни возможности любого смещения частицы. Согласно этому результату, например, невозможно, чтобы частица через достаточно долгий промежуток времени вернулась в свое начальное положение. Такое утверждение находится в противоречии с выражением для вероятности смещения частицы приведенным выше (26), согласно которому любое смещение обладает определенной вероятностью.

Это противоречие является результатом скрытого применения эргодической гипотезы при переходе от (35) к (36).

В самом деле, заменяя среднее кинетической энергии выражением kT , мы опираемся на закон равномерного распределения, который может быть выведен только при условии эргодической гипотезы. Если же отказаться от эргодической гипотезы и от опирающегося на нее толкования закона равномерного распределения, и вместо абсолютного характера придать нашим высказываниям теоретико-вероятностный характер, то результат (37) должен быть истолкован так: если достаточно часто наблюдать частицу в продолжение промежутка времени t , перемешивая эмульсию перед каждым наблюдением, то в среднем мы получим то среднее смещение, которое дано в (37).

Таким образом из (34) в самом деле следует не (37), а следующее выражение:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta x^2 v(x)}{t} = \frac{2kT}{f}, \quad (38)$$

в котором $v(x)$ обозначает вероятность смещения на величину Δx , а суммирование распространяется на все возможные значения величины Δx . Это уравнение находится в полном соответствии с нашим уравнением (26).

В самом деле в рассматриваемом случае движения в одном измерении, надо положить $x = ka$, $t = m\tau$ и для $v(x)$ получаем

$$v(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r^2 m}} e^{-\frac{x^2}{2r^2 \alpha^2 m}};$$

отсюда при достаточно большом m

$$\Sigma x^2 v(x) = r^2 \alpha^2 m = \frac{r^2 \alpha^2}{\tau} t.$$

Таким образом (38) будет удовлетворено, если мы положим

$$\frac{r^2 \alpha^2}{\tau} = \frac{2kT}{f}.$$

Правильно истолкованный результат механической интерпретации брауновского движения не только не находится в противоречии с результатом, полученным из теоретико-вероятностных соображений, но позволяет установить связь между физическими величинами T и f , и введенными нами величинами r^2 , α , τ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Эренфест заканчивает свой известный реферат¹ об основах статистической механики указанием на то, что „в настоящее время всякое исследование о структуре физической теории ведет неизбежно к вопросу о природе теоретико-вероятностных гипотез“.

Статистическая механика в противоположность кинетической теории опирается не на предложения теоретико-вероятностного характера подобно *Stosszahlansatz*, а на эргодическую гипотезу, не являющуюся теоретико-вероятностным предложением.

Эргодическая гипотеза не только содержит внутреннее противоречие, но и приводит к расхождению с опытом, например, в вопросе о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Ясно, что выход приходится искать в замене эргодической гипотезы теоретико-вероятностным предположением. Мы возвращаемся таким образом к тому положению, что построить статистическую механику, исходя только из предположений о механическом характере системы без всяких предположений теоретико-вероятностного характера нельзя.

Суть *Stosszahlansatz* состояла в том, что, исходя из предположений о равновероятности некоторых состояний, мы

¹ См. литературу, № 1.

приходили к закону распределения относительных частот не равновозможных явлений (распределение Максвелла - Больцманна).

Именно статистический характер Stosszahlansatz позволял дать интерпретацию необратимых явлений посредством механической модели.

Отбрасывая эргодическую гипотезу, мы должны на ее место снова поставить некоторые предположения о начальных вероятностях внутри исходных коллективов.

Эти предположения не следуют из механического характера системы и не могут быть получены из теоретико-вероятностных соображений. Они должны быть заданы из соображений, не выводимых ни из механических уравнений ни из теоретико-вероятностных операций. Поэтому статистическая механика не может быть сведена ни к чистой механике ни к чистой статистике.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Ehrenfest, P. и T. Begriffliche Grundlagen der Statistischen Mechanik. Enzykl. d. Math. Wiss. IV.
 2. Lorentz, H. Theories Statistiques en Thermodynamic.
 3. Wassmuth. Grundlagen d. Statistischen Mechanik.
 4. Gibbs. Grundlagen d. Statistischen Mechanik.
 5. Rayleigh. The Law of Partition of kinetic energy. Scientific papers. Vol. 4.
 6. De Haas-Lorentz. Die Brownsche Bewegung etc.
 7. Mises, R. Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Zeitschr. 5. S. 52 — 99, 1919.
 8. Mises, R. Ausschaltung d. Ergoden Hypothese in der physikalischen Statistik. Phys. ZS 225, 256, 1920.
 9. Mises, R. Wahrscheinlichkeit, Statistik und Wahrheit. (Печатается русский перевод: „Вероятность. Статистика. Истина“.)
 10. Гессен, Б. Статистический метод в физике и новое обоснование теории вероятностей Р. Мизеса. „Естествознание и Марксизм“ № 1, 1929 г.
 11. Хинчин, А. Учение Р. Мизеса. о вероятностях и проблемы физической статистики. „Усп. физ. наук“ № 2, 1929 г.
-

ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИИ. ¹

Р. Мекке, Бонн.

ВВЕДЕНИЕ.

Линейный спектр испускается атомом, полосатый спектр — молекулой. Этот факт делит совокупность спектров на два резко разграниченных класса, которые, как показывают сами названия, характерным образом отличаются друг от друга уже по внешности. С одной стороны, в случае линейных спектров, мы имеем некоторое число видимым образом беспорядочно расположенных линий, которые с большим или меньшим успехом стараются собрать в группы (так называемые мультиплеты), а эти в свою очередь — объединить в серии, и таким образом исследовать электронную структуру атома. С другой стороны, в случае полосатых спектров, мы имеем сильное скопление линий в определенных участках спектра, причем закономерное расположение этих линий в полосы и закономерное следование всей системы полос тотчас бросается в глаза, так что отыскание групп и серий — разумеется, за некоторыми исключениями — является нетрудной задачей. Но именно вследствие этого изобилия линий, — обычно приходится иметь дело со спектрами, состоящими из нескольких тысяч линий, — первоначально было трудно из огромного числового материала, доставляемого полосатыми спектрами, извлечь

¹ Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie. Bd. 20, H. 3. 1929.

сведения, необходимые для распознавания строения молекул. Однако время, когда при исследовании строения атома линейным спектрам уделялся предпочтительный интерес перед полосатыми спектрами, уже прошло; теперь оба класса спектров в равной мере оказывают ценные услуги химии.

В нижеследующем дается краткий обзор современного состояния спектроскопии полосатых спектров, причем главное внимание уделяется вопросам, интересным с химической точки зрения, как-то: спектроскопическое определение энергии диссоциации, изотопия, химия валентности, химические постоянные, и т. д.; вопросы чисто теоретического или экспериментально-технического характера, как, например, условия возбуждения спектров или изменение их под влиянием внешних воздействий, вообще не рассматриваются или рассматриваются очень кратко.

После нескольких замечаний относительно строения и теории полосатых спектров мы переходим к краткому обзору важнейших из известных и более или менее детально изученных полосатых спектров с точки зрения их отношения к периодической системе, и, наконец, в особых главах подробно рассмотрены отдельные вопросы, интересные с химической точки зрения.

I. ТЕОРИЯ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ.

Цель исследования атомных спектров состоит в том, чтобы на основании изучения серий спектральных линий выводить следствия относительно взаимного расположения и движения атомных электронов. Ядро атома при этом рассматривается как покоящееся, его движения в этом случае нас не интересуют. В случае молекул, которые построены из электронов и нескольких ядер, мы принимаем во внимание, кроме того, еще взаимное расположение ядер и их движения. В соответствии с большим числом исходных элементов мы имеем здесь дело с большим числом степеней свободы движений. Если мы остановимся, например, на простейшем случае двуатомной молекулы, которым мы в последующем по вполне понятным причинам главным образом

и ограничимся, то к движениям электронов присоединяются еще две возможности движения обоих ядер: 1) ядра могут вращаться около их общего центра тяжести; 2) ядра могут совершать колебания вокруг положения равновесия в направлении соединяющей их оси, т. к. они не связаны между собой абсолютно неизменным образом.

В основе всей теории спектрального анализа лежит известное условие частот Б о р а $h\nu = W' - W''$, которое представляет частоту каждой линии в виде разности двух энергий W' и W'' или, пользуясь терминологией спектроскопии, в виде разности двух термов. Вследствие такой тесной связи между длиной волны линии и энергией атома и молекулы, вся теория спектров сводится к расчету энергии подобных движений, выполненному с точки зрения теории квантов. В случае молекул в соответствии с упомянутыми тремя видами движений естественно разбить всю энергию молекулы на три слагаемых: 1) энергия вращения, 2) энергия колебания ядер и 3) электронная энергия. Каждое из этих слагаемых мы и рассмотрим в отдельности.

1. Мы рассматриваем прежде всего энергию вращений и берем простейший случай двух ядер, которые мы первоначально, кроме того, предположим соединенными между собой неизменяемым образом: модель двуатомной молекулы, напоминающая гирию для гимнастических упражнений. Теория квантов Б о р а требует, чтобы момент импульса, — т. е. величина, равная моменту инерции \times угловая скорость ω , — взятый в среднем за один полный оборот периодического движения, равнялся целому кратному m величины $\frac{h}{2\pi}$ (квант действия П л а н к а). Так как, однако, угловая скорость вращения постоянна, то мы получаем тотчас, $J\omega = \frac{mh}{2\pi}$, с другой стороны, энергия такого вращательного движения выражается формулой:

$$W_r = \frac{1}{2} J\omega^2,$$

откуда, по исключении не интересующей нас в данном

случае угловой скорости ω^2 , мы получаем для энергии выражение:

$$W_r = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad (1)$$

Вычисление момента инерции J производится на основании закона движения центра тяжести $m_1 r_1 = m_2 r_2$ (r_1 и r_2 суть расстояния масс ядер m_1 и m_2 от центра тяжести, $r = r_1 + r_2 =$ расстоянию между ядрами). В самом деле $J = \mu r^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$, причем, как показывает простое вычисление, в качестве μ следует взять так называемую „приведенную массу“:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

(или $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$). Если далее измерять энергию не в эргах, но спектроскопически, на основании условия Бора, т. е. в единицах частоты, то уравнение (1) нужно еще разделить на hc ,¹ и тогда получается для энергии вращения величина:

$$W_r = \frac{h}{8\pi^2 c J} m^2 = B m^2,$$

в которой $B = \frac{h}{8\pi^2 c J}$ имеет значение $27,7 \cdot 10^{-40}$. Новая теория квантов Гейзенберга и Шредингера дает для энергии несколько видоизмененное выражение

$$W_r = B m (m + 1), \quad (2)$$

в котором однако значение постоянной B остается тем же самым. Если к последнему выражению прибавить величину $\frac{B}{4}$, спектроскопически не обнаруживаемую, то

формулу (2) можно написать в виде $W_r = B \left(m + \frac{1}{2}\right)^2$,

т. е. новая теория квантов непосредственно ведет к столь

¹ В спектроскопии частоты всегда выражаются в единицах обратных длине волны (cm^{-1}); поэтому энергию, выраженную в эргах, нужно разделить на hc , где $c =$ скорости света ($E = h\nu = hc \cdot \frac{1}{\lambda}$).

часто обнаруживаемым „полуцелым“ квантовым числом $m^* = m + \frac{1}{2}$, которые в старой теории квантов были мало понятны.

Мы сделаем дальнейший шаг и рассмотрим теперь многоатомную, первоначально однако также неизменяемую молекулу. Такая молекула обладает, вообще говоря, тремя различными главными моментами инерции, т. е. может совершать вращение около трех перпендикулярных друг другу главных осей инерции. В случае, когда два из этих моментов инерции друг другу равны, $J_1 = J_2$, теория квантов позволяет вычислить энергию, и при этом получается выражение, в котором уже фигурируют два квантовых числа m и p ($J_2 < J_1$):

$$W_r = \frac{h}{8\pi^2c} \left[\frac{1}{J_1} m(m+1) + \left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1} \right) p^2 \right]; \quad (3)$$

вывода этой формулы мы здесь давать не будем.

2. Мы снимем теперь ограничивающее условие неизменяемости молекулы. Пусть ядра могут совершать колебания около положения равновесия, но первоначально мы положим, что они не вращаются. Рассмотрим здесь вновь простейший случай, а именно положим, что между обоими ядрами действует чисто-упругая сила, т. е. сила, пропорциональная расстоянию x ядер от их положения покоя: $K = 2kx$; это соответствует потенциальной энергии $P = -kx^2$. Принимая во внимание квантовые правила, мы выразим энергию колебаний формулой $W = nh\nu$, где ν собственная частота этих колебаний (зновь измеренная в единицах обратных длин волн). В этом случае, следовательно, энергия возрастает пропорционально квантовому числу, а потому амплитуда возрастает пропорционально \sqrt{n} . Это выражение в новой теории квантов также испытало небольшое изменение, причем вместо „целого“ квантового числа вновь вводится „полуцелое“ $n + \frac{1}{2}$.

Однако ясно, что написанный выше закон силы является чрезмерно упрощенным. Поэтому в качестве дальнейшего приближения к действительности берут для потенциальной

энергии выражение из нескольких членов, зависящих от x :

$$P = -K_1x^2 + K_2x^3 + K_3x^4 + \dots$$

Тогда выражение для энергии можно представить в виде аналогичного ряда, расположенного по степеням квантового числа.

$$W_s = a_1n + a_2n^2 + a_3n^3 + \dots$$

Практика показывает однако, что во многих случаях ряд можно оборвать уже на втором члене, так что получается формула, содержащая лишь две постоянных $W_s = an - bn^2$; в дальнейшем мы будем еще часто встречаться с этой формулой. Но и этот расширенный закон для потенциала предполагает, что атомы связаны между собой упругими силами. В действительности это, конечно, не выполняется, ибо связь в молекуле поддерживается электронами, которые своими электрическими зарядами воздействуют друг на друга с отталкивательными и притягательными силами. По этой причине Кратцер¹ в свое время, исходя из допущения, что в первом приближении справедлив закон Кулона, в качестве дальнейшего приближения выбрал ряд, расположенный по обратным величинам расстояния между ядрами, и положил

$$P = - \left[\frac{e^2}{r} + \frac{c_1}{r_2} + \frac{c_2}{r^2} + \dots \right] \quad (4)$$

Если своевременно оборвать этот ряд, то вновь получается уже знакомое нам выражение для энергии колебания $W_s = an - bn^2$. Эти предпосылки для случая так называемой полярной связи безусловно вполне приемлемы, так как в этом случае мы имеем положительный и отрицательный ион, которые, конечно, поскольку электронные оболочки еще не деформируют друг друга, притягиваются по закону Кулона. Однако в большинстве случаев имеется „неполярная связь“ нейтральных атомов, и здесь обстоятельства могут быть иными. Для того чтобы получить первоначально качественную картину зависимости потенциальной энергии

¹ А. Кратцер. Z. Physik. 3, 289, 1920.

сил связи от расстояния атомов, рассмотрим рис. 1, который дает графическое изображение этой зависимости. При большом расстоянии ядер, по мере приближения атомов потенциал первоначально убывает, так как преобладают притягательные силы; пройдя через минимум, он однако очень быстро возрастает, так как теперь электронные оболочки обоих атомов начинают действовать друг на друга

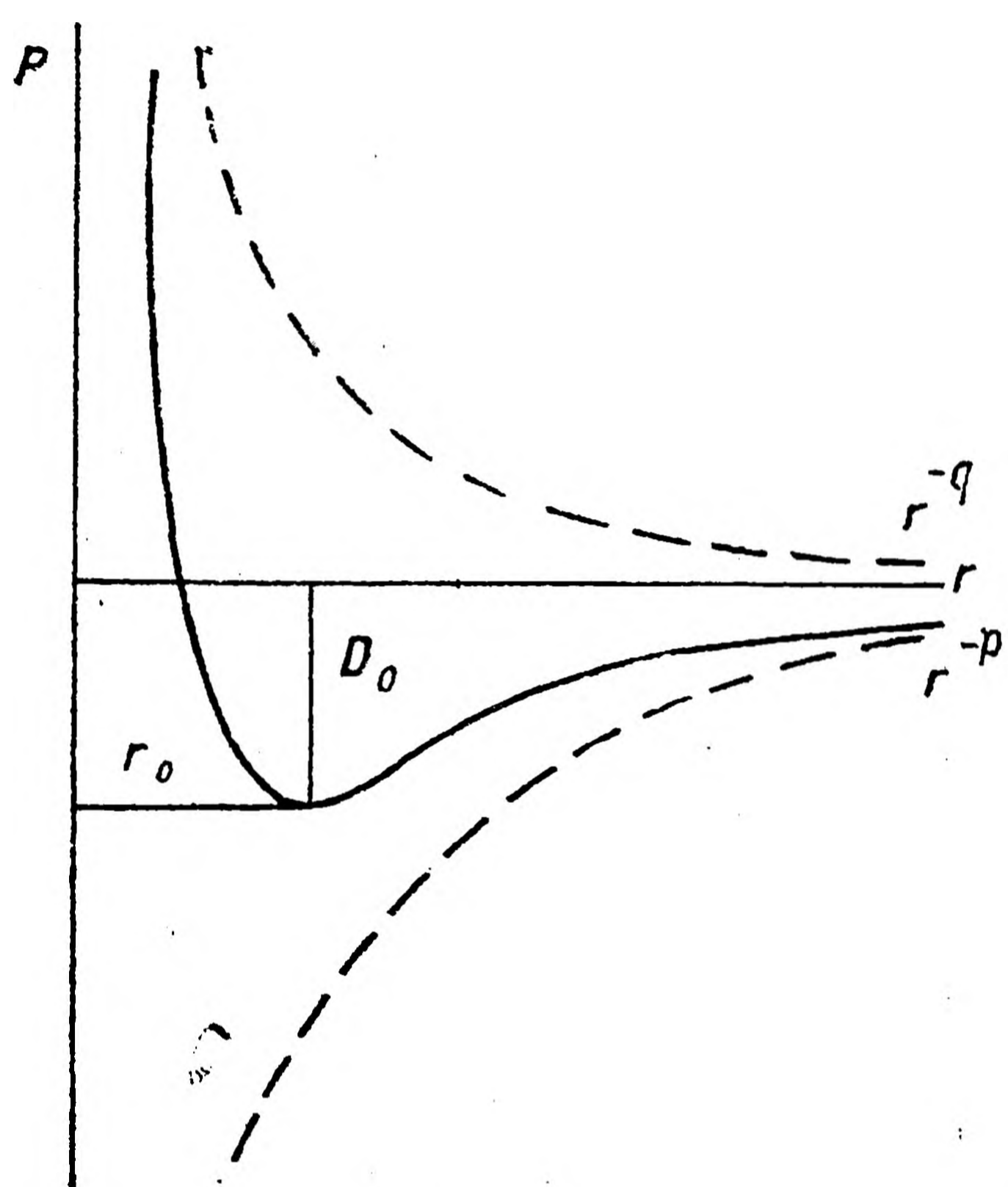


Рис. 1.

с весьма быстро возрастающими отталкивательными силами. Абсцисса минимума потенциала отвечает положению равновесия, в котором устанавливаются атомы, ибо здесь как раз компенсируются отталкивательные и притягательные силы; тем самым определяется и момент инерции молекулы. Ордината минимума также имеет наглядное значение: она представляет работу, которая должна быть затрачена, чтобы вновь раз-

делить атомы, т. е. энергию диссоциации молекулы D_0 , о которой впоследствии мы еще будем говорить подробнее.

Этот общий ход кривой потенциала можно представить чрезвычайно простым выражением, а именно потенциал разлагается на две части, из которых одна представляет потенциал притягательных сил (нижняя пунктирная кривая рис. 1), другая — потенциал отталкивательных сил (верхняя кривая); разница этих двух частей даст тогда истинный потенциал.

Путем испытания на отдельных примерах я показал, что здесь пригодна уже простая формула

$$P = -e^2 \left[\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q} \right] \quad (5)$$

При пользовании этой формулой, кроме r_0 и D_0 , с физической точки зрения имеют определенный смысл еще и показатели p и q , которые определяют уменьшение потенциала

притягательных и отталкивательных сил с расстоянием (уменьшение самих сил, в таком случае, как известно, определяется показателями $p + 1$ и $q + 1$); между тем в предыдущих формулах постоянные разложения в ряд особого физического значения не имеют. Забегая несколько вперед, укажем, что в случае гомеополярных молекул показателей p и q получаются значения соответственно от 3 до 4 и от 6 до 9, лишь гидридные соединения ХН оказались квази-полярными, т. е. у них $p = 1, q = 3 - 4$.

Конечно, и формула (5) ведет к такой же величине для энергии колебаний ядер, как и прежние:

$$W_s = an - bn^2, \quad (6)$$

где, в частности для собственных колебаний ядер $\nu = a$ получается значение

$$2m\nu = \sqrt{\frac{D_0 \cdot p \cdot q}{J}} \quad (7)$$

и для b :

$$2b = B \left[\frac{11}{12} p \cdot q + \frac{1}{6} (p - q)^2 + p + q + 1 \right] \quad (8)$$

До сих пор мы предполагали, что молекула не вращается; если, однако, к колебаниям ядер присоединяется еще вращение, то оказывается, что хотя в первом приближении обе составные части энергии (т. е. энергия колебаний и энергия вращений) складываются аддитивно, во втором приближении становится заметным взаимное влияние колебаний и вращений, — влияние, которое и сказывается в выражении для энергии. А именно, энергия вращения вследствие колебаний ядер несколько уменьшается; поэтому приходится заменить

$$Bm^2 \text{ [или же } Bm(m + 1)]$$

выражением

$$B_n m^2 (1 - u^2 m^2),$$

где

$$u = \frac{2B_n}{a} \quad (9)$$

Расстояние ядер, а следовательно и момент инерции,

возрастает вместе с увеличением амплитуды колебаний, т. е. имеет место формула

$$B_n = B_0 (1 - \alpha n), \quad (10)$$

где α имеет значение

$$\alpha = \frac{2B}{a} (p + q) \quad (10a)$$

У многоатомных молекул, в соответствии с увеличенным количеством возможностей движения, одновременно существуют несколько колебаний ядер, например, у трехатомной молекулы этих колебаний будет уже три. В первом приближении и здесь отдельные энергии этих колебаний складываются; при теоретическом исследовании взаимодействий колебаний между собой встречаются однако затруднения.

3. Относительно третьего вида энергии — электронной энергии — мы можем сообщить мало количественных результатов. Как известно, в случае атомных спектров электронная энергия может быть представлена формулами Ридберга, имеющими вид $W_e = -\frac{R}{n^2}$; среди полосатых же спектров мы знаем пока только два случая, где это оказалось возможным, а именно: у электронной системы молекулы гелия, которая спектроскопически исследована весьма точно, и у некоторых серий молекулы водорода. В случае этой энергии интересно знание не только абсолютной величины, но и другие данные, которые связаны с физико-химическими свойствами молекулы; к ним мы еще вернемся впоследствии. Здесь же электронную энергию мы будем просто прибавлять как аддитивную величину $W_e = \nu_0$ к двум другим видам энергии, так что мы получим для полной энергии молекулы выражение

$$W = W_e + W_s + W_r = \nu_0 + (an - bn^2) + \\ + B_n (m + 1) \cdot [1 - u^2 m (m + 1)], \quad (11)$$

где постоянные a , b , B_n и u связаны уравнениями (5) — (10) с молекулярными величинами. Относительно величины трех слагаемых энергии нужно сказать, что всегда $W_e \gg W_s \gg W_r$.

Для того чтобы от этой энергии молекулы перейти к спектральной линии, следует еще только принять во внимание условие частот Бора, т. е. тот факт, что каждая линия может быть представлена разностью двух подобных термов энергии. Испускание спектральной линии происходит, следовательно, таким образом, что молекула из более богатого энергией начального состояния, в которое она пришла путем предварительного „возбуждения“, переходит в менее богатое энергией конечное состояние. При абсорбции, которая протекает с поглощением энергии, само собой разумеется, имеет место обратная картина: здесь начальное состояние менее богато энергией, конечное состояние — более богато энергией. Принято величины, которые относятся к состоянию более богатому энергией, обозначать буквами с одним штрихом, состояние менее богатое энергией — буквами с двумя штрихами. Пусть будет известно графическое изображение спектра в виде диаграммы энергии, в которой расстояние уровней энергии представляют испускаемые частоты (напр., рис. 5). Тогда самое низкое, наиболее бедное энергией состояние, которое молекула (или атом) вообще может принимать и от которого в большинстве случаев отсчитываются энергии, называется основным или нормальным состоянием. Так как атомы и молекулы при не слишком сильном возбуждении, т. е. при не слишком высоких температурах, в большинстве случаев находятся в этом основном состоянии, то оно играет в спектроскопической химии большую роль, к которой мы еще вернемся.

На ряду с условием частот Бора испускание спектральной линии регулируется еще одним столь же важным законом: правилом отбора. В то время как квантовое число колебаний ядер может изменяться на любые величины, квантовое число вращения подлежит жесткому ограничению, согласно которому оно не может изменяться более чем на одну единицу. Таким образом

$$m'' = m'$$

или

$$m'' = m' + 1$$

или

$$m'' = m' - 1 \quad (12)$$

С этим правилом отбора мы еще встретимся при обсуждении структуры отдельной полосы.

2. СТРОЕНИЕ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ.

Для того чтобы показать характер полосатого спектра, на рис. 2 приведены некоторые типичные полосы. Этот рисунок представляет увеличение фотографий, сделанных уже максимальными имеющимися в настоящее время дис-

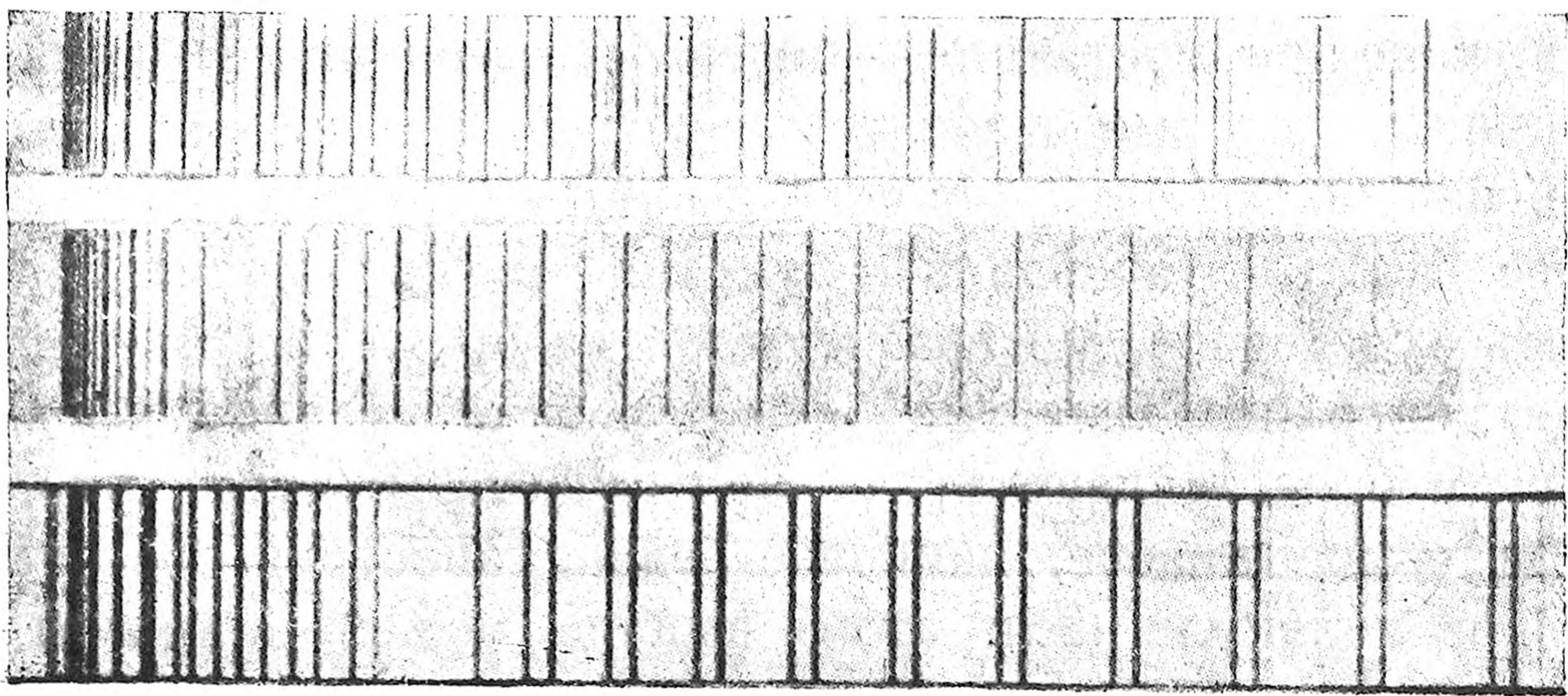


Рис. 2.

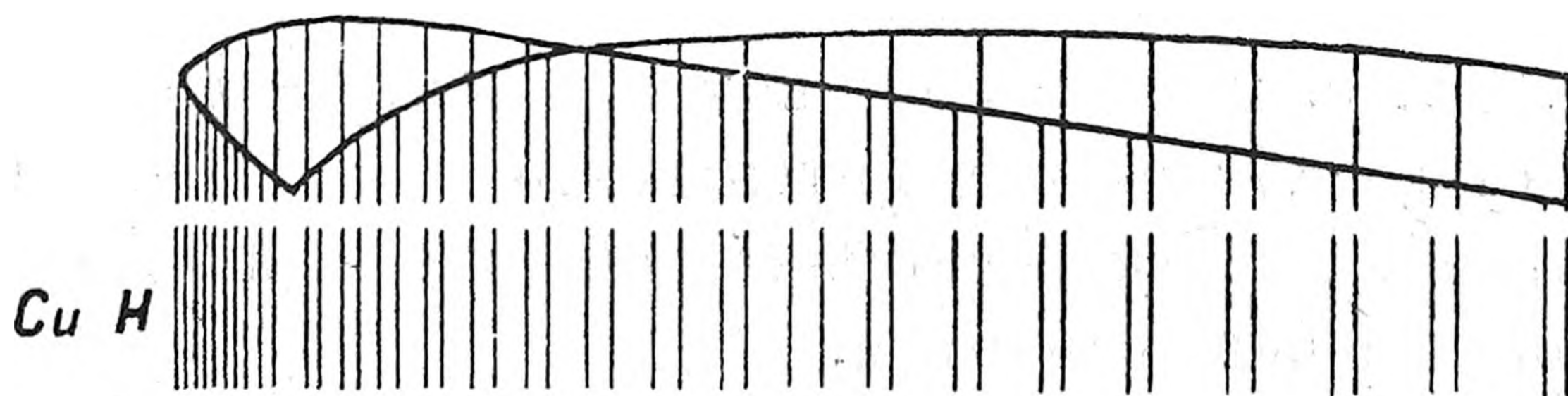


Рис. 3.

персиями. Мы видим, как от „пробела“ в полосе — так называемой нулевой линии — вправо и влево идут закономерные последовательности линий, серии; в одной из этих серий расстояние между линиями все время возрастает, в другой — убывает до тех пор, пока линии не сольются, образуя столь характерный для полосатых спектров „кант“ полосы. Здесь серия „поворачивается“ и вновь идет назад (см. рис. 3, который дает диаграмму спектра CuH , пред-

ставленного вверху на рис. 2). Смотря по тому, по какую сторону канта лежат линии, т. е. идут ли они в сторону длинных или коротких волн, говорят, что полоса оттенена в красную или в фиолетовую сторону.

Каждый полосатый спектр всегда состоит из нескольких подобных полос (рис. 4), число которых однако может быть весьма различным: от немногих полос (например, у OH , CuH , CN и т. д.) вплоть до спектров, состоящих более чем из ста полос. В качестве примера спектров последнего типа можно указать на спектры иода и других галоидов. Нетрудно установить, что эти полосы все обусловлены

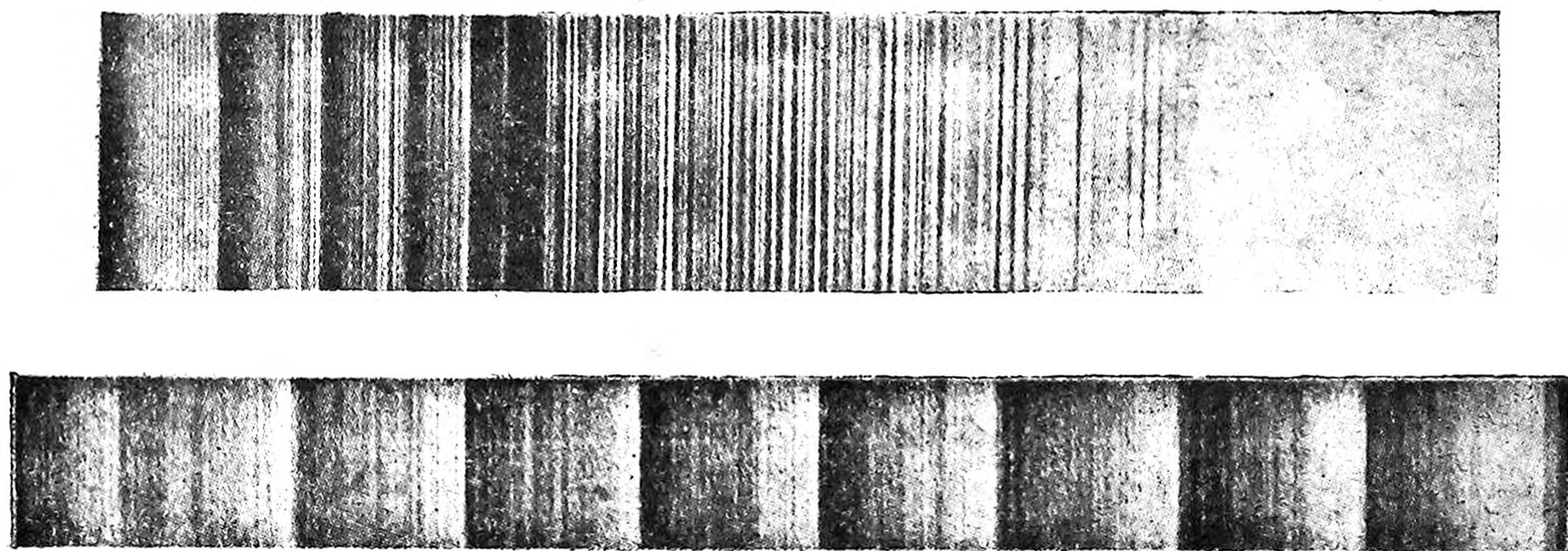


Рис. 4.

одинаковым механизмом колебаний: при изменении условий возбуждения все они изменяются одинаковым образом, они обладают все одинаковой структурой, оттенены в одну и ту же сторону, лежат в относительно узкой области спектра и исчезают все вместе, когда можно полагать, что носители их разрушены. Совокупность подобных полос образует поэтому одно целое и называется системой полос. У этих полос можно также установить закономерные распределения, — они часто собираются в группы полос и образуют последовательности полос, которые, как мы увидим, подчиняются закону, выражаемому равенством (6). Такова в общих чертах характерная картина полосатого спектра. Разумеется, от этой типичной картины встречаются отступления. Так, например, мы знаем совершенно диффузные полосы, которые не позволяют обнаружить тонкую структуру.

равным образом встречаются полосы, у которых канты совершенно размыты, и мы имеем дело здесь лишь с широкими лентами и весьма сильными скоплениями линий. С другой стороны, мы опять-таки знаем полосатые спектры, у которых линии отдельных полос лежат так далеко друг от друга, что эти спектры по внешности нельзя признать за полосатые, — они производят впечатление линейных спектров. Это — так называемые многолинейные спектры, характерным представителем которых является второй спектр водорода. Однако во всех этих случаях после детального изучения мы обнаруживаем тройное многообразие. Множество линий собирается в полосы, некоторое число последних опять-таки образует единое целое — систему полос, и наконец мы находим, что в одном спектре одновременно может иметься несколько таких систем полос, которые все принадлежат одной и той же молекуле. Поэтому представляется вполне естественным связать это тройное многообразие с делением энергии молекулы на три части, и опыт вполне подтвердил такое заключение. Отдельные линии полосы представляют различные состояния вращения молекулы, отдельные полосы вызваны различными колебаниями ядер, а изменение электронной энергии определяет положение системы полос в спектре.

Если мы рассмотрим сначала отдельную полосу как целое, то она вызвана, следовательно, изменением состояния колебания ядер, и потому — может быть, по уравнению (6), однозначно фиксирована указанием пары чисел n', n'' . Поэтому мы можем каждую систему полос всегда рассматривать как двойную последовательность полос и распределить ее в плоскостную схему кантов (см. пример „кантовая схема спектра циана“ на след. странице). Эта кантовая схема в таком случае расположена так, что все полосы, которые стоят в одном горизонтальном ряду, обладают одним и тем же начальным состоянием (n'), а все полосы вертикального ряда — одним и тем же конечным состоянием (n''). Все эти различные продольные и поперечные серии, как их иногда называют, можно охватить одной формулой:

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a'n'' - b'n''^2) \quad (13)$$

Кантовая схема спектра циана.

n'	$n'' = 0$	1	2	3
0	λ 3884 ν_0 25 797,8 (2042,3) (2123,5)	4216 23 755,4 (2015,9) (2123,6)	4606 21 739,5 (2123,5)	
1	λ 3590 ν_0 27 921,3 (2042,3)	3872 25,879,0 (2016,0) (2083,7)	4197 23 863,0 (1989,6) (2082,5)	4578 21 873,4 2083,1
2	λ ν_0	3586 27 962,7 (2017,2)	3862 25 945,5 (1989,0) (2044,2)	4181 23 956,5 (2043,7)
3	λ ν_0		3584 27 989,7 (1989,4)	3855 26 000,3

Существует ряд критериев, которые позволяют определенно решить, правильна ли выбранная кантовая схема. Так, например, разности между частотами двух продольных серий или двух поперечных серий должны быть всегда соответственно равны между собой. В качестве примера я привожу здесь схему циановых полос. Указанный критерий вытекает из того факта, что при таком образовании разностей в первом случае выпадает конечный член, а во втором случае — начальный член в уравнении (13). Правда, это соотношение постоянных разностей для длин волн кантов справедливо лишь приближенно, так как канты представляют собой лишь места поворота серий линий, и эти места поворота для различных полос могут лежать в различных местах серий. Однако оно справедливо совершенно строго для нулевых линий, т. е. для линий с вращением „0“ или для всех остальных линий в отдельных полосах, которым соответствует один и тот же импульс вращения m . Другие критерии правильности распределения мы сообщим при обсуждении структуры полос.

Следующий вопрос, который при установлении схемы полос часто представляет затруднения, — это вопрос об абсолютных значениях квантовых чисел колебания. У це-

лого ряда систем полос, и при том как раз у тех, у которых полосы уже чисто внешне собираются в характерные группы (например, у CN), можно всегда указать первую полосу, которая в то же время будет и наиболее интенсивной.

Этой полосе всегда приписывают колебательные квантовые числа n' . $n'' = 0, 0$.

У так называемых многоквантовых спектров (например, у иода) максимум интенсивности лежит однако у средних

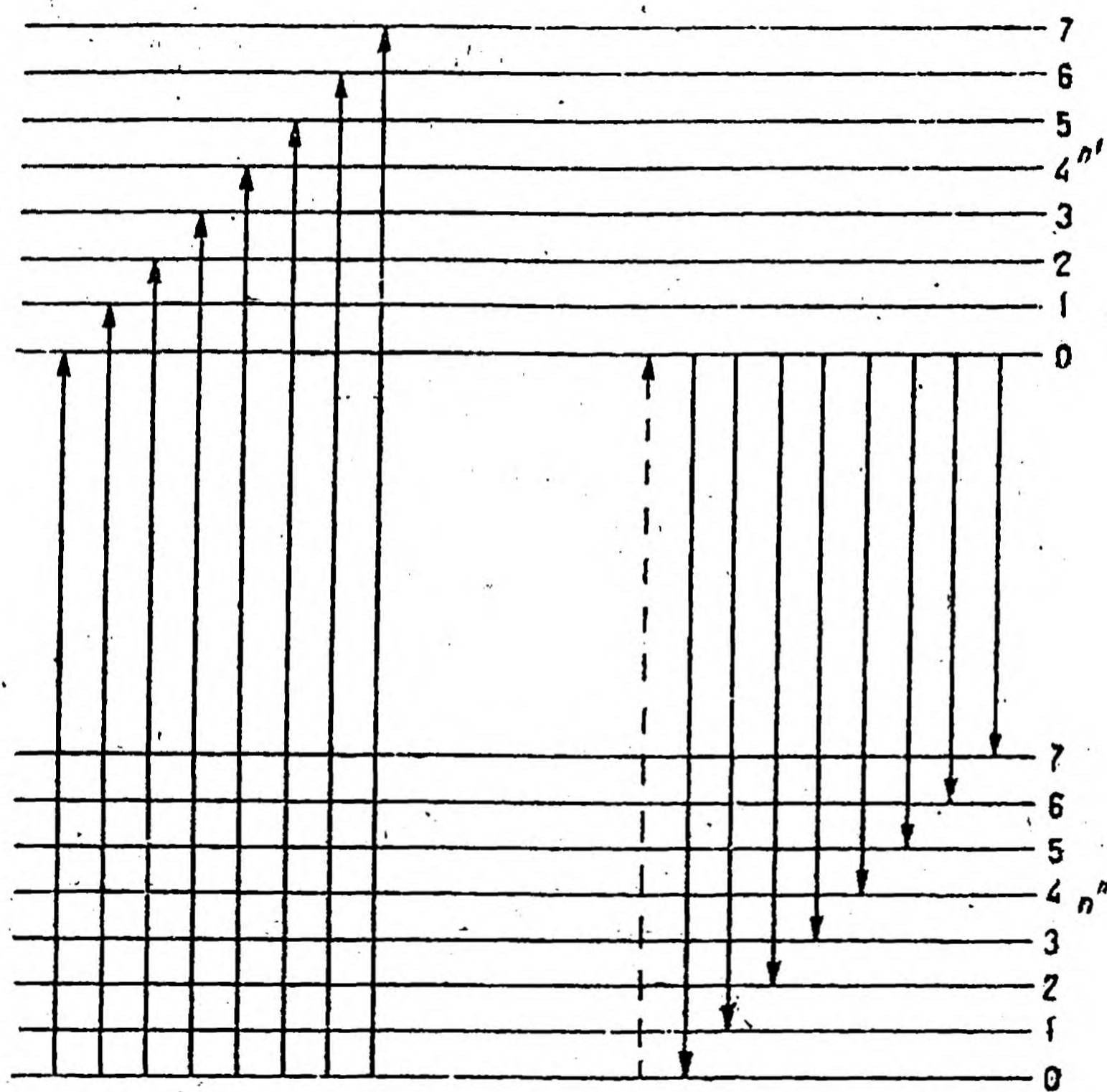


Рис. 5.

квантовых чисел, между тем как полосы с малыми числами вообще не появляются; здесь счет квантовых чисел часто оставляет сомнения. Иногда в таких случаях помогает одновременное рассмотрение спектров испускания и поглощения, ибо у первых наибольшей интенсивностью обладает последовательность полос $n' = 0$ (горизонтальный ряд), а у последних — последовательность полос $n'' = 0$ (вертикальный ряд).

Для того чтобы объяснить этот факт, рассмотрим диаграмму энергии колебаний ядер (рис. 5).

Стрелки, указывающие вверх, означают на такой диаграмме всегда линии абсорбции; стрелки, указывающие вниз — линии испускания. Обыкновенно большинство моле-

кул находится в самом низком, невозбужденном состоянии $n'' = 0$. Если однако поглощение света доставляет энергию, то молекулы, смотря по поглощенной длине волны, поднимаются на различные ступени возбужденного состояния. Таким образом получается последовательность полос $n'' = 0$, $\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2)$. Другие последовательности полос при этом совершенно ступенчатые. Иначе дело обстоит при испускании. Здесь молекула в результате предварительного подведения энергии — например, путем поглощения света — уже поднята в определенное состояние возбуждения электронной системы, причем предпочтение имеет состояние $n' = 0$; при испускании полос молекула из состояния возбуждения переходит в отдельные конечные состояния. Таким образом здесь получается последовательность полос $n' = 0$ (1, 2...), $\nu = \nu_0 - (a'n'' - b'n''^2)$. Этот факт есть не что иное как известное правило Стокса в несколько необычной, более общей формулировке: полосы абсорбции лежат преимущественно со стороны коротких волн от нулевого места $n', n'' = 0$; полосы испускания (полосы флуоресценции) преимущественно со стороны длинных волн от нулевого места.

Область длин волн, в которой лежит система полос, определяется главным образом изменением электронной энергии, доля которой из трех слагаемых энергии молекулы самая большая. Если, например, электронная энергия молекулы вообще не изменяется, то вся система полос естественно перемещается в инфракрасную часть, так как энергия колебаний и вращений ядер имеет относительно малую величину. Мы имеем дело тогда с так называемыми ротационными и ротационно-вибрационными полосами, которые наблюдаются в целом ряде случаев (галлоидо-водородные соединения, CO, CO₂ и большинство органических соединений). Вследствие трудности наблюдения здесь речь может идти только о спектрах абсорбции.¹ Они

¹ Предпосылкой для появления абсорбции является наличие электрического момента, который либо уже существует в молекуле, либо

характеризуются рядом почти равно отстоящих полос, которые подчиняются простой формуле

$$\nu = a(n' - n'') - b(n'^2 - n''^2) \quad (14)$$

В последнее время Раману¹ изящным косвенным методом удалось переместить исследование этого весьма неудобно расположенного инфракрасного спектра в область коротких волн, которая прежде всего легче доступна фотографически. Раман заставлял рассеиваться свет от интенсивного монохроматического источника (ртутная лампа) в исследуемой жидкости или в газе. Рассеянный свет при этом, конечно, обнаруживает те же самые ртутные линии, что и падающий свет. Но, кроме того, происходит еще и квантовая абсорбция энергии: рассеивающие молекулы для увеличения своей энергии колебания заимствуют у света как раз столько квантовой энергии, сколько соответствует этим колебаниям. Вследствие этого рядом с рассеянной линией со стороны более длинных волн выступает еще вторая линия, расстояние которой по шкале частот как раз соответствует исследуемому колебанию ядер. При известных обстоятельствах, однако значительно реже, рассеивающая молекула может также сообщить рассеянному свету добавочный запас энергии за счет своей собственной энергии. В результате такого рассеяния появляется линия с более короткой длиной волны. Мы получаем таким образом, при благоприятных условиях опыта, вправо и влево от исходной линии весь инфракрасный спектр, рассеивающей молекулы. Этот метод пока еще находится в стадии разработки, сейчас еще имеются сравнительно немногочисленные результаты (стр. 667); однако он обещает стать

возникает вследствие асимметрии колебаний. Симметричные молекулы как N₂, O₂, I₂ не обнаруживают никакой абсорбции в инфракрасной части спектра.

¹ А также независимо от него Г. С. Ландсбергу и Л. И. Мандельштаму. См. С. V. Raman. Ind. Journ. Phys. 2, III, 1; 2 IV, 399, 1928. G. Landsberg und L. Mandelstam. Z. Physik. 50, 789, 1928. См. также P. Pringsheim. Naturwiss. 16, 597, 1918; Г. Ландсберг. Усп. физич. наук. 9, 35, 1929. Явление это было предсказано А. Смекалем А. Smekal. Naturwiss. 16, 612, 1928.

весьма плодотворным, несмотря на то, что вследствие слабости рассеянного света здесь неизбежны длительные экспозиции.

Мы рассмотрим теперь линии отдельной полосы, которым должны отвечать различные состояния вращения молекул. Простейший случай мы имеем, когда ни электронная энергия ни энергия колебаний не изменяется. В этом случае мы имеем дело с так называемым ротационным спектром, который вследствие незначительности энергии вращения всегда лежит в далекой инфракрасной части. Для установления закона распределения линий в этом спектре, мы выберем опять формулу (2) новой квантовой теории, которая, если к ней присоединить принцип отбора (12) $m'' = m' - 1$ (обе остальных возможности перехода $m'' = m' + 1$ и $m'' = m'$ по легко понятной причине в данном случае отпадают), дает сериальную формулу

$$\nu = 2Bm \quad (15)$$

Таким образом в этом особенно простом случае спектр состоит из равноотстоящих линий,¹ которые начинаются в начале спектра и следуют друг за другом на расстоянии $2B$. Такие простые спектры действительно найдены у водяного пара, аммиака и в особенности хорошо измерены Черни² у хлористого водорода. Линии в этом спектре таковы:

$m =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$1 =$	(480 μ	240 μ	160 μ	120 μ)	96,0 μ	80,45 μ	68,95 μ	60,40 μ	53,83 μ
				10	11				
				48,49 μ	44,15 μ				

(первые четыре линии были только вычислены).

Я упомянул эти измерения потому, что они дали прямое доказательство правильности новой квантовой теории. Ибо по этой теории первая линия должна лежать у $2B$, а следующие у $2Bm$, между тем как старая теория [уравнение (1а)] фиксировала первую линию у B , а следующие у $B(2m + 1)$. В случае водяного пара, который дает пример

¹ На самом деле расстояния между линиями не в точности одинаковы, ибо по уравнению (9) $\nu = 2Bm(1 - 2u^2m^2)$.

² М. С з е р н у. Z. Physik. 34, 227, 1925.

другой хорошо исследованной в инфракрасной части спектра молекулы, мы имеем дело с несимметричной молекулой ($I_1 \neq I_2 \neq I_3$), и потому мы обнаруживаем здесь в ротационном спектре три серии, а именно:

$$\nu_1 = 24,5m, \quad \nu_2 = 16,8 \left(p + \frac{1}{2} \right), \quad \nu_3 = 55,5 \left(r + \frac{1}{2} \right).$$

Две из них мы можем непосредственно отождествить с нашим уравнением энергии для многоатомной молекулы [уравнение (3)]:

$$\nu_1 = 24,5m = \frac{h^2}{4\pi^2 I_1} m^2 \quad (p = \text{const}, m \rightarrow m - 1)$$

$$\nu_2 = 16,8 \left(p + \frac{1}{2} \right) = \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \right) \quad (m = \text{const}, p \rightarrow p - 1)$$

для третьей серии мы должны принять во внимание третий момент инерции, с каковой целью мы полагаем:

$$\nu_3 = 55,5 \left(r + \frac{1}{2} \right) = \frac{h^2}{4\pi^2 I_3} \left(r + \frac{1}{2} \right)$$

$$(p = \text{const}, m = \text{const}, r \rightarrow r - 1).$$

Отсюда вычисляются три момента инерции:

$$I_3 = 0,98 \cdot 10^{-40}, \quad I_2 = 1,35 \cdot 10^{-40}, \quad I_1 = 2,33 \cdot 10^{-40},$$

которые хорошо удовлетворяют условию справедливому для молекулы воды $I_1 = I_2 + I_3$. Аналогичные измерения имеются также в случае аммиака.¹ Следует еще подчеркнуть, что и ротационно-вибрационный спектр, который из расстояния линий полос должен давать и на самом деле дает те же величины для постоянных, так как он содержит те же самые серии.

Найдено например:

С п е к т р	HCl	H ₂ O			NH ₃
Ротационный	$2B = 20,8$	24,5	16,8	55,5	19,96
Ротац.-вибрационный . .	$2B = 21,9$	24,2	17,9	56,9	19,9

¹ R. M. Bader. Nature. 121, 942, 1928; R. Robertson, I. Fox-E. S. Hiscoks. Proc. Roy. Soc. 120, 148, 1928.

В других спектрах, в которых изменяется также электронная энергия и энергия колебаний, в нормально построенной полосе, согласно принципу отбора (12), мы должны ожидать три серии вместо одной. Их называют ветвями и обозначают буквами: *R*-, *P*- и *Q*- *R*-ветвь, которая идет в сторону коротких длин волн (большие частоты), — она называется также положительной ветвью, — отвечает квантовому переходу $m'' = m' - 1$; *P*-ветвь (называемая также отрицательной ветвью) отвечает переходу $m'' = m' + 1$; она простирается в сторону длинных волн; наконец, *Q*- ветвь (нулевая ветвь), для которой квантовое число не изменяется, $m'' = m'$. Для того чтобы понять, каким образом „переход“ $m'' = m'$ может дать начало серии, следует принять во внимание, что при одновременном изменении электронной энергии [согласно уравнению (10) также и при изменении энергии колебаний] всегда изменяется также момент инерции, ибо связывающая молекулы электронная система преобразовывается, в результате чего, конечно, получается новое положение равновесия ядер. Поэтому в этих случаях в отличие от чисто ротационного спектра B'' всегда будет отличаться от B' . Мы должны поэтому ожидать для трех серий следующие сериальные формулы (ν_0 означает здесь результат изменения двух других видов энергии, которые внутри полосы сохраняются неизменными):

$$\left. \begin{aligned} R\text{-ветвь } m'' \rightarrow m' + 1, \quad \nu &= \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'') m^2 \\ Q\text{- } „ \quad m'' \rightarrow m', \quad \nu &= \nu_0 + (B' - B'')m + (B' - B'') m^2 \\ P\text{- } „ \quad m'' \rightarrow m' - 1, \quad \nu &= \nu_0 + (B' + B'')(m + 1) + (B' - B'')(m + 1)^2 \end{aligned} \right\} (16)$$

Мы видим таким образом, что сериальные формулы в первом приближении представляют собой уравнения парабол вида $\nu = A + 2Bm + Cm^2$, которые для значения $m = -\frac{B}{C}$ образуют места поворота, т. е. канты. На рис. 6 изображена подобная нормальная полоса в функции „текущего числа“ m . Из этого рисунка видно, как отдельные линии серии размещаются в промежутках между линиями другой серии. Смотря по тому, имеет ли величина $C = B' - B''$

положительный или отрицательный знак, момент инерции в начальном состоянии будет меньше ($B' > B''$) или больше ($B' < B''$) нежели в конечном состоянии; в первом случае место поворота будет на P -ветви, во втором случае — на R -ветви. Для $B' > B''$ мы получим поэтому фиолетовое оттенение, для $B' < B''$ — красное оттенение полос.

Следует упомянуть еще эмпирическое правило:¹ оттенение и величина колебаний ядер идут друг

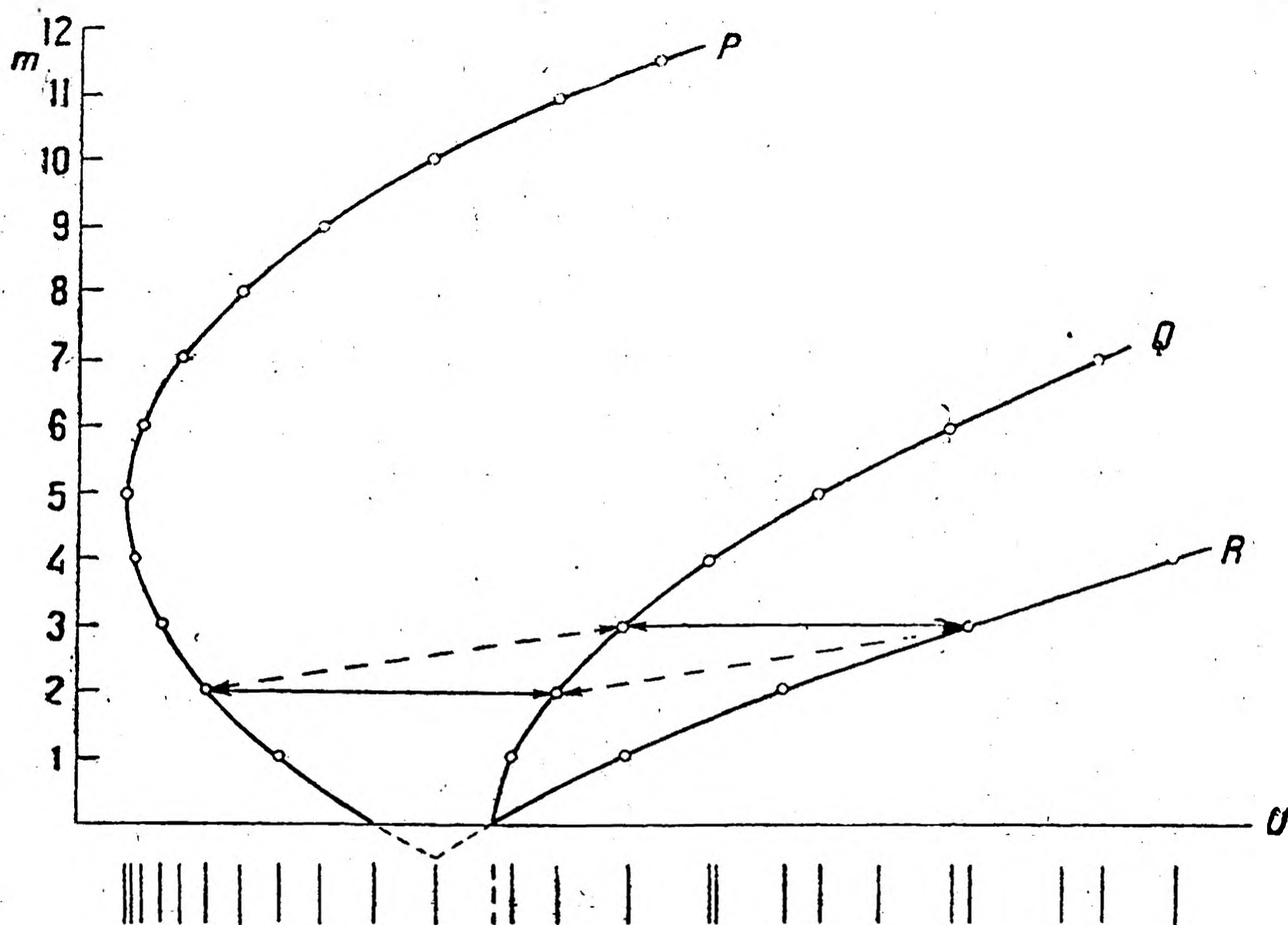


Рис. 6.

другу параллельно: если B' больше нежели B'' , то почти без исключения также и $a' > a''$ и наоборот. Это значит, что большему колебанию ядер соответствует меньший момент инерции, — правило, которое при расшифровании полос часто оказывает существенные услуги.

Мы теперь не будем придерживаться какой-либо определенной сериальной формулы, но просто обозначим оба ротационных терма через $F'(m)$ и $F''(m)$, для того чтобы из совершенно общего условия

$$\left. \begin{aligned} P(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m+1) \\ Q(m) &= \nu_0 + F''(m) - F'''(m) \\ R(m) &= \nu_0 + F'(m) - F'''(m+1) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

¹ R. Mecke. Z. Physik. 32, 823, 1925.

получить два важных соотношения, — так называемые комбинационные соотношения. А именно, совершенно точно имеют место соотношения:

$$\left. \begin{aligned} Q(m) - P(m) &= R(m+1) - Q(m+1) \\ &= F''(m+1) - F''(m) \quad \sim 2B''(m+1) \end{aligned} \right\} (18a)$$

$$\left. \begin{aligned} Q(m+1) - P(m) &= R(m+1) - Q(m) \\ &= F'(m+1) - F'(m) \quad \sim 2B'(m+1) \end{aligned} \right\} (18b)$$

Эти соотношения важны потому, что они позволяют из ветвей, которые ведь одновременно содержат оба терма, изолировать друг от друга начальный и конечный терм вращения. Действительно, первое уравнение содержит только разность двух следующих друг за другом состояний вращения конечного терма, второе равенство — то же самое для начального терма. Путем простого сложения всех образованных таким образом разностей можно таким образом вычислить сами ротационные термы. На нашем графическом изображении полосы можно, следовательно, всегда соединить в параллелограмм четыре прямые, из которых две горизонтальные представляют расстояние двух следующих друг за другом ротационных термов конечного состояния, а прямые справа и слева — то же самое для начальных состояний. Комбинационные соотношения указывают также место, где серии начинаются и откуда надо начинать счет. Правда, при благоприятных условиях это нулевое место ($m=0$) в спектре можно узнать уже по внешнему виду спектра, ибо на этом месте внезапно отсутствует линия. На рис. 2, где отсутствуют Q -ветви, этот пробел виден совершенно ясно; видно также, как интенсивности линий вправо и влево от нулевых линий возрастают до максимума и затем снова убывают. Но во многих случаях нулевые места вследствие слишком сильного скопления линий не могут быть найдены, и тогда отысканию их помогают комбинационные соотношения (18).

Далее комбинационные соотношения представляют собою весьма точный и достоверный критерий правильности распределения полос в кантовую схему, ибо все полосы, которые имеют одно и то же конечное состояние колебания

ядер, n'' или одно и то же начальное состояние n' , т. е. полосы одних и тех же продольных или поперечных серий, должны давать в точности совпадающие комбинационные соотношения (18a и 18b). Во многих случаях Q -ветвь отсутствует; тогда приходится для изолирования термов и установления правильного распределения полос ограничиваться несколько более простыми соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} R(m) - P(m) &= F''(m+1) - F''(m-1) \sim 4B\left(m + \frac{1}{2}\right) \\ R(m+1) - P(m-1) &= F'(m+1) - F'(m-1) \sim 4B\left(m + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \right\} (19)$$

Из этих соотношений можно вычислить постоянную и отсюда более всего интересующий нас момент инерции молекулы.¹

До сих пор мы рассматривали тот простой случай, когда в каждой полосе имеется только одна P -, одна Q -и одна R -ветвь. Обычно однако полосы обладают не такой простой структурой (она имеется, напр., у CuH , CO и т. д.), но обнаруживают существование нескольких серий часто весьма сложного строения, так называемой тонкой структуры.² В таком случае простое условие типа (17) уже неприменимо; в Q -ветвях появляются характерные „перекрестные комбинации“, которые подчиняются уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} P_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_1''(m+1) \\ P_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_2''(m+1) \\ Q_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_2''(m) \\ Q_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_1''(m) \\ R_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_1''(m-1) \\ R_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_2''(m-1) \end{aligned} \right\} (20)$$

Таким образом, для того чтобы получить комбинационные соотношения типа уравнения (18), нужно, напр., комби-

¹ Старая теория квантов дала бы величину $2B''\left(m + \frac{1}{2}\right)$ или соответственно $2B'\left(m + \frac{1}{2}\right)$.

² Выпадение нулевой линии следует из общих правил для интенсивности, в обсуждение которых мы однако здесь не можем входить.

нирывать R_1 с Q_2 и P_2 с Q_1 . Я приведу только одну из различных возможностей комбинаций:

$$Q_1(m + 1) - P_2(m) = R_1(m + 1) - Q_2(m) + F_1'(m + 1) - F_2'(m).$$

Таким образом, в этом случае строгое разделение термов уже невозможно. Приходится еще принимать во внимание комбинации, выражаемые уравнением (19).

Как показали полученные до сих пор результаты, подобные тонкие структуры можно подвести под один из следующих трех основных типов¹.

В первом типе (в качестве примера назову известный спектр циана) каждая линия обладает двумя компонентами, расщепление которых возрастает пропорционально текущему числу (рис. 7). Мы назовем полосы этого типа, следуя Гер-

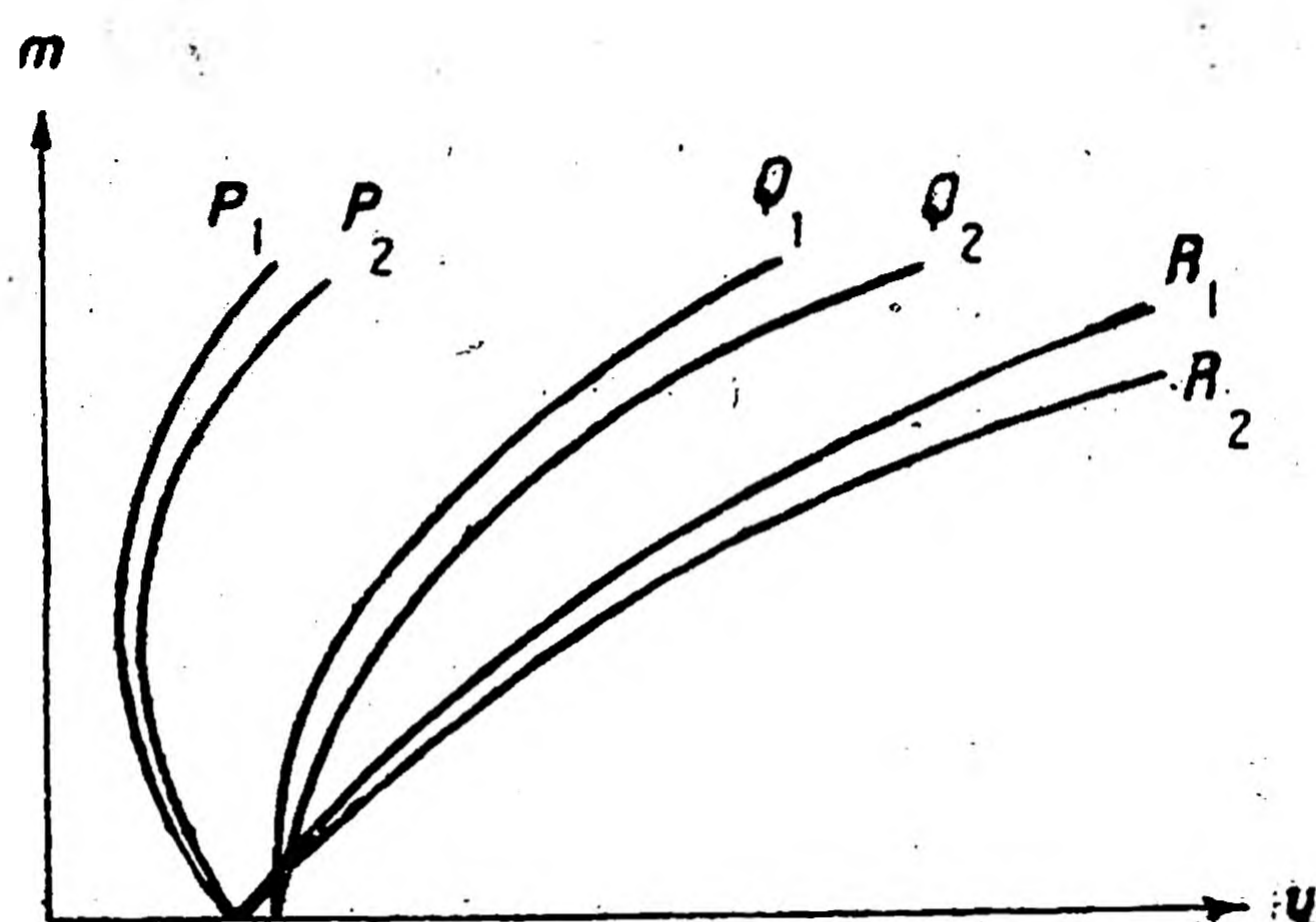


Рис. 7.

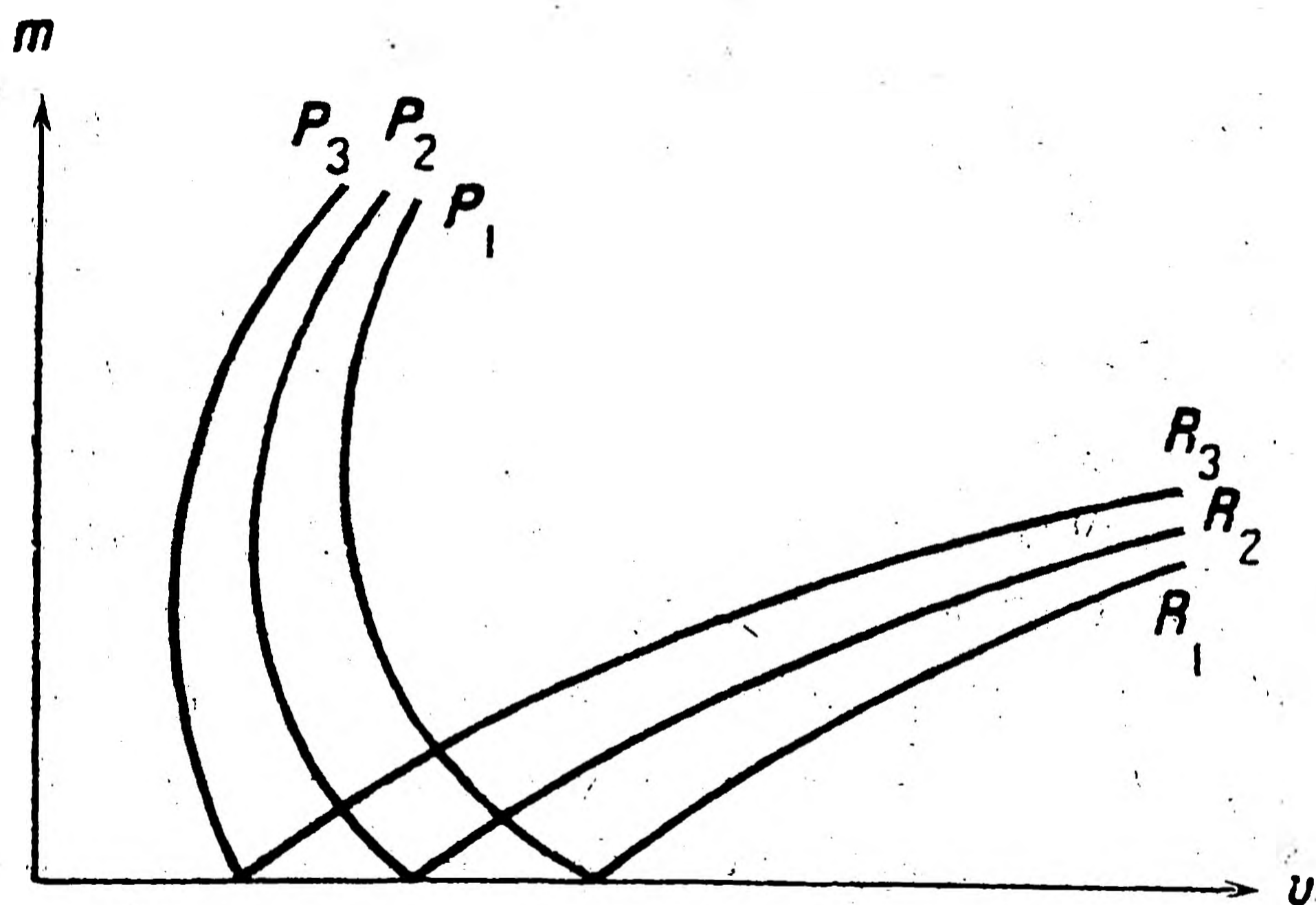


Рис. 8.

ли и Геру, полосами с простыми сериями или сингулетными полосами; почему мы даем такое название, об этом мы скажем позднее. У второй группы полос мы имеем как

¹ R. Меске. Z. Physik. 28, 261, 1924 R. Mulliken. Phys. Rev. 28, 1202, 1926¹

раз обратную картину (рис. 8). Здесь расщепление вблизи нулевой линии имеет наибольшую величину и непрерывно убывает с возрастанием текущего числа. Это так называемые дублетные полосы (пример: полосы-ОН и СН). Но здесь еще возможна комбинация типа I с типом II путем присоединения трех дальнейших дублетных серий, так что получается в высшей степени сложно построенная полоса, состоящая в общем из 12 отдельных серий с подразделением на 3×4 серии с указанным на рис. 7 расположением (пример: полосы-СН). Часто расщепление вблизи нулевых линий может быть настолько большим, что сближение соответствующих

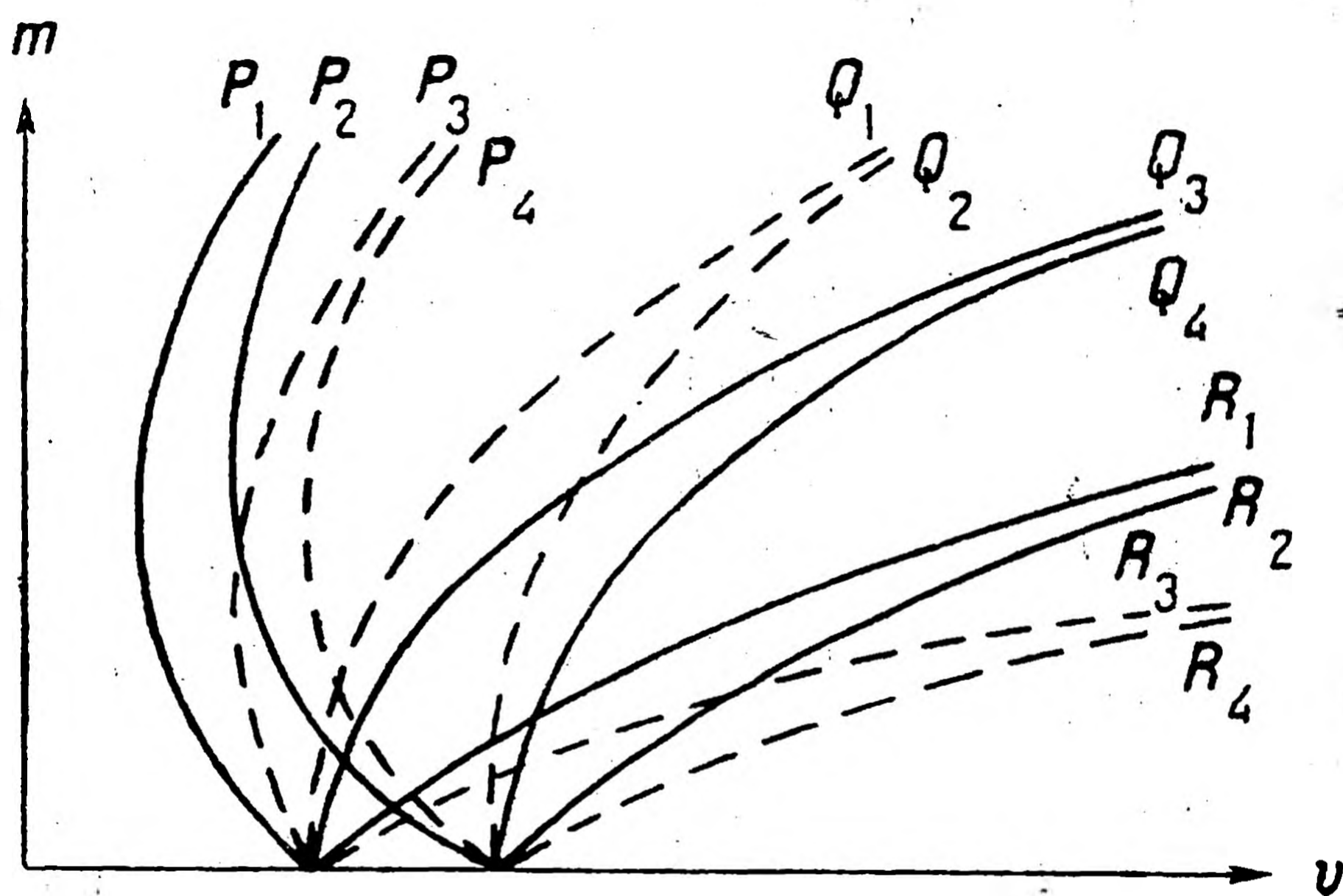


Рис. 9.

щих P -, Q - и R - при больших m наблюдать уже нельзя, и потому этот случай можно смешать с двойной полосой типа I. Однако путем точного исследования можно немедленно установить истинную природу подобных полос (пример: полосы HgH, NO). В некоторых случаях дублетных полос (NO, VO) мы находим вместо ожидаемых 2×6 ветвей только 8 (2×4); это обуславливается особой формой энергии вращения, при которой P - ветвь совпадает с Q - ветвью, а другая Q - ветвь с P - ветвью; эти ветви имеют в таком случае удвоенную интенсивность. Третий тип, триплетные серии (рис. 9), на котором однако не изображены Q - ветви, обнаруживает строение, сходное с типом II, с той только разницей, что здесь три серии исходят из различных точек и постепенно между собой сближаются (пример: полосы- N_2 , C_2 и NH). И здесь также три серии

в свою очередь могут обладать тонкой структурой, так что, напр., у положительных полос азота две *P*- или *Q*-серии, а именно средняя и идущая в фиолетовую сторону еще расщепляются на тесные дублеты с видимо постоянным расстоянием; то же имеется и у серий углеродных полос. Эти тонкие расщепления так же как и расщепления синглетных полос, вызываются, как оказалось, влиянием вращения на электронную энергию. Они не имеют в атомных спектрах прямых аналогов, в противоположность большим расщеплениям типа II и III, которые представляют собой обычные расщепления электронной энергии в полной аналогии с мультиплетами атомных спектров с той только разницей, что у атомных спектров уже известны еще кватерты и квинтеты, которые пока еще мы не знаем у полосатых спектров. Сближение отдельных ветвей опять-таки вызывается влиянием вращения на электронную энергию, т. е. причинами вторичного характера.

У молекул, которые содержат два одинаковых атома, т. е. у молекул типа Me_2 , обнаруживается в полосах своеобразное, характерное только для таких молекул, явление. Это явление состоит в том, что линии в ветвях обладают чередующейся интенсивностью, т. е. за сильной линией следует слабая, потом опять сильная и т. д. У некоторых молекул, как, например, He_2 , O_2 , даже отсутствует каждая вторая линия. Явление получило в последнее время объяснение на основании новой квантовой теории; оно сводится к свойствам симметрии молекулы, и для подобных молекул весьма характерно, что они безупречно удовлетворяют критерию двуатомной симметричной молекулы. Это явление пока наблюдается у H_2 , He_2 , C_2 , N_2 , N_2^+ (см. рис. 2), O_2 и O_2^+ .

3. ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА.

В этой статье, задача которой — сообщить результаты исследования полосатых спектров, наиболее интересные для химии, конечно, нет надобности подробно рассматривать все до сих пор изученные полосатые спектры. Для того чтобы дать возможность наилучшим образом обзреть

полученные результаты, мы ограничимся приведением числового материала (табл. 1—5). Ход анализа полосатых спектров коротко очерчен уже в предшествующем параграфе. Он состоит из следующих стадий: 1) распределение полос в кантовую схему и установление формулы полосы; 2) установление структуры полос (сингулет, дублет, триплет) с тем, чтобы отсюда делать заключение об электронной структуре молекулы, — в следующем параграфе мы на этом остановимся подробнее; 3) установление комбинационных соотношений с тем, чтобы изолировать ротационные термы и получить достоверный критерий правильности установления серий. Из полученного числового материала можно тотчас вычислить частоты колебаний ядер и моменты инерции в начальном и конечном состоянии, а отсюда в свою очередь — если известен носитель спектра — вычислить расстояние ядер. Но как раз вопрос о носителе полосатого спектра был в течение долгого времени предметом оживленной дискуссии, ибо спектроскопия полос познакомила нас с соединениями, которые химикам до сих пор были неизвестны и к которым относились весьма скептически до тех пор, пока не были найдены точные критерии для установления носителей. Теперь, когда в нашем распоряжении имеется уже большой достоверно установленный числовой материал, мы можем легко распознать носителя спектра. Мы пользуемся для этого величиною колебания ядер, величиною момента инерции, характером тонкой структуры и, наконец, в тех случаях, когда существуют изотопы, — также и эффектом изотопии, который мы рассмотрим далее в отдельном параграфе. Кроме того, мы, само собой разумеется, должны еще принять во внимание условия возбуждения спектров.

При обсуждении вопроса о носителе полос прежде всего следует принять во внимание две точки зрения. Во-первых, большая чувствительность спектрального анализа позволяет спектроскописту с достоверностью обнаружить такие количества, которые чисто физическим методам уже недоступны, так что даже нестойкие быстро распадающиеся молекулы не ускользают от спектрального анализа. Во-вторых, спектро-

скопист при своих исследованиях редко встречается с нормальными атомами и молекулами, которыми распоряжается химик как конечными продуктами своих реакций. Напротив, спектроскопист имеет дело почти исключительно с такими молекулами, которые предварительно путем подведения электрической, тепловой или световой энергии приведены в возбужденное состояние, в котором они обнаруживают совершенно другие возможности реакций, нежели в нормальном основном состоянии. Эта новая химия возбужденных молекул и атомов возникла только на основе спектрального анализа. Так, например, гелий, такой, каким его знают химики, не способен к реакциям, так как оба его электрона соединяются в особенно устойчивое образование — оболочку благородного газа — и потому вовне не могут действовать химически. Однако в гейслеровой трубке эти устойчивые конфигурации электронов разрушаются, и мы имеем тогда оболочку, состоящую из двух электронов с весьма большой способностью к реакции; атом с такой возбужденной электронной оболочкой при столкновении с другим таким же возбужденным атомом может вступить с ним в соединение. И в самом деле мы знаем — правда лишь спектроскопически — молекулу гелия He_2 .

Для удобства обозрения сопоставленного в приведенных таблицах числового материала, спектры расположены по следующим типам соединений: 1) гидридные соединения, формы MeH ; 2) окислы и нитриды MeO , MeN ; 3) молекулы элементов Me_2 ; 4) галоидные соединения MeX ; 5) многоатомные молекулы. Первый столбец дает соединения, которые возбуждают спектр, второй — оттенение полос R и V , третий — истолкование электронного перехода, которое мы будем рассматривать в следующем параграфе; остальные пять столбцов — постоянные формулы полосы: ¹ $\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$, далее идут моменты инерции и расстояния ядер в начальном и конечном состоянии и, наконец, обозначение спектра. Если сравнить внутри

¹ Из практических соображений здесь взяты старые целые значения n . Перечисление на полуцелые значения весьма просто.

упомянутых групп соединений прежде всего моменты инерции различных молекул, или, еще лучше, вычисляемые на основании моментов инерции расстояния ядер, то можно отчетливо видеть, как в них отражается строение атомов. Особенно характерна у гидридов зависимость расстояния ядер от атомного номера соответствующего элемента (рис. 10). Видно, как после прохождения в периодической системе благородного газа на кривой всякий раз появляется скачок, который обусловлен тем, что именно здесь атомный электрон начинает заполнять новую оболочку. Внутри периода, с возрастанием атомного номера расстояние ядер непрерывно убы-

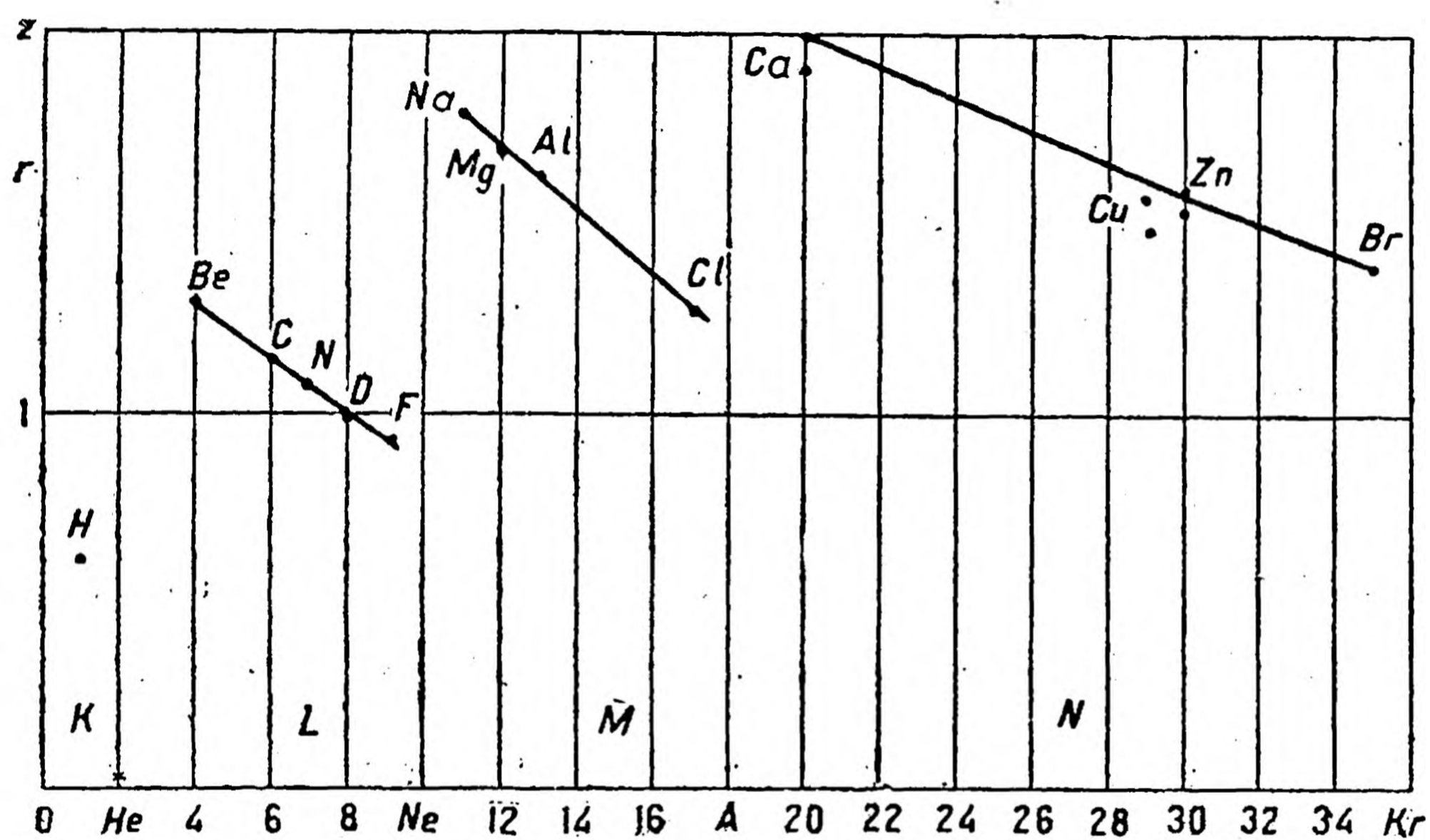


Рис. 10.

вает, так как усиливающееся с возрастанием заряда ядра притяжение вызывает сжатие электронной оболочки. Существование боровских замкнутых слоев электронов иллюстрируется этими данными нагляднее, чем каким бы то ни было другими. Аналогичную картину мы наблюдаем и у других типов соединений, у окислов и нитридов величины расстояний ядер в периоде Li—Ne лежат все между $1,0$ и $1,3 \cdot 10^{-8}$ см, в следующем периоде (Na—Ar) вблизи от $1,6 \cdot 10^{-8}$ см, соответствующие значения дают и группы 3 и 4, где однако наблюдения весьма немногочисленны. Путем таких сравнений можно хорошо оценить моменты инерции еще не исследованных соединений.

Совершенно аналогичен ход данных для колебания ядер, величина которых согласно уравнению (7), определяется массой молекул и расстоянием ядер. Легкие гидриды имеют все сплошь весьма большие частоты колебаний ядер,

ТАБЛИЦА 1. Гидриды.

	Терм	γ_0	a'	b'	a''	b''	J'	J''	ρ'	ρ''	Примечания
BeH	2P_i — 2S	20 032	2050	—	—	—	2,68	2,72	1,54	1,35	C + H λ 4300; C + H λ 3900 Полосы NH ₃ Полосы водяного пара.
	2S — 2S	39 059	1460,5	14,5	2182,0	41,0	3,85	2,50	1,60	1,29	
	2D — 2P	23 163,3	2851	—	2797 и 2815	—	1,90	1,95	1,11	1,13	
	2S — 2P	25 715	—	—	—	—	2,21	1,95	1,20	1,13	
NH	3P_i — 3S	29 750	—	—	—	—	—	1,71	—	1,05	Полосы водяного пара.
	2S — 2P	32 422,7	3085,4	97,4	—	3569,8	1,633	1,498	1,02	0,97	
NaH	?	21 543	—	—	—	—	3,20	4,06	1,42	1,60	Многолинейн. спектр.
	2P_i — 2S	19 280	1603,5	34,75	1493,5	31,2	—	4,65	—	1,71	
	1P — 1S	23 477,0	1082	—	—	1625	4,58	4,38	1,69	1,66	
CaH	2S — 2S	28 353,4	—	—	—	—	5,733	6,546	1,886	2,009	
	2P_i — 2S	14 392,3	—	—	—	—	6,78	6,55	2,03	2,01	
	2S — 2S	14 472,2	—	—	—	—	6,18	6,55	1,94	—	
	2S — 2S	15 753,8	—	—	—	—	6,30	—	1,96	—	
	2P_i — 2S	23 263,6	—	—	1552	—	3,80	4,23	1,53	1,61	
ZnH	2S — 2S	23 594,0	—	—	—	—	3,708	4,234	1,505	1,608	
	2P_i — 2S	22 277,6	—	—	1374	—	4,647	5,201	1,679	1,776	
	2P_i — 2S	23 279,0	—	—	—	—	4,594	5,201	1,669	1,776	
CdH	$^2P_{1/2}$ — 2S	24 933,9	—	—	—	—	4,24	5,14	1,597	1,763	
	$^2P_{3/2}$ — 2S	28 617,1	1938,1	43,8	1308	104	4,18	5,14	1,589	1,763	
	2S — 2S	33 876,5	—	—	1308	104	6,77	5,14	2,02	1,763	
CuH	1S — 1S	23 311,1	1658,8	44,71	1903,5	37,18	4,10	3,54	1,59	1,47	
	1S — 1S	29 900	1489	—	1693	—	4,57	4,37	1,67	1,63	
	1S — 1S	27 342,1	1631	80	2249,4	34,0	4,74	4,00	1,70	1,56	
	? — 1S	38 230	(1600)	—	2249,4	34,0	4,85	4,00	1,74	1,56	
HF	1S	0	3962	—	то же	—	1,35	то же	0,924	то же	Инфракрасн. абс.
	1S	0	2940,8	53,6	"	—	2,645	"	1,279	"	
	1S	0	2559	—	"	—	3,303	"	1,418	"	

ТАБЛИЦА 2. Окислы и нитриды.

	Терм.	ν_0	α'	δ'	α''	δ''	J'	J''	ν'	ν''	Примечания
BeO	$^1S - ^1S$	21 230,6	1354	8,9	1465	12,7	17,65	16,85	1,37	1,33	Во α -группа В II
		23 960,4	1258,1	10,6	1885,4	11,71	19,62	15,68	1,85	1,21	
BO	$^2S - ^2S$	28 884,2	1280,8	10,07	1885,4	11,71	—	15,68	—	1,21	Комбинационные полосы
		43 167,4	1280,8	10,07	1259,1	10,6	—	19,62	—	1,35	
CO	$^2S - ^2Pi$	19 338,2	1280,8	10,07	2149,7	12,70	—	—	—	—	4. Положит. группа
		19 207,0	1724,8	14,47	1724,8	14,47	—	—	—	—	
C ⁺ O	$^2P - ^2S$	48 530	1499,3	17,24	1499,3	17,24	14,2	18,2	1,12	1,27	Инфракрасные полосы CO
		64 737	2214	76	То же	То же	14,9	То же	1,15	То же	
CN	$^2P - ^2S$	35 390	2158	9,7	2198,6	15,00	17,7	14,05	1,25	1,11	Комбинационные полосы
		22 156	2148	14,07	1550,5	14,07	16,2	17,7	17,7	1,20	
CS	$^2S - ^2P$	20 471,6	1697,8	24,33	1550,5	24,33	16,2	16,2	1,20	1,25	1. Отрицат. группа С
		20 346,1	1697,8	24,33	2055,6	20,25	14,1	14,6	14,6	1,15	
NO	$^2S - ^2S$	25 285	2143,9	20,25	2055,6	18,75	—	14,6	—	1,17	Красные полосы CN
		25 158	1728,5	13,5	1276,5	6,00	—	—	—	—	
NO	$^2Pi - ^2Pi$	45 637,3	1062,2	10,11	1276,5	6,00	—	16,55	1,07	1,16	β -полосы активн. азота
		25 799,8	2345,1	14,4	1891,97	14,45	14,45	14,06	16,55	1,42	
AlO	$^2S - ^2S$	14 430	1029,43	7,45	1891,97	14,45	24,80	16,55	1,42	1,16	Si 28
		14 374	866,1	4,0	971,0	7,2	46,02	43,38	1,67	1,62	
SiO	Сингулеты	38 796,3	844,5	5,8	1236,0	6,04	—	—	—	—	Si 28
		44 076	1016,8	17,7	1145,0	6,57	38,6	38,0	1,58	1,56	
PO	$^2P - ^2S$	40 384	1885,5	7,5	1228	7	—	—	—	—	Si 28
		40 609	623	6	1094,6	6,3	—	—	—	—	
SO	—	36 890	740	3,3	848	4	—	—	—	—	Si 28
		—	867	8,7	967	3,8	—	—	—	—	
CaO	Сингулеты	23 057	833,1	4,5	1008,5	4,5	56,76	51,87	1,69	1,62	Si 28
		16 561	852	9,5	1008	6	—	—	—	—	
ScO	Дублеты	16 521	742	10,2	891	6	—	—	—	—	Si 28
		19 350	758,9	5,05	836,7	5,05	—	—	—	—	
TiO	Сингулеты	17 424	516	3	648	3,9	—	—	—	—	Si 28
		16 520	510	2,7	664	1,5	—	—	—	—	
CrO	Сингулеты	15 500	410	3	530	7	—	—	—	—	Si 28
		17 906	730	1,9	813	2,4	—	—	—	—	
MnO	—	24 638	522	1,5	717	8,5	—	—	—	—	Si 28
		14 664	486	1,4	—	—	—	—	—	—	
SrO	Сингулеты	22 196	496	1,4	—	—	—	—	—	—	Si 28
		17 844	440	1,4	—	—	—	—	—	—	
PbO	$^3P - ^3S$	24 770	486	1,4	—	—	—	—	—	—	Si 28
		22 170	440	1,4	—	—	—	—	—	—	
PbO	$^3P - ^3S$	19 728	440	1,4	—	—	—	—	—	—	Si 28
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	

ТАБЛИЦА 3. Молекулы элементов.

Молекула	Терм.	ν_0	a'	b'	a''	b''	J'	J''	r'	r''	Примечания	
H ₂	2 ¹ P — 1 ¹ S	99986	2374	66,5	4264	144,4	0,92	0,467	1,06	0,75	Ультрафиолетовая абсорбция H ₂ λ 4630 λ 5780	
	2 ¹ P — 1 ¹ S	91562	1327	11,7								
He ₂	3 ¹ P — 2 ¹ S	21507,8	1688,5	86,0	1772,0	39,2	3,86	3,64	1,08	1,05		
	3 ¹ D — 2 ¹ P	17436,6	1760	—	1530	—	3,66	3,78	1,05	1,07		
C ₂	³ P _i — ³ P _i Триплет	25951	1773,4	19,3	1590	11,7	15,84	17,03	1,26	1,31	Полосы Деландра-Свана	
		19374			1629,9	—	—	—	—	—		—
		15540	1105	9,8	1714	—	—	—	—	—		—
		15623	1681,4	15,2	2345,1	14,4	—	—	—	—		—
		68956	—	—	—	—	—	—	—	—		—
N ₂	³ P _i — ³ P _i	44214	2018,7	26,05	1718,45	14,5	15,7	17,0	1,17	1,22	Триплетные полосы Абсорбция в у. ф. 4. Положит. группа	
		29663	1718,4	14,5	1474,4	13,98	—	—	—	—		—
		9529	2397,7	26,2	2187,1	16,1	18,4	14,5	14,5	1,08		1,12
		25546,6	1459,5	15,2								
N ₂ ⁺	² S — ² S	26142									1. Отрицат. группа Вегард	
O ₂	? — ³ S	49359,3	708	13	1565,4	11,37	84,2	19,20	1,609	1,20	У. ф. абсорбция Атмосферные полосы O	
		13122,9	1418,7	13,96			19,93	19,20	1,22	1,20		
		33308	885,2	13,7	1859,9	16,58	—	—	—	—		—
		38108	1180,3	17,8	1026,1	11,1	—	—	—	—		—
		16592,2	424,4	2,7	724,5	2,94	—	—	—	—		—
O ₂ ⁺	² P _i — ² P _i	82140	247,2	2,3	397,5	1,32	—	—	—	—	1. Отрицат. группа O	
		27307	163	1	250,4	0,53	—	—	—	—		
S ₂	—	17439	(690)	—	1071,5	9,9	—	29,0	—	1,35	Отрицат. красн. группа O	
		18976	201,3	5,4	555,0	2,6	—	—	—	—		
Se ₂	—	16463	152	1,9	826,1	1,2	—	—	—	(1,81)	Полосы флюоресценция и абсорбц.	
		15598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	(2,20)		
Te ₂	—	41900	70	—	90	—	—	—	—	(2,63)		
		14825,4	182,7	3,1	381,9	0,7	(995)	(576)	4,6	—	—	
F ₂	—	17439	(690)	—	1071,5	9,9	—	29,0	—	1,35	Полосы испускания	
		18976	201,3	5,4	555,0	2,6	—	—	—	—		
Cl ₂	—	16463	152	1,9	826,1	1,2	—	—	—	1,93	" абсорбции	
		15598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	(2,26)		
Br ₂	—	41900	70	—	90	—	—	—	—	2,66		
		14825,4	182,7	3,1	381,9	0,7	(995)	(576)	4,6	—	—	
JCl	—	17439	(690)	—	1071,5	9,9	—	29,0	—	1,35	Полосы испускания	
		18976	201,3	5,4	555,0	2,6	—	—	—	—		
Li ₂	—	16463	152	1,9	826,1	1,2	—	—	—	1,93	Полосы абсорбции	
		15598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	(2,26)		
Na ₂	—	41900	70	—	90	—	—	—	—	2,66		
		14825,4	182,7	3,1	381,9	0,7	(995)	(576)	4,6	—	—	
K ₂	—	17439	(690)	—	1071,5	9,9	—	29,0	—	1,35	Полосы абсорбции	
		18976	201,3	5,4	555,0	2,6	—	—	—	—		
NaK	—	16463	152	1,9	826,1	1,2	—	—	—	1,93	Полосы абсорбции	
		15598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	(2,26)		

ТАБЛИЦА 4. Галоиды.

		γ_0	a'	b'	a''	b''	Примечания
BeF	R	33 217,5	} 1156,1	8,4	1252,6	10,2	
	R	33 180					
MgF	V	27 825,5	713,1	3,80	684,1	3,70	
CaF	V	16 559	} 588,1	2,93	582,4	2,75	
	V	16 485					
SrF	V	15 356,3	} 504,6	2,22	} 497,7	1,85	
		15 076,6					
BaF	R	17 302,6	487,1	1,91	} 465,0	1,85	
	R	19 997,3	452,9	1,75			
CuF	R	20 270,0	641,0	4,15	617,8	3,78	Cu 63
		19 752,9	647,1	3,70	} 612,4	3,58	
		17 556,7	638,7	3,62			
CuCl	R	25 281,4	(371)	—	} 415,6	1,60	Cu 63 Cl 35
		23 071,2	401,6	1,05			
		22 961,7	393,4	1,87			
		20 626,0	397,5	1,68			
		20 479,7	398,5	1,5			
		18 997,7	408	2			
CuBr	R	23 452,4	294,3	1,25	} 313,6	0,90	Cu 63 Br 79
		23 029,3	282,7	1,18			
CuJ	R	20 489,3	294,4	0,94	} 264,3	0,76	Cu 63
		23 982,7	228,9	1,00			
		22 929,7	211,4	0,93			
		21 851,4	230,2	0,78			
		21 748,3	243,4	2,18			
		19 707,7	211,8	2,26			
SnCl	V	31 262,5	} 431,3	1,2	353,5	1,0	Cl 35
		33 622,6			351,4	1,2	
	R	26 579,1	297,5	4,1	349,5	1,1	Cl 35
		28 665,1	246,2	4,2	350,7	1,0	
AgJ	R	31 148	—	—	206,7	0,7	
AuCl	R	19 078,5	311,3	0,70	381,5	1,30	Cl 35

ТАБЛИЦА 5.

	Mg	Cu	Sr	Ba
F . . .	684	582	498	465
Cl . . .	402	360	301	289
Br . . .	350	281	215	192
J	316	241	171	—

а у окислов и нитридов мы встречаем средние величины которые в первом периоде располагаются между цифрой 1300 и 2000, во втором — между 1000 и 1200, в третьем — между 800 и 1000, и в более высоких периодах — всегда между 500 и 800. У молекул элементов величина частоты колебаний ядер весьма быстро убывает с возрастанием атомного веса; наименьшее значение наблюдается у иода (213) и щелочей, что связано с их большим атомным объемом. На основании этих результатов можно приблизительно оценивать частоты колебаний ядер, особенно у гомологичных соединений. А именно приближенно выполняется эмпирическая формула $a \sqrt{Z_1 Z_2} = \text{const}$ или также $a \sqrt{\mu} \sqrt{Z_1 Z_2} = \text{const}$ (Z_1 и Z_2 суть атомные номера соответствующих элементов). Галоидные соединения следуют этому правилу особенно хорошо. Для того, чтобы показать зависимость частот колебаний ядер от атомного номера я приведу еще в особой таблице, частоты щелочно-земельных соединений галоидов, которые дают наиболее полный материал для этого правила.

Весьма трудная глава спектроскопии полосатых спектров посвящена многоатомным молекулам, у которых возможности колебаний и вращения столь значительно увеличиваются, что спектр становится почти недоступным для расшифровки. В виду этого мы должны, к сожалению, констатировать, что до настоящего времени мы не можем еще ни один полосатый спектр многоатомной молекулы анализировать с той полнотой, к какой мы привыкли в случае двуатомных молекул. Мы можем только указать, что в этом направлении сделаны многообещающие первые шаги, особенно благодаря работам Анри и его сотрудников.

Рассмотрим в качестве первого примера простую молекулу углекислоты, которую на основании различных критериев¹ (инфракрасная абсорбция, удельная теплота, дисперсия, диэлектрическая постоянная) следует рассматривать как палочкообразную молекулу с углеродом посредине. Таким образом здесь возможны уже три различных вида

¹ См. сопоставление K. L. Wolf. Z. Phys. Chem. 131, 90, 1927.

колебаний ядер, а именно колебания углерода в направлении обоих атомов кислорода: a_1 , колебания атома углерода перпендикулярно к этому направлению: a_2 , и, наконец, симметричное колебание обоих атомов кислорода относительно друг друга: a_3 . Эти три колебания — величины их постоянных будут $a_1 = 2350$, $a_2 = 680$, $a_3 = 1330$ (для сравнения следует указать на колебания $\text{CO} = 2150$ и $\text{O}_2 = 1550$) — налагаются со своими значениями энергии $an - bn^2$. Вследствие этого наша первоначальная двухмерная кантовая схема (стр. 643) усложняется теперь в схему в 3×2 измерениях. Ожидаемый спектр таким образом должен быть в высокой степени сложным, и как раз эта на самом деле существующая сложность представляет собой достоверный критерий того, что мы имеем дело с многоатомной молекулой. Следует еще заметить, что в случае углекислоты колебание углерода $a_2 = 680$ обнаруживается также в ультрафиолетовых спектрах поглощения, между тем как оба остальные здесь уже не наблюдаются, однако точного анализа спектра еще не имеется.

В спектре многоатомных молекул значительно возрастает не только число полос, но также и число линий внутри полосы, — последнее потому, что здесь возможны вращения около нескольких осей. Для случая, когда имеются только два различных момента инерции, формула энергии вращения была уже приведена [ур-ие (3)]; на основании этой формулы все линии нашего простого спектра двуатомной молекулы теперь являются исходными пунктами новых серий *P*-, *Q*- и *R*-ветвей. Таким образом полоса обладает двойной структурой, что, конечно, сильно усложняет ее анализ. Нужно приветствовать, что подобный случай двойной структуры детально анализирован Анри и Шу у формальдегида

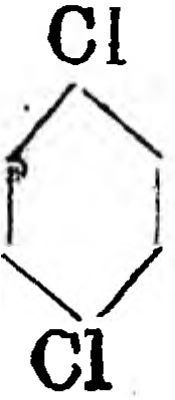
мальдегида $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, т. е. для относительно простой молекулы.

Из многоатомных молекул бензол и его бесконечное число производных обладают наиболее характерными и чаще всего подвергавшимися исследованию спектрами. Эти спектры

все лежат в области λ 3000 до λ 2300, при замещении — изменяются мало и, как правило, состоят из 6 — 8 резко выступающих групп, которые следуют друг за другом на расстоянии по шкале частот равном в круглых числах 930. Это одно из главных колебаний молекулы в возбужденном состоянии. На ряду с ним обнаруживается еще и второе, которое, повидимому, в большей степени зависит от замещений, нежели первое. Оно лежит у отдельных производных между 300 и 600. Существуют ли иные колебания, с достоверностью установить нельзя, однако это весьма вероятно. Равным образом, мы еще мало можем сказать о колебаниях основного состояния, ибо последние никогда не выступают достаточно отчетливо в спектрах абсорбции, а с ними преимущественно и приходится иметь дело. Приходится обращаться к весьма мало светосильным спектрам флуоресценции, так как в случае этих спектров конечные состояния фигурируют чаще всего (правило Стокса). При этом обнаруживается, что колебание, соответствующее колебанию 920 возбужденного состояния, обладает мало отличающейся от последнего величиной. Кроме того, в спектрах абсорбции обнаруживается еще колебание в 63 см^{-1} , которое у всех производных остается почти неизменным; о природе этого колебания пока еще ничего сказать нельзя. Интересно однако проследить детально за влиянием замещения в бензольном кольце на главное колебание 920. Когда какой-либо элемент или группа атомов входит в бензольное кольцо, то симметричное само по себе строение кольца приобретает асимметрию.

Вследствие этой асимметрии колебание 920, которое обусловлено внутренними колебаниями углеродных атомов, относительно друг друга, расщепляется на два основные колебания. У простых монодериватов F, Cl, Br, CH_3 и C_2H_5 влияние этой асимметрии еще незначительно (930 и 965), но оно становится уже больше у фенола, анизолы, анилинов, нитрилла и альдегида (OH , OCH_3 , NH_2 , CN и CONH_2); здесь наблюдаются колебания 950 и 790. У бидериватов [напр., Cl_2 , Br_2 , $(\text{CH}_3)_2$] асимметрия становится еще больше: здесь наступает увеличение частоты колебаний ядер 1100 и 960

В особенности интересны пара-положения, где оба замещающие атома расположены в бензольном кольце диамет-

трально противоположно . Вследствие такого располо-

жения в кольце возникает резко выраженная ось симметрии, которая оптически сказывается в значительной разнице колебаний в направлении этой оси и перпендикулярно к ней 1050 и 780. Подробные данные приведены в табл. 7, из которой видно также как в результате замещения спектр все более перемещается в сторону длинных волн. Так, нулевое место спектра (в то же время и наиболее интенсивная полоса) у бензола лежит у 38 625 и смещается до 34 040 у анилина. В табл. 6 я пользуюсь только сериальными формулами толуола, этил-бензола и хлор-бензола, так как эти формулы представляются мне наиболее достоверными.

ТАБЛИЦА 6.

Многоатомные молекулы.

Молекула	ν_0	a_i'	b'	a_i''	J''	r''
Вода H_2O . .	0	3750	0	то же	$0,98 \cdot 10^{-40}$	$H-H = 1,09 \cdot 10^{-8}$
		1850	—	”	1,35	$O-H = 0,87$
Углекислота CO_2	0	—	—	”	2,32	
		2350	—	”	50	$O-O = 1,95$
		1330	—	”	—	$C-O = 0,96$
Толуол $C_6H_5CH_3$.	37 493	680	—	”	—	—
		964	0	—	—	—
		932	1,6	(890)	—	—
Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$.	37 595	570,5	0	63,9?	—	—
		960	—	—	—	—
		930	1,6	(890)	—	—
Хлорбензол C_6H_5Cl . .	37 066	564,5	0	64,3	—	—
		963,7	0	(900)	—	—
		932	0	443	—	—
		530	0	60?	—	—
С—Н-Связь .	—	3090	58	—	—	$\sim 1,0 \cdot 10^{-8}$

В инфракрасном ротационно-вибрационном спектре присоединяется еще колебание $3090 n - 58 n^2$, которое соответствует СН-связи в молекуле. Оно встречается во всех органических соединениях, которые содержат СН-группу.

и представляет собой чаще всего наблюдаемое колебание, Это колебание установлено также и при посредстве эффекта Рамана, который перемещает инфракрасный спектр в более коротковолновую фотографически доступную область (стр. 646); на ряду с этим однако эффект Рамана обнаружил еще целый ряд других инфракрасных колебаний, которые еще не получили истолкования. Некоторые из них, быть может, тождественны с указанными выше колебаниями ультрафиолетового спектра.

ТАБЛИЦА 7.
Производные бензола.

Вещество	Формула	ν_0	α_1	α_2	α_3
Бензол	C_6H_6	38 624	922	922	465
Толуол	$(C_6H_5)CH_3$	37 493	932	964	570
Этилбензол	$(C_6H_5)C_2H_5$	37 595	930	960	564
Фторбензол	$(C_6H_5)F$	37 827	920	970	600
Хлорбензол	$(C_6H_5)Cl$	37 065	932	964	530
Бромбензол	$(C_6H_5)Br$	37 008	930	958	512
Фенол	$(C_6H_5)OH$	36 365	782	935	475
Анизол	$(C_6H_5)OCH_3$	35 210	800	953	408
Анилин	$(C_6H_5)NH_2$	34 044	797	954	492
Бензонитрил	$(C_6H_5)CN$	36 535	706	940	508
Бензальдегид	$(C_6H_5)CONH$	35 210	800	953	408
m-ди-хлорбензол	$(C_6H_4)Cl_2$	36 199	1102	958	366
m-ди-бромбензол	$(C_6H_4)Br_2$	36 061	1051	957	—
m-хлортолуол	$(C_6H_4)CH_3 \cdot Br$	36 646	1220	960	—
m-бромтолуол	$(C_6H_4)CH_3Br$	36 581	—	960	—
o-ди-хлорбензол	$(C_6H_4)Cl_2$	36 240	1089	958	440
o-ди-бромбензол	$(C_6H_4)Br_2$	36 123	1029	955	365
o-хлортолуол	$(C_6H_4)ClCH_3$	36 882	1190	970	—
o-бромтолуол	$(C_6H_4)BrCH_3$	36 853	—	960	—
p-ксилол	$(C_6H_4)(CH_3)_2$	35 907	1190	780	—
p-ди-хлорбензол	$(C_6H_4)Cl_2$	35 735	1063	735	—

У всех этих спектров многоатомных молекул обнаруживается одно благоприятное обстоятельство, которое обещает оказать ценные услуги химии строения. А именно оказывается, что колебание между двумя атомами или группами атомов сохраняется и в сложных молекулах, так что другие группы оказывают на такие колебания малое влияние, что подтверждается, как мы увидим ниже, и энергиями отщепления

этих групп. Таким образом, раз подобное колебание, напр., колебание СН-связи, установлено у простых молекул, мы всегда его можем отыскать и у более сложных; вновь возникающие колебания могут быть приписаны в таком случае определенным связям, что ведет к синтезу колебаний, который в свою очередь позволяет делать заключение о строении молекул.

С трудом поддаются истолкованию пока еще сплошные спектры, — не те сплошные спектры, которые примыкают со стороны коротких волн к полосатым или линейным спектрам, — о них еще ниже будет речь, — но те, которые появляются часто, повидимому, вне связи с другим спектром. Подобные сплошные спектры наблюдаются у галоидов, у галоидо-водородных соединений, у самого водорода и у щелочно-галоидных соединений. Их истолковывают частью как спектры „сродства к электрону“, частью как спектры распада или, наоборот, как спектры воссоединения. Но единства в объяснении еще не удалось достигнуть. Характерным представителем этого типа спектров является сплошной спектр водорода, который простирается от видимой части вплоть до далекой ультрафиолетовой. Его истолковывали различным образом: 1) как спектр воссоединения нейтральных атомов (Шюлер и Вольф); ¹ 2) как свечение распада возбужденной водородной молекулы (Блэкетт и Франк); ² 3) как свечение, сопровождающее реакцию $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 = \text{H}_3^+ + \text{H}$ (Дорш и Кальман); ³ в этом случае, по исследованиям Герцберга, ⁴ главную роль должны играть ионизированные молекулы водорода, так что явление по Герцбергу следует рассматривать как свечение распада H_2^+ . Мы видим, сколько различных толкований предложено в этом одном случае; с другой стороны, эти спектры при истолковании механизма реакции играют большую роль.

¹ H. Schüler und K. L. Wolf. Z. Physik. 33. 42, 1925; 35, 477, 1926.

² P. M. S. Blackett und J. Franck. Z. Physik. 34, 389, 1925.

³ K. L. Dorsch und H. Kallmann. Z. Physik. 44, 565, 1927.

⁴ G. Herzberg. Ann. d. Physik. 84, 565, 1927.

4. ХИМИЯ ВАЛЕНТНОСТИ И ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ. ¹

Химические свойства атомов и молекул, в особенности их валентность, объясняют электро-динамическими действиями их электронов. Вот почему мы сейчас остановимся несколько подробнее на электронных оболочках, поскольку это имеет интерес для спектроскопии полос. С точки зрения теории квантов, движение электронов должно однозначно характеризоваться указанием пяти квантовых чисел. Нет надобности при этом исходить из представления о боровских эллиптических орбитах, которые в новой квантовой теории потеряли свой непосредственный смысл. Мы можем чисто формально описать движение при помощи этих пяти чисел и представить его при посредстве символа терма. Прежде всего мы имеем главное квантовое число n (не тождественно с употреблявшимся нами до сих пор числом колебаний n). Это главное квантовое число указывает лишь, в каком именно слое электронной оболочки находится электрон. В спектроскопии рентгеновых лучей эти оболочки называются K -, L -, M -, N -оболочкой, причем между этими обозначениями и величинами главного квантового числа имеется следующее соотношение:

Оболочка	K	L	M	N	O	P
n	1	2	3	4	5	6
Период	H—He	Li—Ne	Na—Ar	K—Kr	Rb—X	Cs—Em
Z	1—2	3—10	11—18	19—36	37—54	55—86

Одновременно главное квантовое число определяет также оболочку, где разыгрывается химическая деятельность электронов, т. е. период периодической системы, в котором находится данный элемент.

¹ Необходимым добавлением к этой главе служит статья Кондратьева: Усп. физ. наук. 9, 380, 1929. *Ред.*

Если электрон вращается около атомного ядра, то по физическим законам он всегда обладает моментом импульса (моментом количества движения), который, как мы уже видели при рассмотрении вращательного движения ядер, в теории квантов всегда является целым, если его измерять в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

По Бору этот момент импульса, так называемое азимутальное квантовое число k , может принимать значения 1, 2, 3, 4..., с тем однако ограничением, что $k \leq n$. Однако эмпирически и из новой теории квантов был получен весьма трудно понятный результат, согласно которому вопреки, повидимому, существующему обращению электрона усредненный для этого обращения импульс, при известных обстоятельствах, может принимать значение 0 и во всяком случае оказывается на единицу меньше, нежели боровское k . Это обстоятельство ни в коем случае не может быть согласовано с боровским представлением об эллиптических орбитах. Это новое квантовое число в настоящее время обозначается через l и притом $l = k - 1 \leq n - 1$. Чтобы иметь возможность ввести это число в символ терма, принимают уже ранее установленные символы для термов s (= scharf — резкая серия), p (= prinzipal — главная серия), d (= diffus = диффузная серия и т. д.) и отождествляют их с квантовым числом l по следующей схеме:

l	0	1	2	3	4
Терм	s	p	d	f	g

При этом главное квантовое число ставится перед той или иной буквой, например, $2p$ (L -оболочка), $3d$ (M -оболочка). К этому моменту импульса в настоящее время присоединяют еще другой, благодаря открытию которого Гаудсмит и Уленбек одним взмахом поставили всю теорию спектральных серий на более широкий и прежде всего более единообразный фундамент. Этот момент импульса обусловлен вращением электрона около собственной оси; он измеряется числом $\frac{1}{2}$ в единицах $\frac{h}{2\pi}$, — дальнейшее физически трудно

доступное пониманию свойство электрона. Этот импульс обычно обозначается через s (не смешивать с термом s !).

Однако в структуру атома или молекулы всегда входит несколько электронов, каждый из которых обладает импульсом, обусловленным его обращением по орбите и вращением около собственной оси. Эти импульсы, как векторы, складываются по законам геометрического сложения, однако так, что результирующий импульс вновь является целочисленным или же в случае s — кратным половине. Мы получаем таким образом результирующий импульс орбиты $l = \Sigma l_i$ и результирующий собственный импульс $s = \Sigma \left(\frac{1}{2}\right)$. Эти результирующие импульсы также должны найти выражение в символе терма, вследствие чего для полного импульса орбиты вместо малых букв берут большие. Поэтому:

Σl_i	0	1	2	3	4
Терм	S	P	D	F	G

Следующий шаг вперед в характеристике электронной системы: результирующий импульс орбиты l и результирующий собственный импульс s электронов складываются в полный импульс всей электронной системы j , но опять-таки по законам целых чисел, т. е. j может при этом принимать только целые значения, которые лежат между максимальным значением $= l + s$ и минимальным значением $= l - s$. Если, например, s имеет значение половины, то полный импульс может иметь только те значения, которые расположены между $l + \frac{1}{2}$ и $l - \frac{1}{2}$, т. е. при $s = 1$ он может иметь три значения: $l + 1$, l , $l - 1$, и, говоря вообще, он ограничен $2s + 1$ различных значений.

Так как различные взаимные расположения обоих импульсов относительно друг друга вызывают различие в энергии, то возможностями расположения l и s определяется и кратность терма (= расщепление = число возможностей установки $= 2s + 1$). Поэтому $\Sigma \left(\frac{1}{2}\right)$ определяет мультиплетность терма, и это $(2s + 1)$ пишется с левой стороны вверху

перед символом термина; тем самым отмечается и собственный импульс (2P = дублет, 3P = триплет и т. д.). Мы получаем, следовательно.

$s = \sum \left(\frac{1}{2} \right) \dots$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
Мультиплетность.	Синглет	Дублет	Триплет	Квартет	Квинтет	Секстет
Валентность ¹ .	0	1	2	3	4	5

Это соотношение между мультиплетностью и собственным импульсом электронов тотчас ведет к важному закону, так называемому закону перемен, согласно которому атомы и молекулы с четным числом электронов ($s = 0, 1, 2, \dots$) обладают всегда нечетной мультиплетностью, атомы и молекулы с нечетным числом электронов ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$) — четной мультиплетностью. Поэтому в периодической системе элементы с четной и нечетной мультиплетностью следуют попеременно друг за другом. Нейтральные молекулы элементов (Me_2) всегда обладают нечетной мультиплетностью (напр. C_2 = триплеты, N_2 = триплеты, синглеты, O_2 = триплеты). У гидридов (MeH) мультиплетность всегда противоположна, а у окислов — всегда такая же, как и у соответствующих элементов. Я приведу в качестве примера лишь установленные до сих пор мультиплетности ² у элементов первого периода и сопоставлю их с соответствующими числами электронов.

Гидрид	BeH	BH	CH	NH	OH	HF
Число электронов.	5	6	7	8	9	10
Мультиплетность.	Дублет	?	Дублет	Триплет	Дублет	Синглет
Окисел	BeO	BO	CO	NO	O ₂	—
Число электронов.	12	13	14	15	16	—
Мультиплетность.	Синглет	Дублет	Синглет Триплет	Дублет	Триплет	—

¹ Относительно валентности см. ниже.

² R. M e c k e. Z. Physik. 42, 590, 1927.

Но если атом или молекула ионизированы, то при каждой ступени ионизации изменяется мультиплетность и элемент принимает все свойства того элемента, который обладает одинаковым с ним числом электронов (так называемый закон смещения). Напр., у молекул установлено:

N_2 — триплет;	N_2^+ — дублет сходен с CN
O_2 — триплет;	O_2^+ — „ „ „ NO
CO — синглет;	C^+O „ „ „ BO

Эти законы особенно важны у молекулярных спектров, ибо они здесь часто помогают найти правильное решение относительно молекулы, которой принадлежит полосатый спектр.

Для того чтобы в обозначение терма включить также и характеристику отдельных компонентов подобных мультиплетов, т. е. для того чтобы указать отдельные значения полного импульса j , последний пишут в качестве индекса справа внизу рядом с символом терма (для того чтобы избежать дробей в индексах, при четных мультиплетностях увеличивают его еще на половину и пишут, например, 1 вместо $1/2$, 2 вместо $3/2$ и т. д.).

Таким образом символ 2^3P_2 означает, что в этом спектральном терме принимают участие электроны L -оболочки, импульсы орбит которых, складываясь, дают величину $l=1$, собственные импульсы, складываясь, дают величину $s=1$ и полный импульс из l и s составляет $j=2$.¹ К этим четырем квантовым числам присоединяется еще пятое и последнее — i , когда электронная система подвергается действию внешних сил, что происходит, например, при наличии магнитного поля; это последнее квантовое число называется магнитным. В этих случаях также и j устанавливается определенным образом по отношению к данному избранному направлению, а именно устанавливается так, что проекция его на это направление в свою очередь может

¹ Этим однако еще не указано, какое количество электронов принимает участие в терме. Чтобы сделать и это, импульсы орбит отдельных электронов ставят в скобках перед символом терма. Так, например, пишут $(SSpp)^3P_2$ или $(S^2p^2)^3P_2$; это значит что терм возникает из двух S -электронов ($l=0$) и двух p -электронов ($l=1$).

изменяться целочисленными ступенями. Мы имеем, следовательно, здесь снова $2j + 1$ различных возможностей установки. Эти возможности установки мы в особенности должны принимать во внимание у молекул. Рис. 11 представляет подобную векторную диаграмму наших четырех квантовых чисел импульса, указание которых на ряду с главным квантовым числом характеризует электронную систему во всех ее химических и спектроскопических проявлениях. Зная эти четыре квантовых числа, можно, например, вычислить интенсивности спектральных линий или расщепление их в магнитном поле, они позволяют также делать заключения о магнитных свойствах термов (например, парамагнетизм наблю-

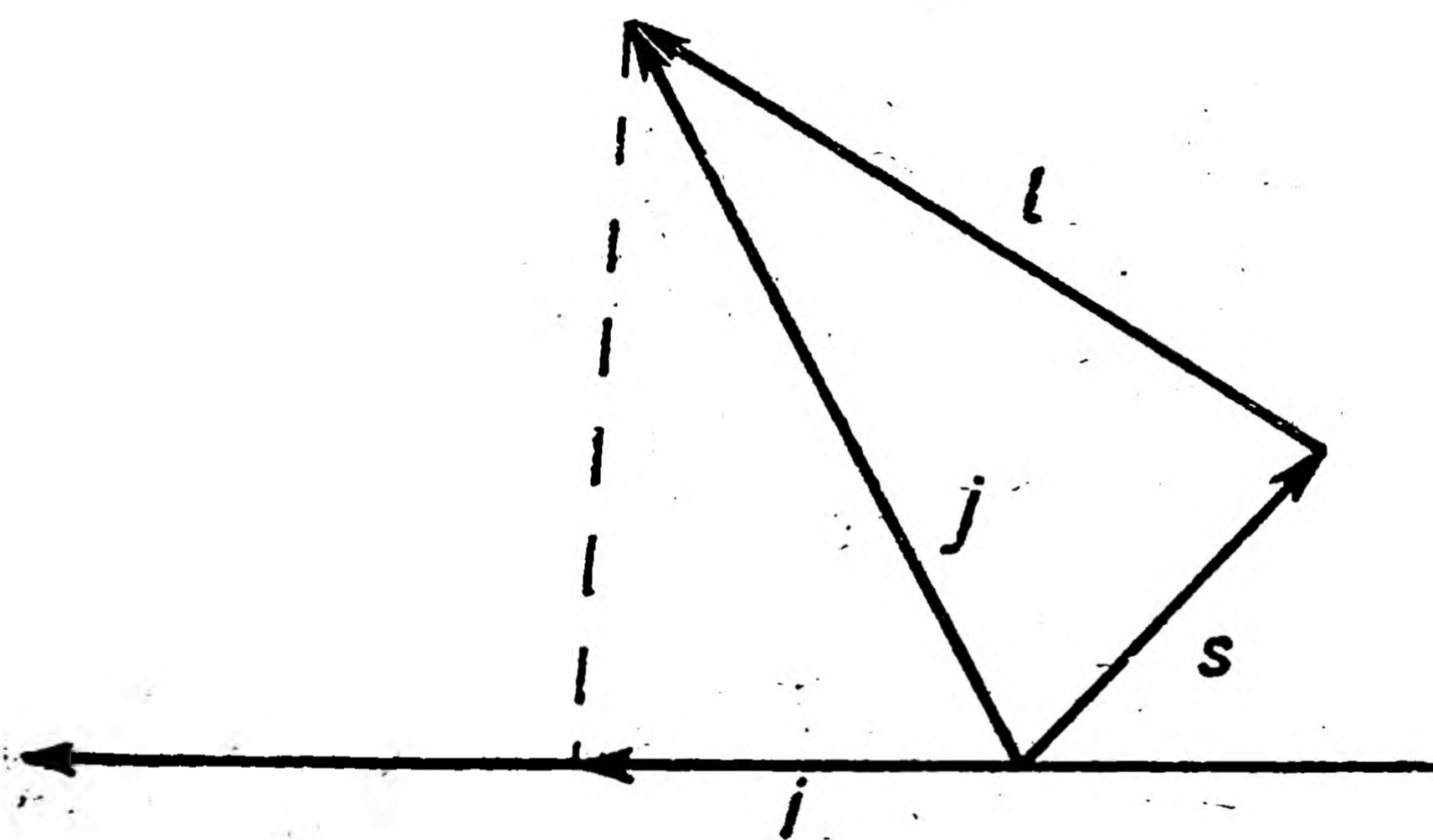


Рис. 11.

дается всегда в тех случаях, когда $j \neq 0$); из этих же квантовых чисел определяются также статистические веса $g(= 2j + 1)$, с которыми нам впоследствии придется иметь дело, и т. д. Для них также справедливы правила отбора, с которыми мы познакомились уже в уравнении (12), при рассмотрении вращения ядер; на этих правилах мы здесь однако останавливаться не будем.

Обозначение терма не дает никакого указания относительно абсолютной величины электронной энергии. В случае линейных спектров ее представляют формулами Ридберга $\frac{R}{n^{*2}}$, где n^* означает так называемое эффективное квантовое число, которое отличается от главного квантового числа на небольшую нецелую величину. Для полосатых спектров, как уже было упомянуто, эта величина электронной энергии может быть указана лишь в исключи-

тельных случаях. Это имеет основание в следующем: у линейных спектров каждому изменению электронной энергии отвечает только одна линия спектра. В случае полосатых спектров сюда присоединяются еще многочисленные переходы между отдельными состояниями колебания и враще-

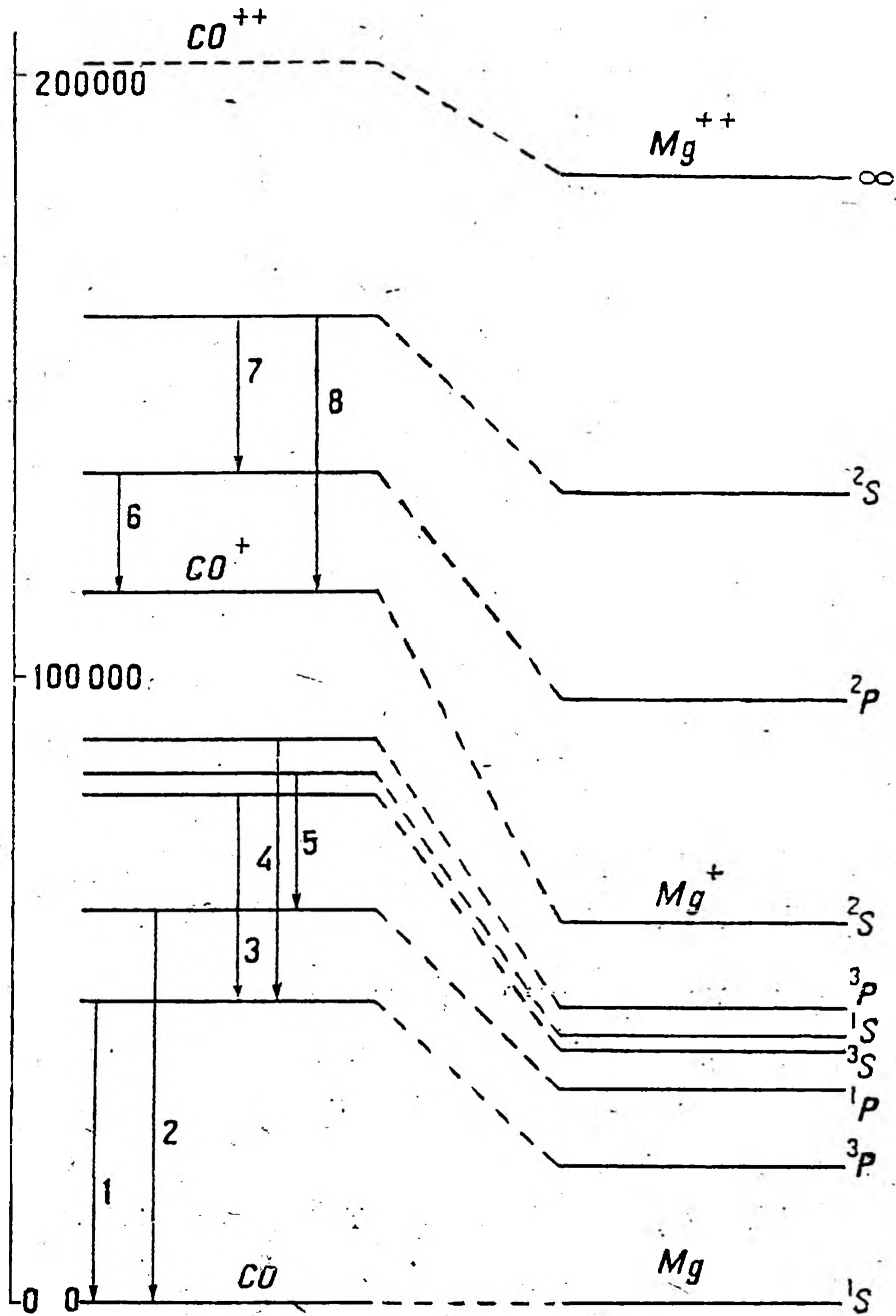


Рис. 12.

ния, так что определенное изменение конфигурации электронов влечет за собой не одну линию, но тысячи линий. Вследствие такого значительного поглощения энергии, которое, кроме того, главным образом концентрируется на малых ступенях энергии, т. е. на энергии вращения и колебаний (возбуждение происходит пропорционально $e^{-\frac{kT}{w}}$), обнаруживаются лишь немногие электронные переходы.

Поэтому вычисление абсолютных электронных термов, как правило, трудно осуществимо, если только эти термы не могут быть определены иным образом, например, по методу электронных ударов. В случаях, когда имеется немного состояний вращений и колебаний и их величины, кроме того, сравнимы с электронной энергией, а именно в случае молекул водорода и гелия, мы знаем также и большинство электронных термов. Так, у молекулы гелия можно было найти целую систему термов, которая построена совершенно аналогично системе термов атомов. Из остальных молекул

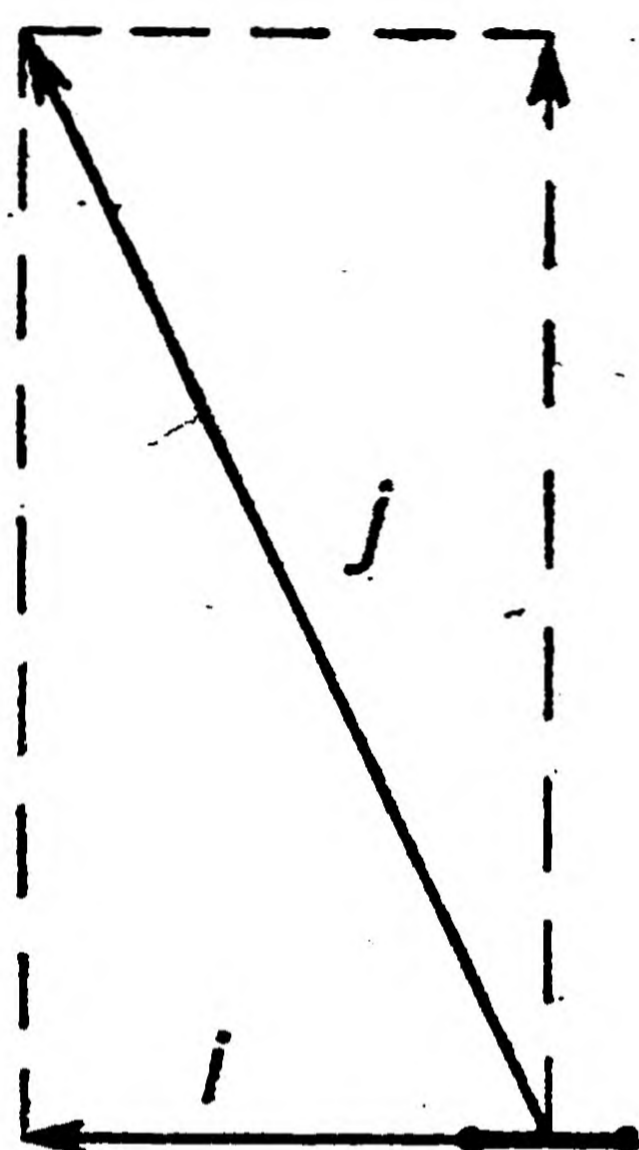


Рис. 13.

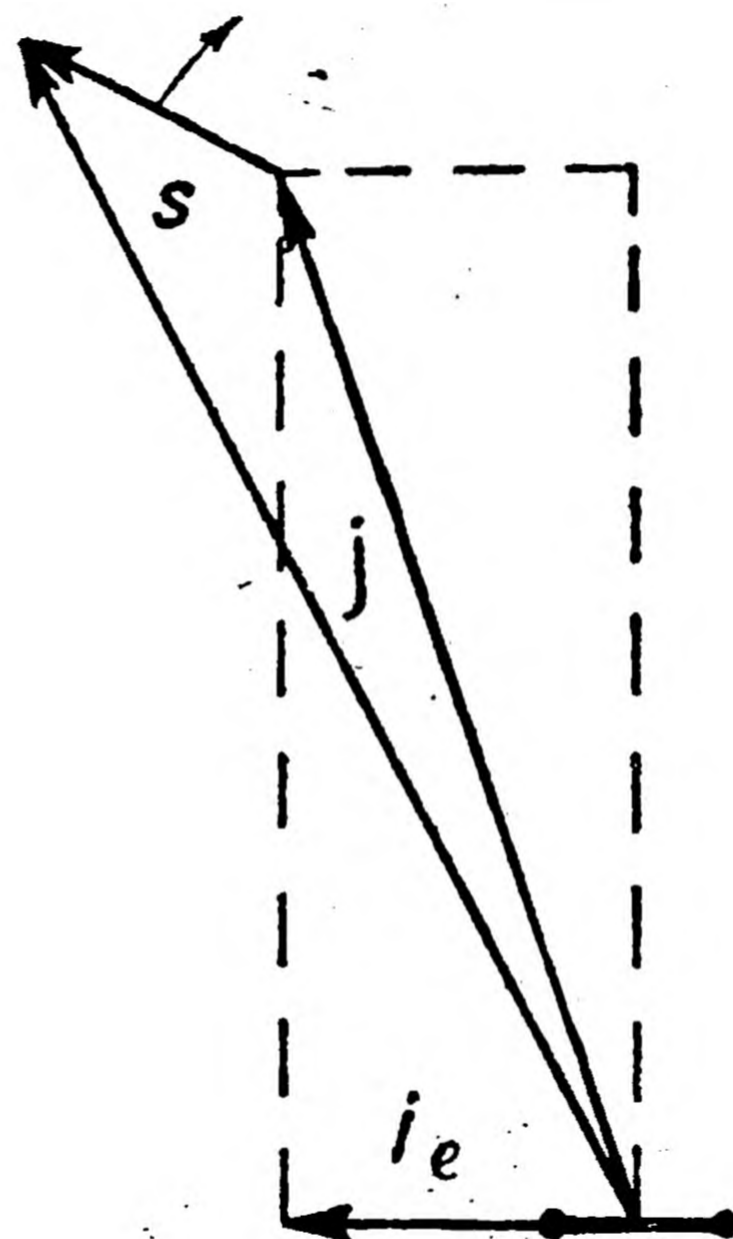


Рис. 14.

лучше всего известен спектр термов CO, который очень похож на спектр Mg или, лучше, на спектр C^{++} , так как два электрона C вследствие валентных связей выпадают (закон смещения) (рис. 12).¹

Хотя изложенная символика термов возникла у линейных спектров,² она может быть однако без каких бы то ни было ограничений непосредственно перенесена на молекулы,³ — именно по этой причине мы на ней и остановились с такой подробностью. Требуется лишь маленькое расширение в соответствии с увеличенным числом степе-

¹ Числовые данные см. табл. 2.

² Ср. напр. F. Hund. *Linienpektren und Periodisches System der Elemente*, или W. Grotrian. *Graphische Darstellung der Spektren*.

³ Ср. R. Mecke. *Z. Physik*. 28, 261, 1924; 36, 795 1926; далее в особенности F. Hund. *Ibid*, 36, 657, 1926; 42, 93, 1927, и R. Mulliken. *Phys. Rev.* 28, 481, 1202, 1926; 29, 391, 637; 30, 138, 785, 1927.

ней свободы молекулы. А именно у молекул как ось, соединяющая ядра, так и перпендикулярная к ним ось представляют избранные направления для электронных импульсов, так что здесь условия на первый взгляд, повидимому, не так просты, и прежде всего должно быть оценено влияние обоих этих направлений на движение электронов. Но при этом главную роль играет магнитная энергия связи, ибо по хорошо известным законам электродинамики каждый электрон, обращающийся по своей орбите около ядра или вращающийся вокруг собственной оси, как заряженное тело, возбуждает магнитное поле, сила и направление которого определяется моментом импульса. Векторы импульса устанавливаются таким образом в магнитном поле подобно магнитам. Если мы возьмем простейший случай, где импульс орбиты электрона равен 0 (т. е. S -терм), то оказывается, что вращение ядер увлекает за собой также и собственное вращение электронов: импульс, отвечающий последнему вращению, всегда устанавливается параллельно или антипараллельно оси вращения, т. е. перпендикулярно к оси, соединяющей ядра. Полный импульс молекулы, здесь еще увеличенный импульсом вращения ядер m , будет следовательно $j_m = m \pm s$, а энергия вращения, по предыдущему, в первом приближении

$$W_r = Bm(m+1) = B(j \pm s)(j \pm s + 1) \quad (21)$$

Различие установки (параллельная или антипараллельная) во втором приближении влечет за собой небольшую разницу в энергии, которая с возрастанием вращения ядер увеличивается пропорционально m . А именно:

$$W_r = Bm(m+1) \pm \delta m;$$

мы получаем таким образом тонкую структуру, как раз отвечающую типу I, которая для синглетных термов ($s=0$), само собой разумеется, выпадает. Если, кроме того, имеется еще импульс орбиты, напр. 2P -терм ($l=1$ и $s=\frac{1}{2}$), то полный импульс электронов — для избежания смешения его с полным импульсом молекулы j_m , в который еще входит

вращение ядер, мы будем его обозначать через j_a — устанавливается так, что импульс орбиты и собственный импульс по закону пространственного квантования в направлении оси, соединяющей ядра, может принимать только квантованные значения i_l и i_s ($i = i_l + i_s$). В предыдущем примере 2P -терма i будет принимать два возможных значения $i = \frac{3}{2}$ и $i = \frac{1}{2}$, которые так же как у атомов энергетически сильно друг от друга отличаются. Дублетные расщепления даже по величине почти тождественны с расщеплением атомов с равным числом электронов. В качестве примера я приведу некоторые спектры гидридов, которые могут быть сравнены со спектрами предшествующих элементов, так как водород при соединении молекулы захватывает один электрон элемента.

Т А Б Л И Ц А 8.

Молекула	CH	NH	OH	MgH	CaH	ZnH	CdH	HgH
$\Delta\nu$	19	25 36	126	22	80	330	1001	3683
Атом	B	C	N	Na	K	Cu	Ag	Au
$\Delta\nu$	25	22 39	138	27	82	357	1040	3610

Полный импульс молекулы будет здесь $j_m^2 = m^2 + i^2$ (рис. 13), и энергия вращения выразится поэтому формулой

$$W_r = B [jm(jm + 1) - i^2]; \quad (22)$$

в этом случае мы считаем линии полос по значениям j , а не по значениям m ¹ (i остается постоянным). Как только однако вращение молекулы становится настолько сильным, что магнитная связь между l и s может быть ослаблена,²

¹ Импульсы, которые здесь и в уравнении (21) являются квантованными, будут теперь j и i , $m = \sqrt{j^2 - i^2}$ не квантуется. Уравнение (22) построено аналогично уравнению (3).

² Когда это произойдет — зависит от величины мультиплетного расщепления $\Delta\nu$ по сравнению с величиной B . Мы получаем чистый тип II при $\frac{\Delta\nu}{4B} < 10$; см. R. Мекке. Z. Physik. 36, 795, 1925; R. Mulliken. Phys. Rev. 32, 398, 1928.

то импульс собственного вращения электронов вновь стремится стать в направлении своей оси (рис. 14), и так как одновременно с этим исчезает причина для дублетного расщепления $(l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2})$, то дублетные линии с усилением вращения сжимаются, т. е. мы получаем тип II нашей структуры полосатых спектров. И здесь также вследствие наличия различных возможностей расположения i относительно оси, соединяющей ядра, возникает тонкая структура, которая указана на рис. 8 пунктирными ветвями. Тип III, как триплет ($s = 1$), отвечает трем значениям $i = l + 1$, $i = l$, $i = l - 1$.

Я уже указывал на то, что в случае типа II (а также и III), согласно уравнению (22) счет линий происходит по j , а не как в случае I по $m = j + s$. Это имеет двоякого рода следствия. Прежде всего в случае дублетных термов (квартеты и т. д.) в результате присоединения электронного импульса m становится полуцелым $(\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2})$, вследствие чего наши комбинационные соотношения, например те, которые выражаются уравнением (19), принимают форму $\Delta^2 F(j) = F(j + 1) - F(j - 1) = 4Vm^*$; $m^* = j - \frac{1}{2} = 1, 2, 3 \dots$

вместо $4V(m^* + \frac{1}{2})$ случая I. Дублетная структура становится здесь сразу заметной в этих разностях. Далее, минимальное значение, которое вообще может принимать i , совпадает с величиной электронного импульса; следовательно, для дублетных полос оно будет в одном случае $i = \frac{1}{2}$, а в другом $i = \frac{3}{2}$; поэтому между R и P — ветвью в последнем случае выпадают две линии вместо одной. Пробел в полосе таким образом расширяется, и его ширина позволяет в данном случае делать заключение относительно электронного терма. Сюда присоединяется еще один критерий для отождествления правильных термов: если переходы происходят между одинаковыми термами (например, $S - S$, $P - P$), то отсутствуют Q -ветви, или по крайней мере настолько быстро уменьшаются по интенсивности, что в лучшем случае

доступны наблюдению первые члены этих ветвей. В случае перехода между разноименными термами, как $P-S$, $P-D$, Q -ветви наступают очень интенсивно. Мы видим таким образом, что анализ структуры полосы позволяет делать достоверные заключения относительно электронных переходов, и в следующей таблице еще раз сопоставлены различные кри-

ТАБЛИЦА 9.
Истолкование термов.

Терм	Тип	Число ветвей	Тонкая структура	Отсутств. линии ³ между R и P	$\Delta^2F(m^1)$	Примеры
$^1S - ^1S$	I	P, R	нет	1	$4B(m^* + 1/2)$	CuH, HCl
$^1S - ^1P$	I	P, Q, R	нет ¹	2	$4B(m^* + 1/2)$	CO, AlH, He ₂
$^1P - ^1D$	I	P, Q, R	да	4	$4B(m^* + 1/2)$	He ₂
$^2S - ^2S$	I	P, R	"	1	$4B(m^* + 1/2)$	CH, N ₂ ⁺
$^2S - ^2P_i$	II	$2P, 2Q, 2R$	"	1 и 2	$\left. \begin{matrix} 4B'(m^* + 1/2) \\ 4B''m^* \end{matrix} \right\}$	NO, HgH
$^2P_i - ^2P_i$	II	$2P, 2R^2$	"	2 и 4	$4Bm^*$	NO _β , CH, λ 3900
$^2P_i - D_i$	II	$2P, 2Q, 2R$	"	3 и 5	$4Bm^*$	CH, λ 4300
$^3S - ^3S$	I	P, R	"	1	$4B(m^* + 1/2)$	O ₂
$^3S - ^3P_i$	III	$3P, 3Q, 3R$	"	1 и 2 и 3	$4B(m^* + 1/2)$	NH
$^3P_i - ^3P_i$	III	$3P, 3R$	"	1 и 3 и 5	$4B(m^* + 1/2)$	N ₂ , C ₂

терии: тип, число ветвей, тонкая структура, число выпадающих линий между P и R , формула полосы $\Delta^2F = F(m+1) - F(m-1)$ и типичные примеры.

После этого отступления в область теории серий вернемся к химическим вопросам. Мы видели, что в спектральном терме ($S_1P_1D\dots$) обычно принимают участие несколько электронов, движение которых в атоме или молекуле мы

¹ Терм 1P обладает тонкой структурой, вследствие возможности установки $\pm i$. Вследствие правил отбора она не проявляется непосредственно, но только в так называемых комбинационных дефектах при применении уравнения (18); см. Mulliken. Phys. Rev. 28, 1202 1926.

² Очень слабая, быстро сходящая на-нет Q -ветвь.

³ Число их $= i' + i'' + 1$.

должны знать. Однако для описания термов нам нет необходимости привлекать все находящиеся в атоме электроны, что было бы неудобно, а у тяжелых атомов и сложных молекул, кроме того, трудно осуществимо. Оказывается однако, что электроны имеют сильную тенденцию располагаться так, что их импульсы друг друга уничтожают, так что $\Sigma l = 0$ и $\Sigma s = 0$; но раз такое расположение достигнуто, то эти электроны тотчас выпадают из круга наших рассмотрений, так как они путем подобной взаимной компенсации своих импульсов электродинамически, т. е. химически становятся недействительными и обнаруживают себя только электростатически, экранируя часть заряда ядра атома. Они образуют законченную оболочку. Конечно, для этого всегда требуется несколько электронов, но их число ограничивается так называемым „запретом Паули“, согласно которому не могут существовать два электрона, которые обладают совершенно одинаковыми пятью квантовыми числами. Так, например, уже два *S*-электрона образуют замкнутую оболочку, в которой оба собственных импульса устанавливаются противоположно друг другу. Для той же цели *p*-электронов ($l = 1$) требуется шесть, *d*-электронов ($l = 2$) уже десять, до тех пор, пока как $\Sigma l = 0$, так и $\Sigma s = 0$; следовательно, вообще $2(2l + 1)$ электронов.¹ Если принять во внимание еще условие $l \leq n - 1$, то эти числа определяют одновременно максимальное число электронов в различных оболочках, т. е. длины отдельных периодов периодической системы: 2, $2 + 6 = 8$, $2 + 6 + 10 = 18$ и т. д. Таким образом лишь остаток скомпенсированных электронов оказывает влияние на химические и спектроскопические свойства элемента. Но вектор момента количества движения собственного вращения электронов имеет тенденцию соединяться с партнером таким образом, что собственные импульсы друг друга компенсируют. Если он не находит такого партнера (в этом

¹ Число возможностей установки l есть $2l + 1$, каждого электрона: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Поэтому полное число электронов в оболочке $= 2(2l + 1)$.

играют роль энергетические соотношения) в собственной системе электронов, то он ищет его в соседнем атоме или молекуле, т. е. атом входит в валентную связь, и число некомпенсированных электронов таким образом равнозначно с валентностью элемента. Но так как это число находится в связи с мультиплетностью, то валентность w и мультиплетность M между собою тесно связаны: $w = M - 1$.

Мы видим отсюда, что синглетные термы ($M = 1$) имеют валентность 0, так что в этом мы имеем элементы или соединения типа благородных газов, т. е. с насыщенными валентностями. Далее мы заключаем отсюда, что у атома или молекулы валентность может изменяться также путем возбуждения, именно тогда, когда терм принимает другую мультиплетность. Но валентности, а также мультиплетности должны в таком случае, согласно закону перемен, изменяться всегда на 2 единицы, т. е. принимать значения 1, 3, 5 (дублетный, квартетный, секстетный, терм) или 0, 2, 4, 6 (синглетный, триплетный, квинтетный, септетный терм. Мультиплетность основного терма в таком случае определяет всегда главную валентность. Мы видим отсюда, что исследование наиболее глубоких спектральных термов атомов и молекул в то же время позволяет делать заключения относительно строения их. Рассмотрим для примера кислород. Основной терм его атома есть 3P_i — терм со следующим расположением своих 8 электронов (через $+1, 0, -1$

	K		L					
$l \dots \dots \dots$	0	0			1		Σl	Σs
$i_l \dots \dots \dots$	0	0	+ 1	+ 1	0	- 1	1	
$s \dots \dots \dots$	+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$		1

обозначены возможности расположения l). Два собственных импульса электронов, следовательно, не компенсированы. Поэтому кислород двувалентен. Но молекула кислорода имеет в качестве самого глубокого терма 3S -терм; следова-

тельно, при своих двух не компенсированных электронах ($\Sigma s = 1$, $\Sigma l = 0$) она должна обладать еще двумя свободными валентностями, и потому — только одной валентной связью (— 0 — 0 —), чем и объясняется ее большая химическая активность. Лондон¹ установил правило, которое в случае гомеополярной валентности связывает валентность (мультиплетность) молекул с валентностями атомов и числом валентных связей следующим соотношением:

$$M_m = M_1 + M_2 - 2Z - 1$$
$$W_m = W_1 + W_2 - 2Z.$$

Это правило непосредственно вытекает из сказанного выше, ибо при каждом осуществлении валентной связи выпадают два электрона. Спрашивается однако, обладает ли это правило общностью, ибо оно ничего не говорит относительно энергетических соотношений. Оно не говорит, например, предпочитает ли электрон соединиться с партнером из электронной структуры собственного атома (внутренняя валентность) или с электроном другого атома (истинная валентная связь).

Основной терм атома углерода есть 3P -терм; следовательно, углерод должен быть двувалентен. Это сказывается также у окиси углерода, которая обладает в основном состоянии синглетным термом, т. е. полностью насыщена своей двойной связью ($C=O$). Тем не менее два других электрона L -оболочки (S -электроны), которые в атоме образуют замкнутую оболочку, предпочитают соединяться с чужими электронами. И в самом деле углерод, как правило, четырехвалентен. Наоборот закись азота NO обнаруживает еще одну свободную валентность, так как она образует 2P -терм. Но спектроскопически она обнаруживает такое близкое сходство с другими окислами (OH , VO , CO), что эта свободная валентность наверное принадлежит кислороду; следовательно, азот связан одной валентностью с кислородом, а путем внутренней валентной связи оба остальных

¹ F. London. Z. Physik. 50, 24, 1928.

валентных электрона сделаны однозначными. (В атоме основным термом, по всей вероятности, является 4S -терм, но существуют также дублетные термы, которые являются глубокими термами; спектроскопически одновалентность вполне понятна.) Этими примерами мы и закончим главу. Ее главная задача состояла в том, чтобы показать, какое значение для структурной химии имеет изучение спектральных термов.

(Окончание в след. выпуске).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ ГАЗОВ.

(Критика ионизационной теории пробоя.)

И. Курчатова, Ленинград.

Ионизационная теория разряда в газах во многих отношениях может считаться образцом математической трактовки физических процессов.

Тоунсенду и затем Шуману удалось не только с качественной, но и количественной стороны описать все многообразие явлений разряда как в однородном, так и в неоднородном электрическом поле.

Многочисленные экспериментальные данные неизменно укладывались в рамки представлений об ионизации положительными и отрицательными ионами, составляющих основу теории. Несмотря однако на все совершенство этого грандиозного построения, сейчас уже совершенно ясно, что теория Тоунсенда не может описать пробоя газа при атмосферном давлении и нормальных температурах, а также, повидимому, неправильна для других областей давления. Противоречия теории с опытом были вскрыты Роговским, изложению работ которого посвящается эта статья.

Т Е О Р И Я Т О У Н С Е Н Д А .

Основным содержанием ее нужно считать требования ионизации газа положительными ионами. При ионизации газа только электронами ток сильно возрастает, но пробой наступить не может; лишь в том случае, когда положительные

ионы будут вызывать появление новых носителей электричества, когда отрицательная и положительная лавина начнут усиливать друг друга, ток достигает значений, характеризующих пробой.

Допустим, что положительный ион на одном сантиметре своего пути образует β , а электрон α носителей электричества; если u и v соответствуют подвижности обоих носителей, то для $\frac{dn_+}{dt}$ и $\frac{dn_-}{dt}$ мы имеем следующие соотношения:

$$\frac{dn_-}{dt} = -\frac{d}{dt}(n_-v) + \alpha(n_-v) + \beta(n_+v) \quad (1)$$

$$\frac{dn_+}{dt} = -\frac{d}{dt}(n_+u) + \alpha(n_-v) + \beta(n_+v). \quad (2)$$

Замечая, что

$$n_-v + n_+u = i,$$

мы получаем для стационарного процесса уравнение:

$$\frac{d}{dx}(n \pm v) - (\alpha - \beta)(n - v) - \beta i = 0,$$

интеграл которого в общем случае, когда α и β являются функциями градиента поля, дает:

$$n_-v = e^{\int_0^x (\alpha - \beta) dx} \left\{ C_1 + i \int_0^x \beta e^{-\int_0^x (\alpha - \beta) dx} dx \right\}$$

$$n_+u = e^{\int_0^x (\alpha - \beta) dx} \left\{ C_2 - i \int_0^x \alpha e^{-\int_0^x (\alpha - \beta) dx} dx \right\}$$

Взяв в качестве пограничных условий $n_-v = 0$ при $x = 0$ (катод), $n_-v = i$ при $x = d$, $n_+u = 0$ при $x = d$ и $n_+u = i$ при $x = 0$, определяем константы C_1 и C_2 , которые оказываются соответственно равными 1 и i .

Воспользовавшись значениями C_1 и C_2 , получаем соотношение

$$\int_0^{\alpha} \alpha e^{\int_0^x (\beta - \alpha)^1 dx} dx = 1 \quad (3)$$

в качестве условия стационарного тока и вместе с тем и пробоя. В уравнении (3) неявным образом задано соотношение между градиентом электрического поля и длиной разрядного пространства. Шуман допустил $\alpha = k\beta$ и, воспользовавшись эмпирическими зависимостями α от градиента поля, объяснил ряд закономерностей пробоя газов в разной формы полях. Изложенное построение совершенно не затрагивает, однако, вопроса о времени, в течение которого может установиться процесс, требуемый написанными выше уравнениями.

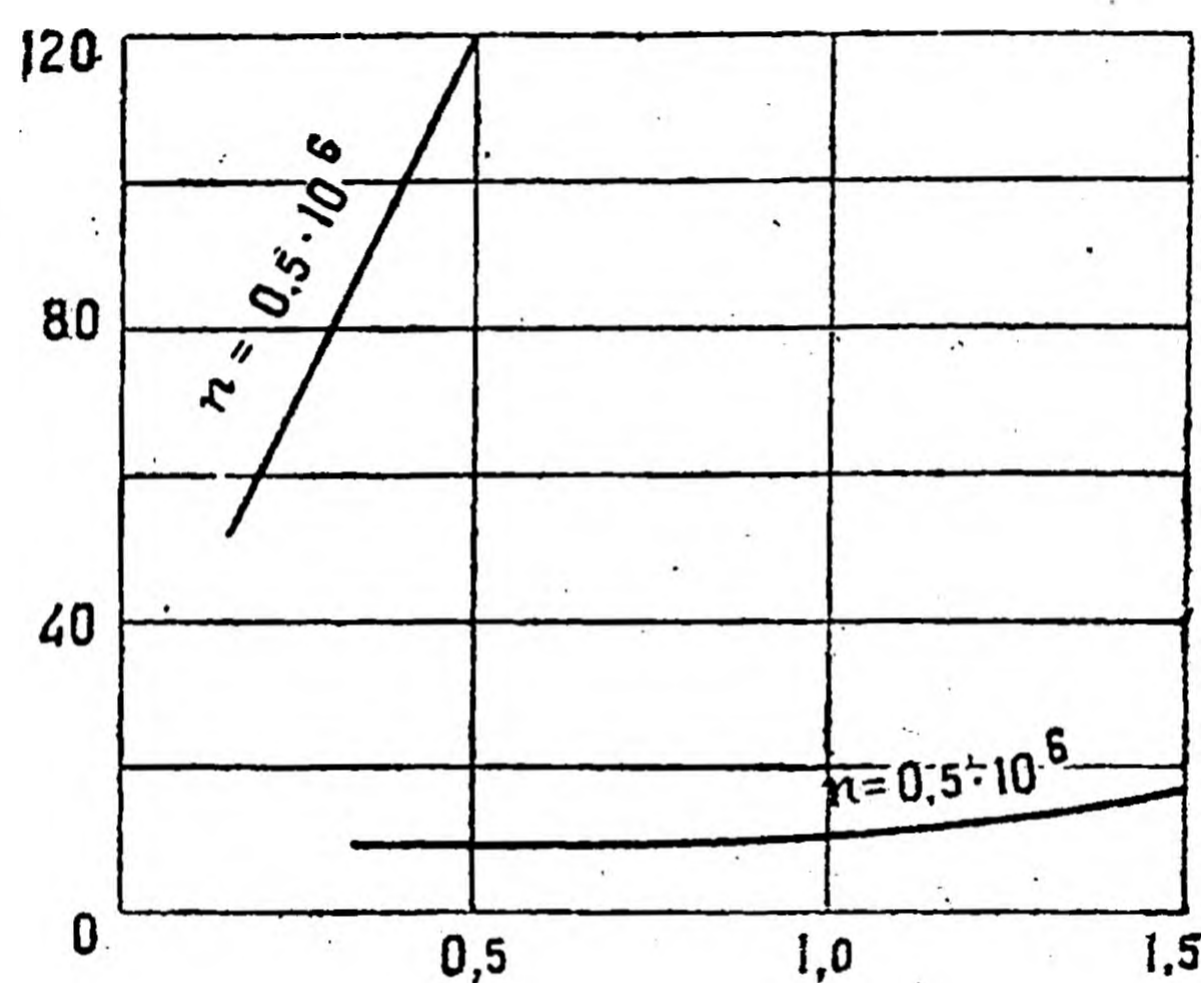


Рис. 1.

Вопрос об этом времени как раз и представляет ту область противоречий теории с опытом, которой на ряду с другими особенно много занимался Роговский все последние годы.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВОЯ ГАЗОВ ПРИ ИМПУЛЬСАХ НАПРЯЖЕНИЯ.

Первые систематические опыты по пробую воздуха при очень малой длительности приложения напряжения были описаны Альгемиссером, который пользовался затухающими колебаниями, большой частоты; его результаты приведены на рис. 1. По оси ординат дана в процентах статического напряжения величина разности статического и кратковременного пробивного потенциала, по оси абсциссе — длина искрового промежутка; на кривых помечены частоты применявшихся колебаний. Опыты производились с шарами диаметром в 2,5 см. При частоте в $0,5 \cdot 10^6$ статический и кратковременный потенциалы практически равны друг

другу, только при $2,5 \cdot 10^6$ становится заметной разность обоих значений, достигающая 60% при $0,5 \cdot 10^7$. Поле между шарами в 2,5 см при применявшихся в исследовании расстояниях можно считать более или менее однородным. В неоднородном поле с шарами в 0,25 см расхождение статического и кратковременного пробивного потенциала становится заметным уже при $0,5 \cdot 10^6$, достигая 100% при $0,5 \cdot 10^8$. Данные были получены для освещенных ультрафиолетовыми лучами шаров разрядника; с „темными“ электродами расхождение значительно больше.

Леонтьева, пользуясь тем же методом затухающих колебаний, исследовала пробой воздуха при очень малых расстояниях между электродами; результаты этих опытов

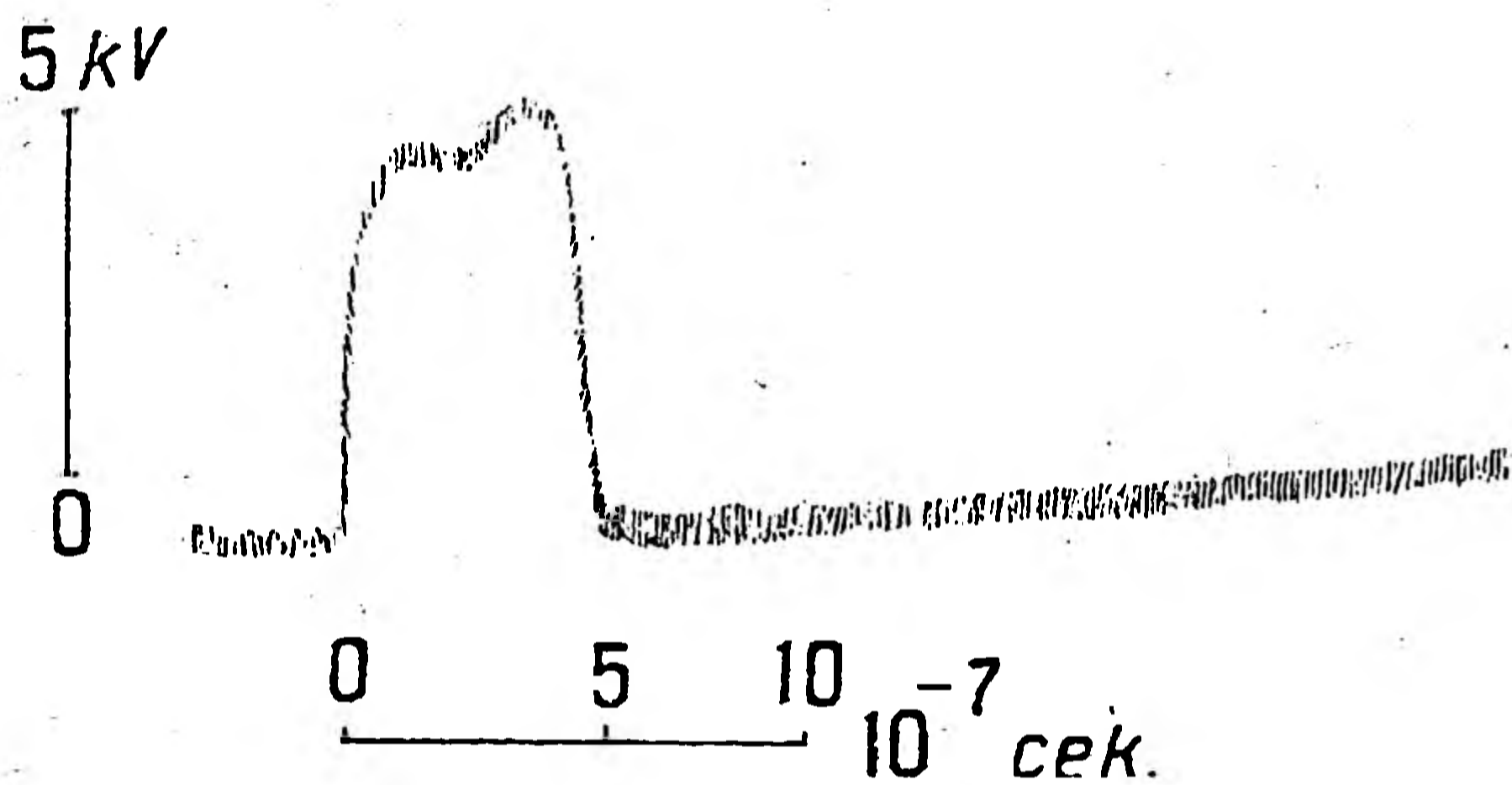


Рис. 2.

стоят в хорошем согласии с данными Альгемиссера. Очень авторитетными нужно считать работы Пика, работавшего с импульсами очень малой длительности. С шарами в 12 см ради-

усом для искр длиной до 10 см Пик при импульсах с длительностью до 10 сек. не обнаружил разницы пробивных потенциалов по отношению к статическим. Ряд других исследователей занимался этими вопросами с теми же примерно результатами опытов, однако весь перечисленный материал нельзя считать убедительным, так как напряжение в контурах не измерялось непосредственно, а вычислялось из данных контура. Особенно ценным в силу сказанного являются исследования пробоя при импульсах напряжения, проведенные Роговским, Флеглером и Таммом с катодным осциллографом электротехнической лаборатории Аахенского политехнического института. На рис. 2 приведена одна из фотографий, представляющих пробой воздуха при атмосферном давлении; на рис. 3 — осциллограмма искрового разряда в воздухе при тех же

условиях; для каждой осциллограммы масштаб абсцисс (время) приведен внизу.

Тамм снял осциллограммы разрядов при электродах из различного материала, различных температурах и разных давлениях газа. Первые два фактора не влияют заметным образом на характер осциллограммы. При малых же давлениях (1 мм) в воздухе, как и в водороде при атмосферном давлении, на осциллограммах ярко выражены две сильно растянутые во времени ступени разряда. Последнее обстоятельство чрезвычайно существенно, и мы в дальнейшем еще к нему вернемся. Анализ данных показывает, что при

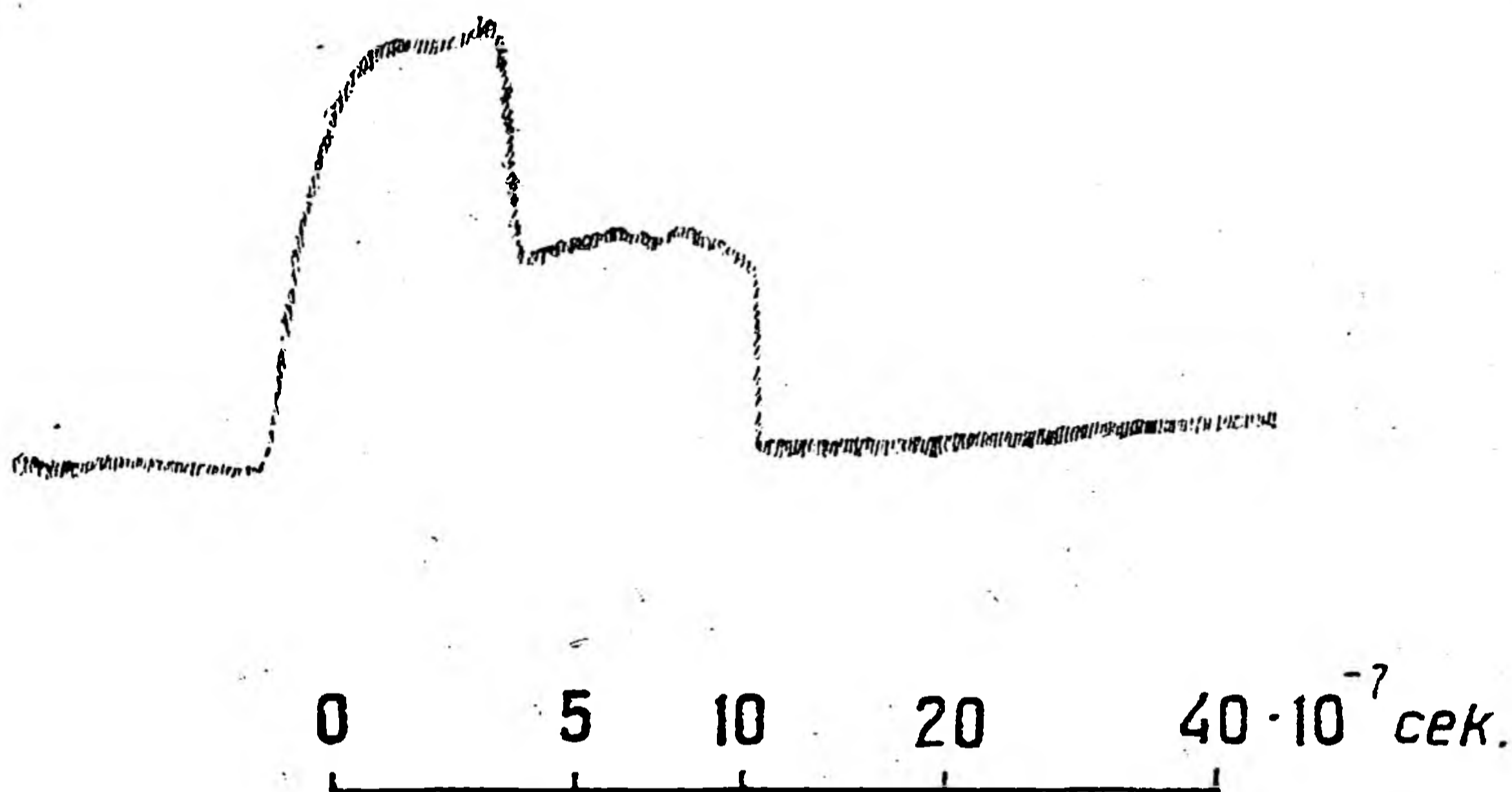


Рис. 3.

статических напряжениях пробой происходит через $\sim 10^{-7}$ секунд. После приложения напряжения, увеличение потенциала на 30% по отношению к статическому уменьшает „затягивание“ до 10^{-1} секунд. Следует отметить очень резкое, скачком, возрастание тока при пробое, возрастание, очень трудно объяснимое с точки зрения Тоунсенда.

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПРОВОЯ ПО ТЕОРИИ ТОУНСЕНДА.

Оставаясь верными теории, мы должны допустить, что через 10^{-7} секунд после включения напряжения лавина положительных ионов начинает уже воздействовать на электронную лавину. Исходя из данных для подвижности положительных ионов и построив картину движения электронной

И ионной лавин, Роговский показал, что это время должно иметь совсем другой порядок, при самых крайних допущениях оно не может быть меньше 10^{-5} секунд.

Скорость ионов (электронов) с зарядом e в поле с градиентом E обычно представляется формулой:

$$u = E \frac{e}{m} \cdot \frac{l}{v_m}, \quad (A)$$

где m — масса иона, v_m — средняя скорость теплового движения при данной температуре, а l — средняя длина свободного пути. Формула (A) верна только для тех случаев, когда скорость теплового движения значительно больше скорости, развиваемой ионом в электрическом поле. При градиентах близких к пробойному это условие не выполняется. Для скорости положительного иона азота в поле с градиентом в 30 000 V/см мы получим значение в $2 \cdot 2 \cdot 10^5$ см/сек, в то время как скорость теплового движения для него будет только $4.6 \cdot 10^4$ см/сек.

В больших полях при атмосферном давлении гораздо правильнее пользоваться формулой

$$u = \sqrt{E \frac{e}{m} \cdot \frac{2}{\pi}} \text{ см/сек}, \quad (A')$$

выведенной в предположении, что при каждом соударении ион нацело теряет свою энергию. Если произвести расчет по этой формуле, то в поле с градиентом в 30 000 V/см электрон и ион будут двигаться со скоростью соответственно в $4 \cdot 3 \cdot 10^7$ см/сек и в $0,96 \cdot 10^5$ см/сек. Нельзя считать, что предположение, положенное в основу формулы (A'), является допустимым; однако, как показывает анализ формул, в которых приняты во внимание упругие и неупругие удары молекул, формула (A') дает достаточно хорошие результаты в условиях сильно развитой ионизации.

Указаний на непосредственные измерения скоростей ионов и электронов, в больших полях, близких к пробивным, в литературе не встречается. Если считать подвижность иона в больших полях той же, что и в малых, то скорость иона в поле 30 000 V/см окажется равной 42 000 см/сек. Можно однако с уверенностью сказать, что величина

таким образом вычисленной скорости будет слишком малой. При больших давлениях и малых полях положительный ион нужно рассматривать как некоторый комплекс молекул; в высоких полях этот комплекс должен распасться, а вместе с тем должна увеличиться и скорость движения. С другой стороны, в больших полях скорость растет пропорционально не первой степени градиента поля, а только его половине, и полученное нами выше значение скорости положительного иона в $1 \cdot 10^5$ см/сек нужно считать верхним пределом истинной возможной скорости.

Величина скорости положительного иона позволяет Роговскому вычислить время, необходимое для того, чтобы электронная лавина начала меняться под воздействием лавины положительной. Исходя из общих уравнений, Роговский нашел значение чисел электронов и положительных ионов в зависимости от x (расстояния между электродами), X — градиента поля и времени приложения напряжения. Отдельно были обследованы три промежутка времени.

1) $0 \leq r = \frac{d}{v}$. За этот промежуток времени можно считать положительные ионы неподвижными и $\beta = 0$. Уравнение для электронов будет:

$$\frac{1}{v} \frac{\partial (n+v)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (n \cdot v) + \alpha (n - v),$$

а после интегрирования

$$(n-v) = e^{\alpha x} f(x - vt).$$

Функция $f(x - vt)$ определяется из следующих условий: 1) при $t=0$ и при $x=0$ $n-v=0$; 2) для любого t при $x=0$ $n-v = (n-v)_0$. Функция $f(x - vt)$ таким образом

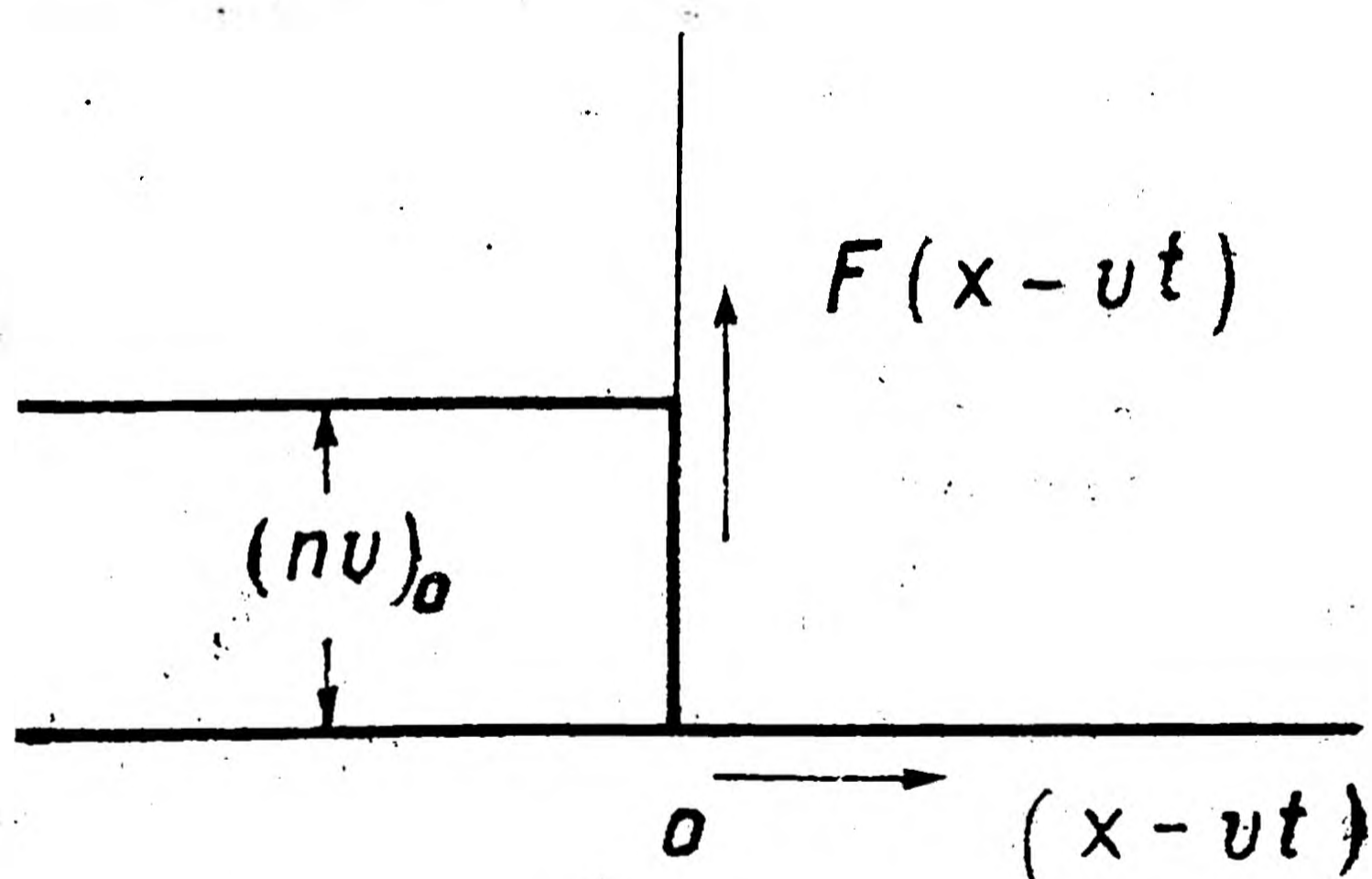


Рис. 4.

представляет прямоугольную волну (рис. 4), голова которой достигает анода за время $\tau = \frac{d}{v}$. Для положительных ионов уравнение при тех же предположениях, что и выше, можно написать следующим образом:

$$\frac{1}{u} \frac{\partial (n_+ u)}{\partial t} = (n_- v) \alpha,$$

что после интегрирования дает:

$$n_+ = \alpha (n_- v)_0 e^{\alpha x t_1},$$

где t_1 — время, прошедшее после того как электронная лавина от катода прошла вместе с абсциссой x . В момент $t = \tau = \frac{d}{v}$ число положительных ионов в зависимости от x будет выражаться формулой:

$$n_+ = \alpha (n_- v)_0 e^{\alpha x} \frac{d - x}{v}.$$

Допустимость упрощений, сделанных выше, зависит, очевидно, от значения величины η , которая задается равенством:

$$\eta = \frac{(n_+ u) \beta}{(n_- v) \alpha}.$$

К концу этого первого промежутка η равно:

$$\eta = \frac{u}{v} \frac{\beta}{\alpha} (d - x) \alpha.$$

Нетрудно путем подсчета убедиться, что η в зависимости от x меняется между $\frac{1}{100}$ и $\frac{1}{10\,000}$; наше решение, таким образом, остается вполне законным для этих промежутков времени.

2) $\frac{d}{v} \leq t \leq \frac{d}{v} + \frac{d}{u}$. Если мы для этого второго промежутка времени сохраним в силе наши допущения и будем считать положительные ионы неподвижными и $\beta = 0$, то электронная лавина не претерпит никаких изменений; ионное же положительное облако останется неподвижным, но будет расти по уравнению

$$n_+ = \alpha (n_- v)_0 e^{\alpha x} \left\{ t' + \frac{d - x}{v} \right\}.$$

Если же мы допустим, что только β равно нулю, то электронная лавина и в этом случае не изменится, ионное же облако будет перемещаться к катоду. Обратимся к

уравнениям для положительных ионов; они в данном случае будут иметь следующий вид:

$$\frac{1}{u} \frac{\partial (n_+ u)}{\partial t'} = \frac{\partial (n_+ u)}{\partial x} + \alpha (n_- v)_0 e^{\alpha x}.$$

Интегрирование дает:

$$(n_+ u) = F(x + ut') - (n_- v)_0 e^{\alpha x}$$

и приводит к функции $F(x + ut')$, которая должна удовлетворять следующим условиям:

1) в момент $t' = 0$ ($t = \tau$) n_+ равно:

$$n_+ = \alpha (n_- v)_0 e^{\alpha x} \frac{d - x}{v};$$

2) для всех значений t' при $x = d$ $n_+ = 0$.

Мы получаем таким образом для $F(z) = F(x + ut')$ при $z \leq d$

$$F(z) = (n_- v)_0 e^{\alpha z} \left\{ 1 + \alpha (d - z) \frac{u}{v} \right\},$$

при $z \geq d$

$$F(z) = (n_- v)_0 e^{\alpha d}.$$

Пренебрегая образованием положительных ионов в промежутке между $t = 0$ и $t = \tau$ [опуская член $\alpha (d - z) \frac{u}{v}$,

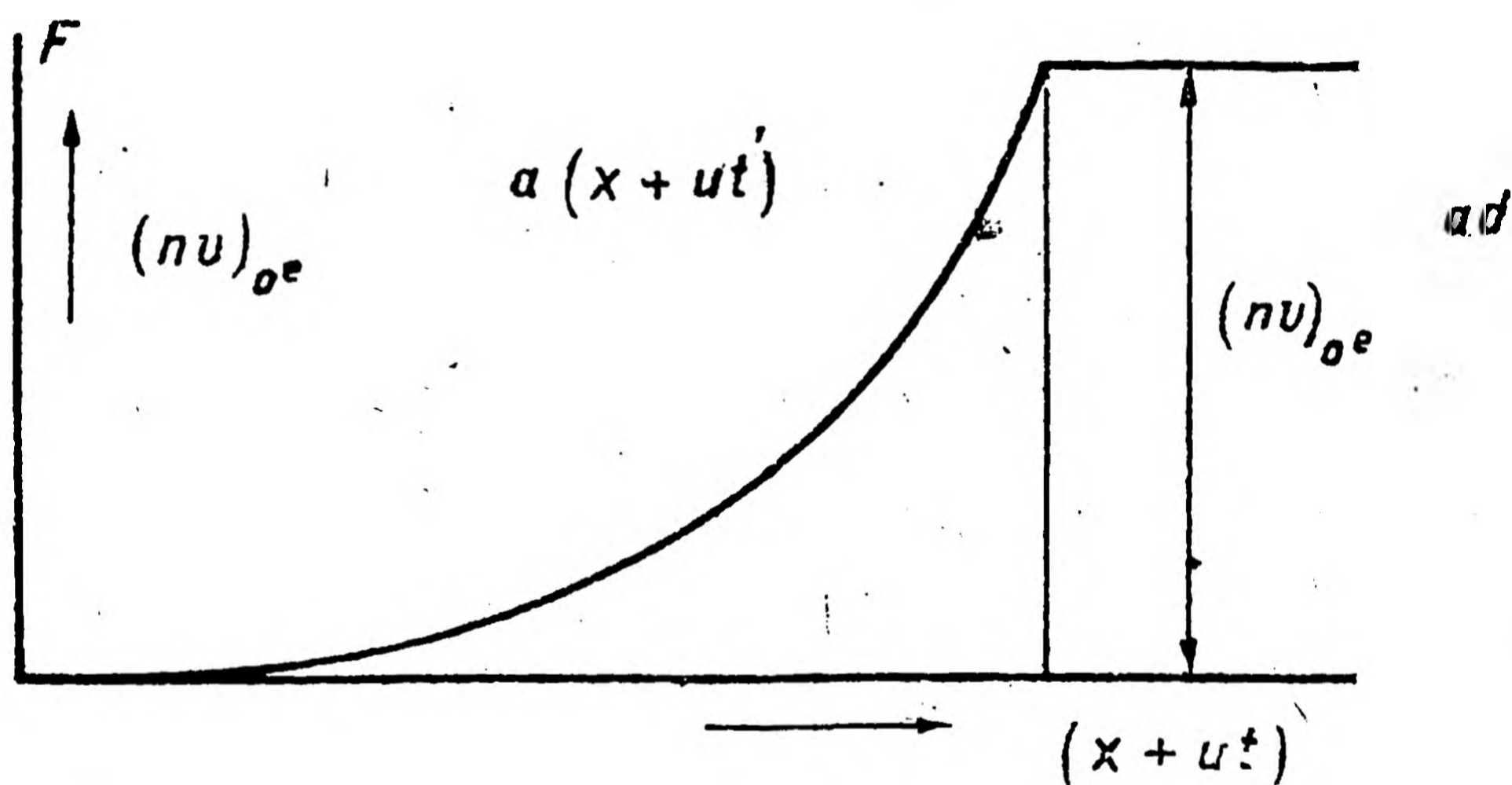


Рис. 5.

меньший единицы], мы получим $(n_+ u)$ как разность движущейся от катода со скоростью u волны $F(x + ut')$ и функции пространства $(n_- v)_0 e^{\alpha x}$ (рис. 5). Рис. 6а и 6б показывает перемещение положительного объемного заряда. Анализ η показывает, что эта величина к концу второго промежутка достигает больших значений, близких к единице, и здесь

уже возможна понижение положительными ионами. В следующий третий промежуток времени происходит пробой.

3) $\frac{d}{v} + \frac{d}{u} \leq t \leq \frac{2d}{v} + \frac{d}{u}$. Считая β отличным от нуля, аналогично предыдущему легко показать, что число электро-

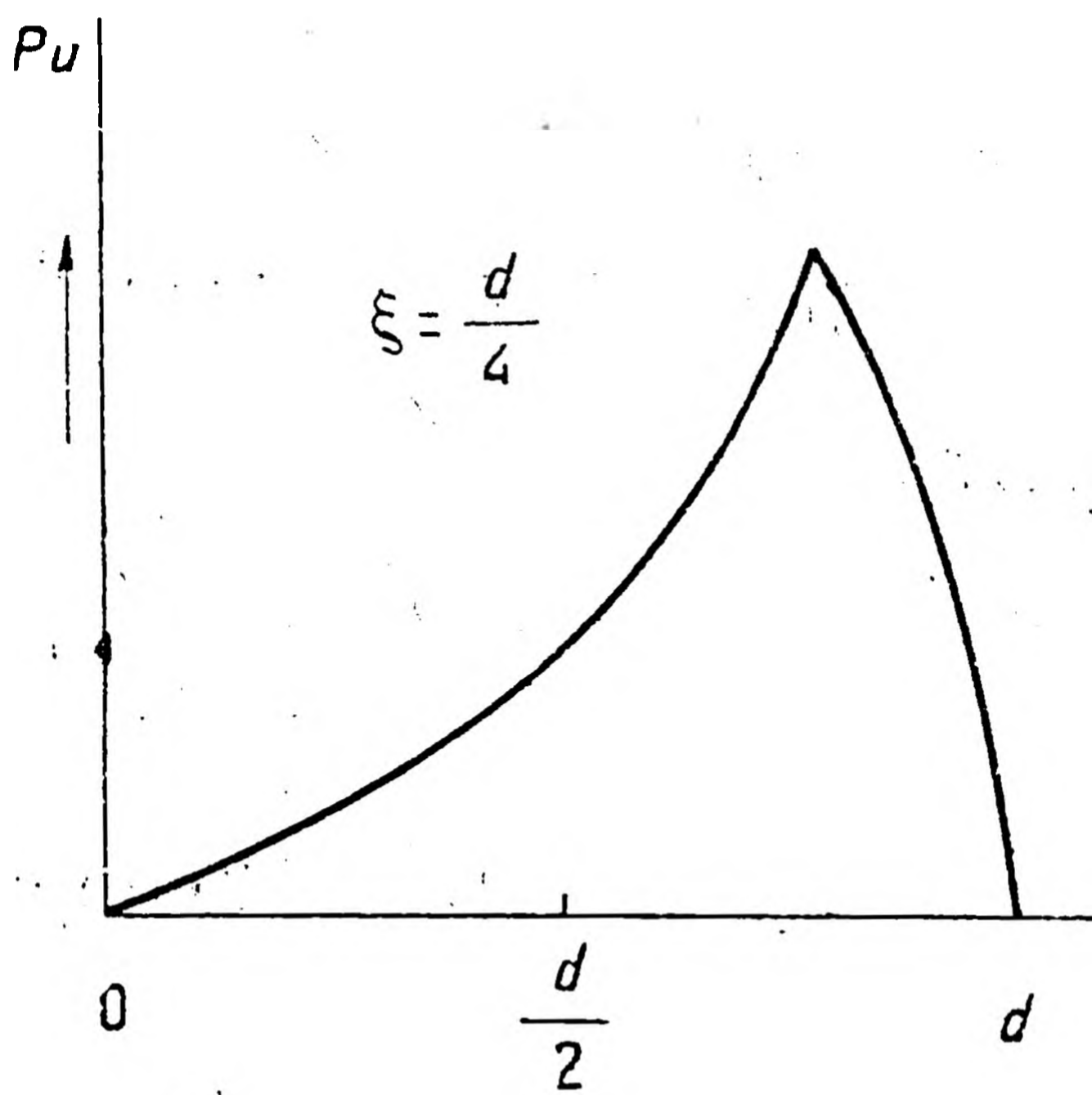


Рис. 6 а

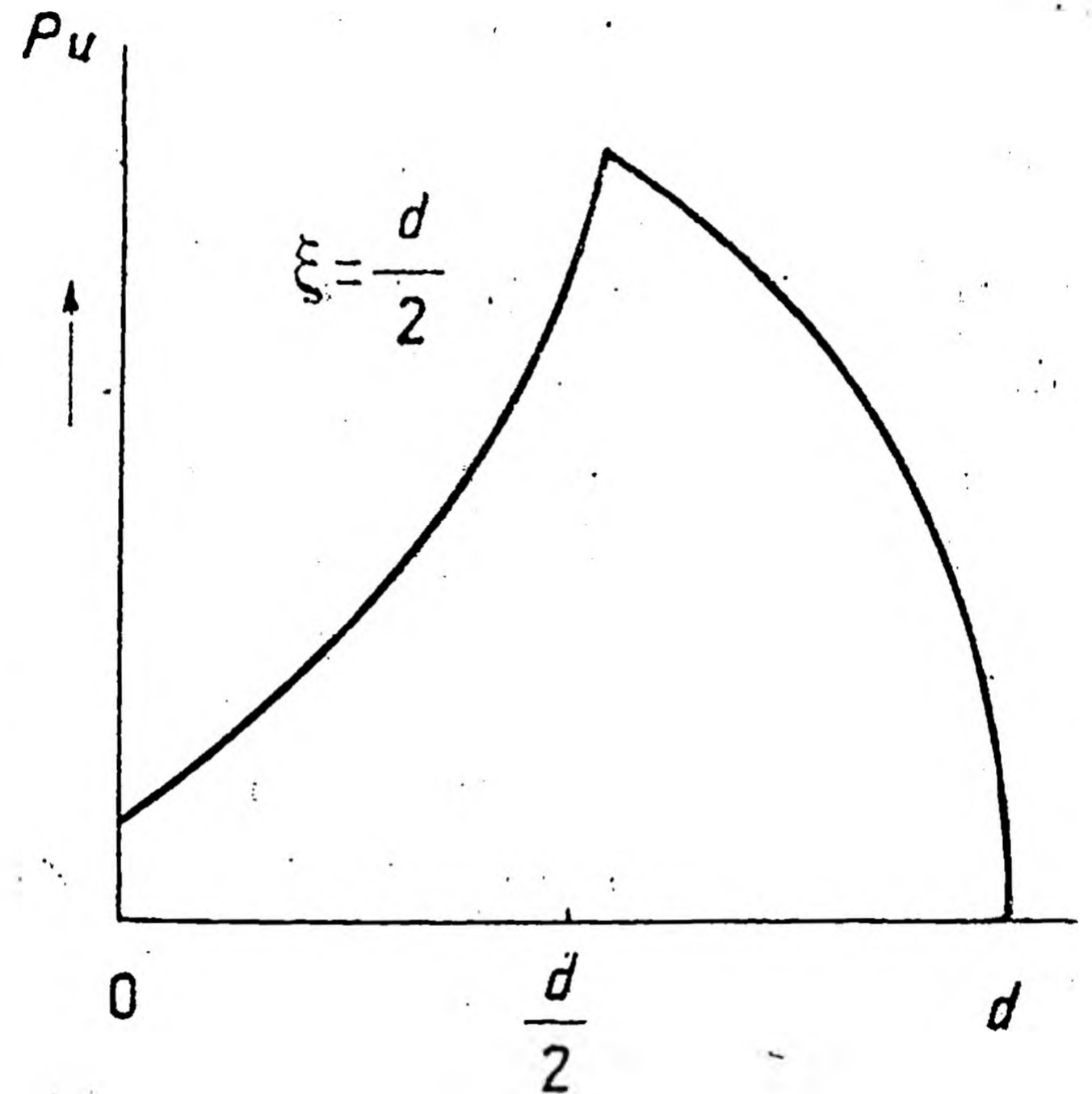


Рис. 6 б

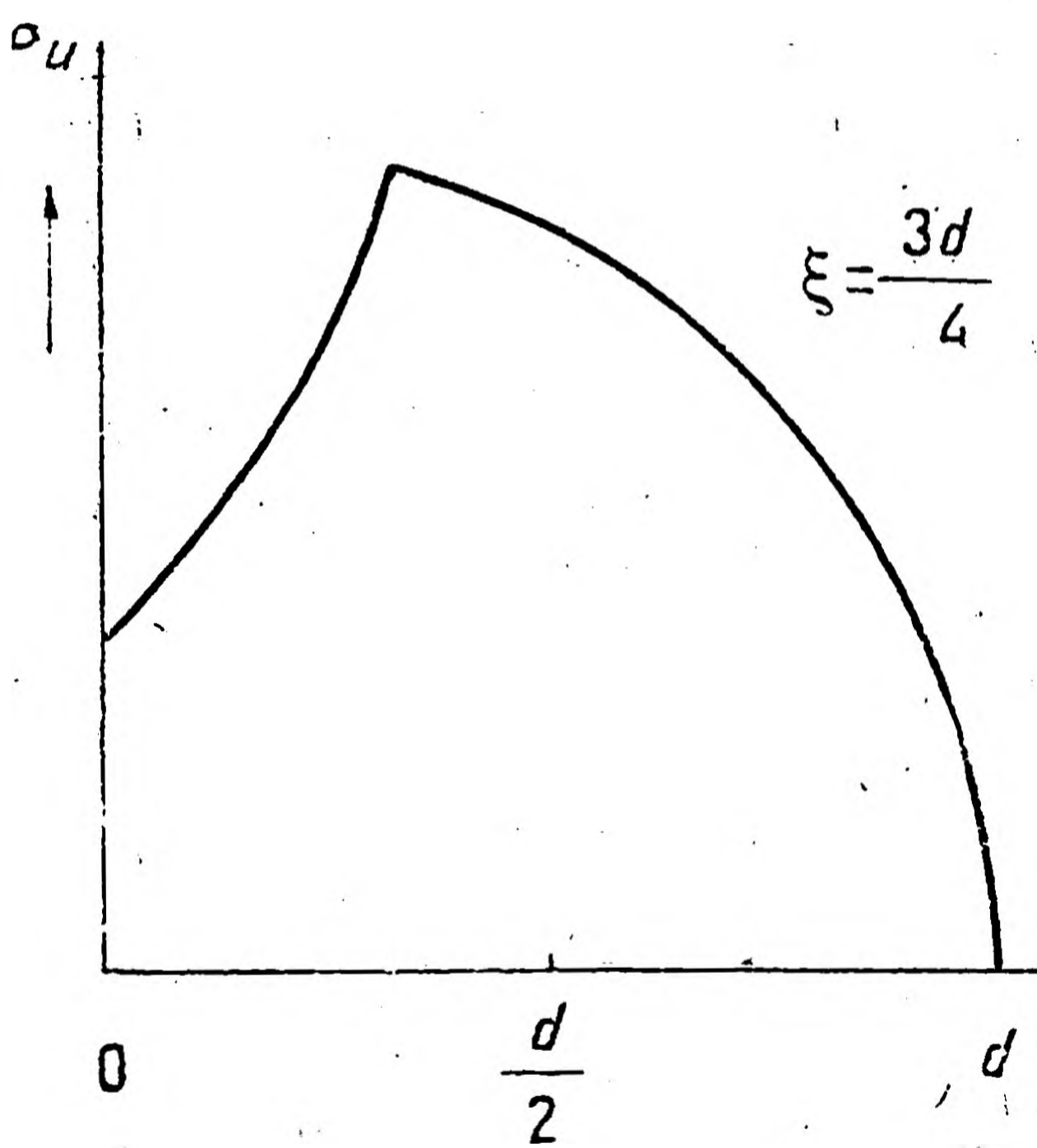


Рис. 6 в

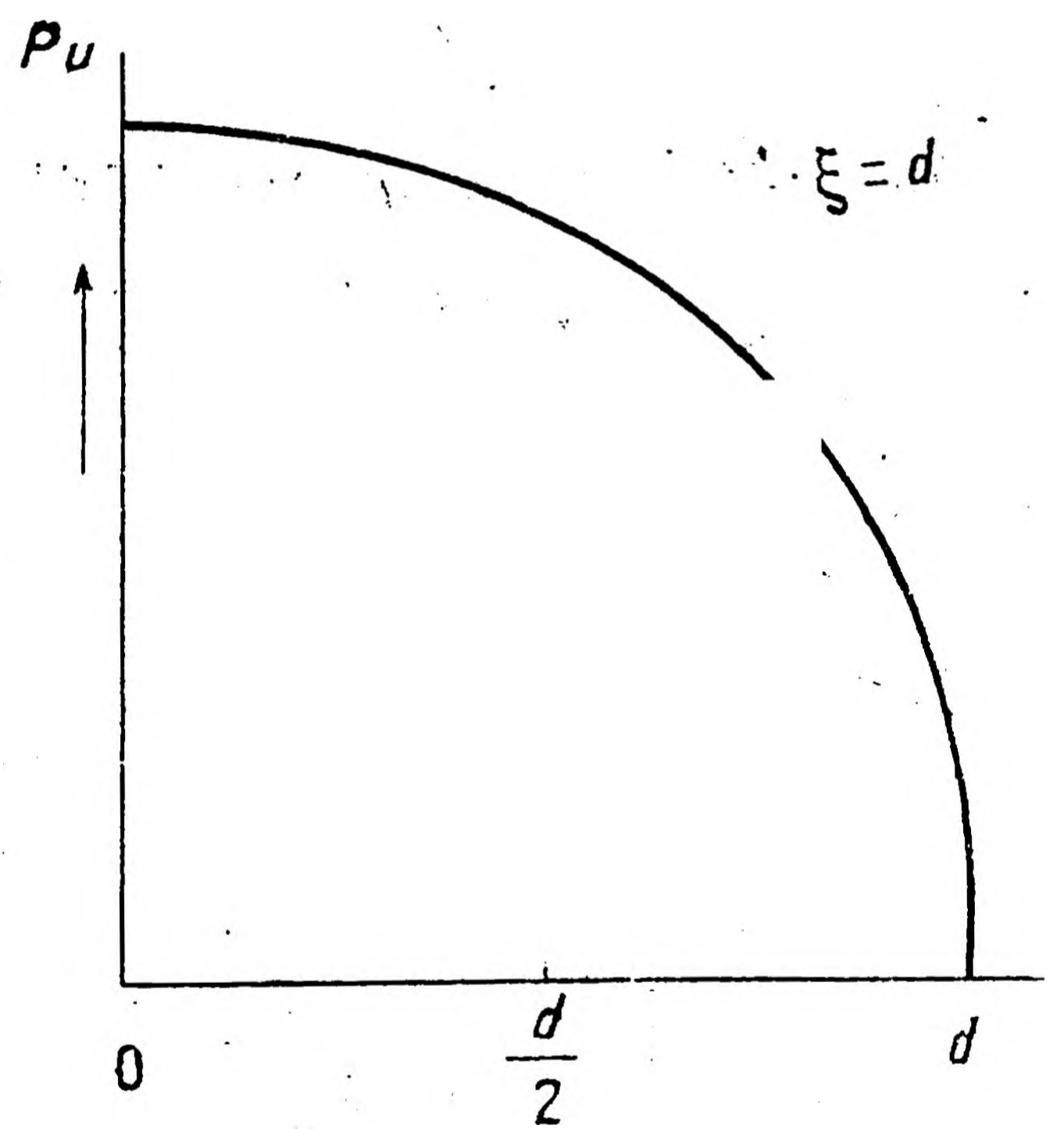


Рис. 6 д

нов на аноде к концу этого промежутка времени должно задаваться уравнением:

$$(n - v) = (n - v)_0 e^{\alpha x} \left\{ 1 + \frac{\beta}{\alpha} e^{\alpha d} - \frac{\beta}{\alpha} - \beta x \right\},$$

а так как α всегда больше β , то в этом промежутке времени будет происходить сильное возрастание электронной

лавин, — здесь начинается взаимодействие лавин, ведущее к пробое. Считая, что пробой происходит за время равное $\frac{d}{u}$, мы для расстояния между электродами в 1 см получим для времени образования лавин и пробоя значение, пользуясь вышеприведенными значениями скорости иона, в $1 \cdot 10^{-5}$ см/сек для поля с градиентом в 30 000 V/см.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ТОУНСЕНДА С ОПЫТОМ.

Данные теории, таким образом, находятся в резком противоречии с опытом; эксперимент показывает, что пробой при нормальных статических напряжениях следует через $\sim 10^{-7}$ секунд по наложении напряжения; теория требует времени в сотни и тысячи раз большего для достаточного развития ионизационных процессов. Разногласие возникает из-за малой подвижности положительных ионов. Можно думать, — на это указывает сам Роговский, — что значение принятой подвижности ионов нуждается в некоторой поправке. Как показывают опыты Демпстера (Dempster) для длины свободного пути иона нужно брать большие значения, чем делается обычно. По опытам этого ученого оказалось, что подвижность водородных ионов в гелии в 9 раз больше той, которая подсчитывается по формулам кинетической теории газов.

Нетрудно однако видеть, что, даже допустив этот же эффект для ионов кислорода и азота, мы заметным образом не изменим верхнего предела их скоростей, так как последняя растет пропорционально корню квадратному из длины свободного пути. Для того чтобы таким увеличением объяснить расхождение эксперимента с теорией, нужно считать, что длина свободного пути иона в 10^4 и даже в 10^6 раз больше молекулярной, что представляется совершенно невозможным, каким бы несовершенным ни считали мы современный экспериментальный материал.

Анализ осциллограмм приводит и к другим затруднениям. Мы уже указывали на ступенчатый характер разряда, очень хорошо заметный в случае водорода и воздуха при относительно малых давлениях. По Тоунсенду мы

должны допустить ионизацию во всем искровом промежутке, что приводит к ряду невозможных заключений. Из осциллограмм легко подсчитать, что количества электричества, протекающие в цепи для одной из ступеней разряда, равны $2 \cdot 10^{-6}$ С; приблизительно этой же величины положительный заряд должен остаться в пространстве между электродами. Объемный положительный заряд будет в 200 раз больше зарядов на электродах при равномерном поле, и в силу этого объемный заряд должен вызвать „чудовищное“, как пишет Роговский, искажение поля. В конденсаторе с разностью потенциалов на обкладке v , расстоянием между ними d и равномерно расположенным положительным объемным зарядом, градиент электрического поля в зависимости от расстояния выражается формулой:

$$E = \frac{v}{d} - 2\pi r d \left\{ 1 - \frac{2x}{d} \right\} = 4\pi\sigma - 2\pi q \left\{ 1 - \frac{2x}{d} \right\},$$

где σ — поверхностный заряд обкладок конденсатора в случае равномерного распределения потенциала, q — общий объемный заряд в конденсаторе. Если допустить, что q только в 2 раза больше σ , то при $x = d$ градиент поля будет уже в 2 раза больше среднего; при $q = 200\sigma$ сила поля в точке $x = d$ окажется в 100 раз больше средней, для $x < \frac{d}{2}$ поле изменит свое направление с тем, чтобы из другого электрода при $x = 0$ сделаться снова в 10 раз большим среднего. В подобных условиях совершенно нельзя себе представить постоянства тока и напряжения в искре, если вспомнить чувствительность ионизационных явлений к изменениям поля. Ионизация во всем искровом промежутке становится, таким образом, сомнительной.

Для выяснения механизма пробоя в конце 1928 г. Роговский произвел исследование строения свечения при искровом разряде.

Исследование производилось фотографическим путем при пробоях ударной нагрузкой. Плоские электроды помещались в стеклянный сосуд, который мог быть откачан и затем наполнен исследуемым газом; вращением одного из шлифов можно было менять расстояние между электродами.

В сосуде на особом шлифе помещались трубочки с радио-вым препаратом для возбуждения начальной ионизации газа.

Напряжения на разрядник подавалось от особой схемы для получения импульсов прямоугольной формы, длительность которых менялась от нескольких единиц до сотни 10^{-7} сек.

В виду того, что интенсивность одного разряда оказывалась слишком малой и не вызывала заметного почернения пластинки, для одного и того же снимка производилось от 50 до 100 пробоев в одних и тех же, конечно, условиях опыта.

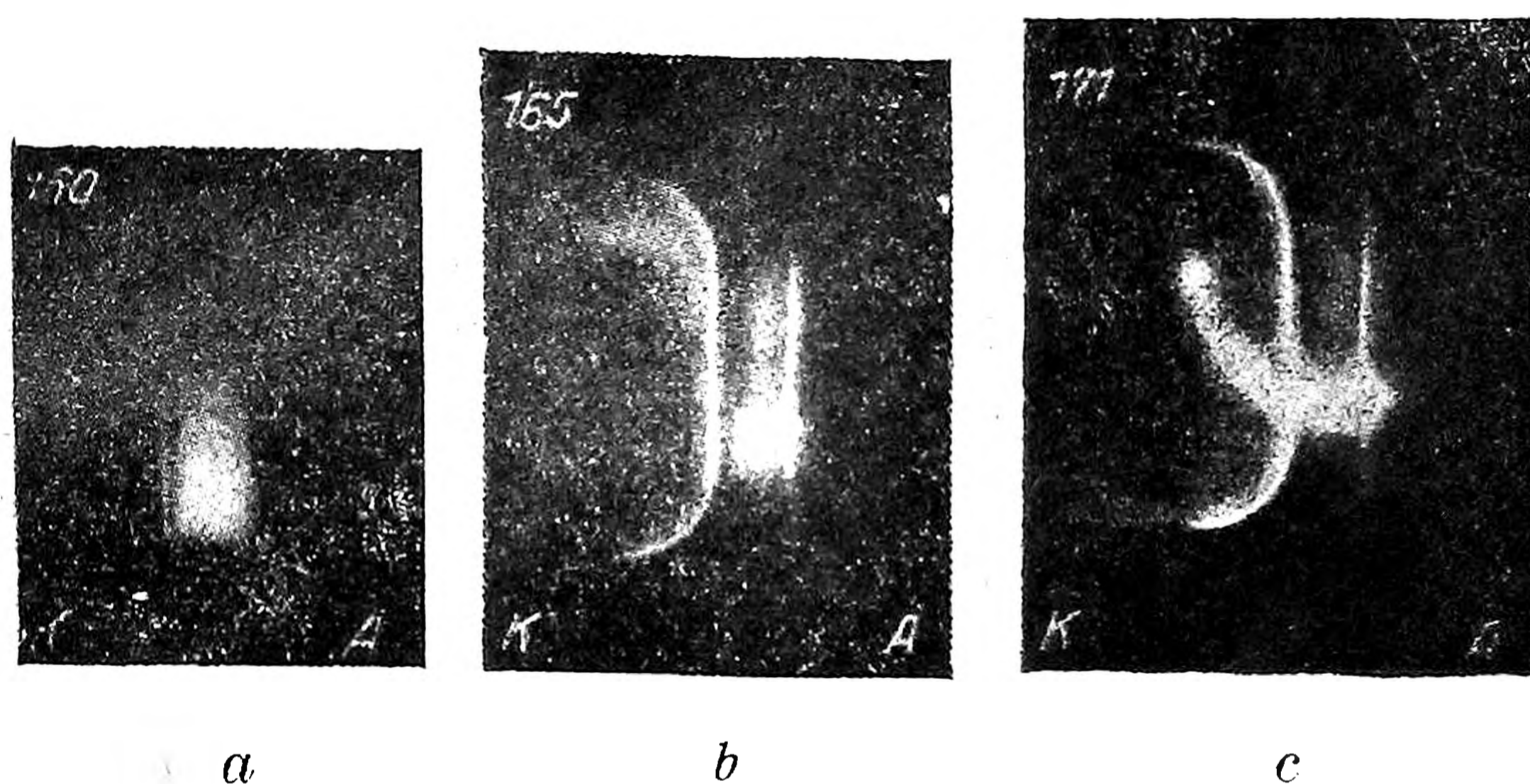


Рис. 7.

Как было показано при осциллографическом исследовании пробоя, в разряде следует отличать две ступени; первая ступень разряда при атмосферном давлении очень коротка, при очень малом, наоборот, длина ее „бесконечно велика“, в разрядном пространстве глазом наблюдается „тлеющее“ свечение.

Фотографии, снятые Роговским, показывают, что при коротких наложениях напряжения, когда удается зафиксировать свечение, отвечающее первой ступени разряда, оно даже и при давлениях в 40 мм ртутного столба имеет тот же характер, что и при тлеющем разряде; при переходе к импульсам большей длительности свечение принимает ту форму, которая до сих пор и была только известна, — форму сплошной светящейся полосы. На фотографиях *a*, *b*, *c* и *d* (рис. 7) представлены данные Роговского для пробоя воздуха при 40 мм давления и расстоянии между

электродами в 3 мм при импульсах разной длительности. На снимках отчетливо видно Круксово темное пространство и сильно развитое отрицательное свечение тлеющего разряда.

Эта работа Роговского еще далее углубляет противоречия теории Тоунсенда; полная аналогия строения свечения при пробое воздуха в области уже сравнительно высоких давлений со строением свечения тлеющего разряда, где прохождение тока развивается в сильно искаженном объемными зарядами поле, прямо говорит против представления об искровом разряде, как о разряде в равномерном поле.

Ионизация положительными ионами несущественна в тлеющем разряде и не всегда имеет здесь место; она идет только в длинных трубках в колонне положительного свечения; ни этой колонны ни второго темного Фарадеева пространства нет на фотографиях Роговского. Сплошное строение свечения являлось всегда очень веским доказательством ионизации во всем пространстве обоими носителями электричества; по Роговскому оно возникает в результате вторичных процессов, связанных, повидимому, с нагреванием (местным) электродов и вырыванием отсюда положительных ионов металла. Если изложенные опыты и нельзя еще считать решающими, во всяком случае они представляют значительный интерес и являются ценным материалом для всякой новой теории рассматриваемых явлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Работы Роговского показывают, что в теории Тоунсенда есть очень глубокие трещины.

Роговский не выдвигает никакой новой законченной теории. По его мнению, несомненно только, что пробой начинается с ионизации электронами, далее возможен ряд вторичных процессов, поддерживающих разряд. Можно думать, что положительные ионы, образующиеся достаточно близко у катода, бомбардируют его и вырывают новые электроны; можно думать, что они рекомбинируют с излучением,

которое дает фотоэффект с электродов и т. д. Все эти возможности были предусмотрены еще Тоунсендом, но в свое время были оставлены, как не удовлетворяющие эксперименту. Может быть, анализ этих процессов с точки зрения новых представлений приведет теперь к иным заключениям, чем во времена Тоунсенда.

В заключение нам хотелось отметить вместе с Роговским кардинальную роль осциллографического изучения процесса пробоя, позволившего этому ученому заново поставить перед физикой проблему разряда в газах.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Townsend. Ionisation der Gase (Handbuch der Radiologie I).
2. Seeliger. Gasentladungen.
3. Algermisser. Ann. der Physik 19. 1007, 1906.
4. Peek. E. T. Z. 37, 246, 1916.
5. Leontiewa. Physikalische Zeitschrift. 23, 133, 1922.
6. A. Pedersen. Ann. der Physik. 71, 317, 1923.
7. Holst und Ostherius. Phil. Mag. 46, 1117, 1923.
8. O. Burawoy. Archiv fur Elektrotechnik. 16, 186, 1926.
9. Dempster. Phil. Mag. (7), Bd. 3, 115, 1927.
10. Rogowsky. Arch. fur Elektrotechn. 16, 496, 1926.
11. Rogowsky. Flegler, Tamm. Arch. fur. Elektrotechn. 18, 479, 1927.
12. Tamm. Arch. für Elektrotechn. 19, 235, 1928
13. Rogowsky. Archiv für Elekt. 20, 99, 1928.
14. Rogowsky und Tamm. Archiv fur Elektrotechn. 20, 107, 1928.

Б И Б Л И О Г Р А Ф И Я.

Н. Н. СЕМЕНОВ. Современное учение о скоростях газовых химических реакций. (Серия „Новейшие течения научной мысли“ кн. 19. ГИЗ. М.—Л. 1929 г. Стр. 127. Ц. в/п. 1 р. 28 к.

Физическая химия нашего времени заметно ушла вперед сравнительно с классической физико-химией. В связи с развитием учения о строении атомов и молекул появился ряд проблем пограничного между физикой и химией характера. Сюда прежде всего относится вопрос о механизме химических реакций. Классическая физико-химия подходила к химической реакции, главным образом, со стороны ее термодинамического содержания. Феноменологический метод термодинамики привел к уравнению изохоры, к учению о сосуществовании фаз и т. д. Даже химическая кинетика имела в прежнее время скорее феноменологический характер, поскольку химики в области теории кинетики реакций ограничивались общим видом уравнений скоростей реакций разных порядков. Сложные попытки некоторых физиков-теоретиков (Б о л ь ц м а н и др.) подойти к вопросам химической кинетики, используя кинетическую теорию газов и статистическую механику, не доходили до химиков. Известен отзыв О с т в а л ь д а о „Газовой теории“ Б о л ь ц м а н а (книге, в которой большая глава посвящена кинетическому обоснованию диссоциации газов), как о Сизифовом труде, оказавшемся безрезультатным.

В настоящее время дело существенным образом изменилось. Накопился ряд хорошо проведенных экспериментальных работ, изучено довольно много простых реакций в газовой среде и собран довольно большой количественный материал. Естественно, что в связи с этим возникла потребность осмыслить результаты опытов и создать теорию, объясняющую кинетику в зависимости от многообразных условий реакций. В последнее время известную роль в этом сыграло растущее влияние каталитических реакций в химической практике.

Ошибочно думать, что химическая кинетика — это узкая, обособленная глава физической химии, представляющая интерес только для тех химиков, которые научно в этой области работают. Поскольку объектом химического исследования является изучение той или иной реакции, понятно, что вопрос о том, как осуществляется каждый элементарный акт процесса и как это сказывается на макроскопической картине явления, существенный и, так сказать, насущный вопрос. Чаще всего реаги-

рует не обыкновенная, устойчивая, нормальная молекула, а молекула в особом, возбужденном, „патологическом“, активном состоянии. Для выяснения этого вопроса о природе активации нужна совместная работа химиков с физиками, владеющими таким тонким и точным методом, как спектроскопия атомов и молекул. Далее кинетика ставит и второй вопрос о течении реакции во времени и об условиях регенерирования активных молекул. Не только в русской, но и в иностранной литературе, до сравнительно недавнего времени, не было книги, достаточно полно трактующей эти вопросы. Всего несколько лет тому назад появилась посвященная кинетике книга Гиншельвуда, и только в новейших книгах по статистической механике (Толмана, Фаулера) уделяется достаточно внимания учению о химической скорости.

Книгу Н. Н. Семенова надо признать своевременной, нужной и полезной. Прежде всего чувствуется, что автор пишет о близком, хорошо известном ему предмете. Интересные и ценные работы Н. Н. Семенова по кинетике взрывных реакций и по цепной теории нашли достаточное отражение в рецензируемой книге. Ясно и понятно изложен вопрос об активации. Удачно подобран материал, начиная с простых реакций Поляни, идущих практически без всякой активации, и кончая сложным вопросом о мономолекулярных реакциях. Интересна глава о взрывах. Думаю, что в ней для химиков будет много нового, поскольку последние привыкли все взрывы считать тепловыми. Изложение живое, увлекательное, но не везде одинаково ровное. В некоторых местах автор достаточно популярен (предполагая у читателя лишь элементарные сведения), зато в других местах сложные подчас формулы даются без вывода. Поскольку книга рассчитана на среднего химика, не мешало бы ввести хоть бы маленькую главу, посвященную элементам кинетической теории, давши в ней уравнение для числа столкновений и Больцмановский e -закон. Главу об активации хорошо бы дополнить указанием на преддиссоциацию (В. Анри),! имеющую большое значение в кинетике реакций с многоатомными молекулами. Книга по существу является маленькой монографией и может побудить многих к более детальному ознакомлению с предметом. Одно из достоинств книги в том, что она сразу вводит читателя в суть вопросов кинетики и держит его все время на высоте современных достижений, не скрывая трудностей и нерешенных проблем.

Пожелаем книге успеха.

Я. Сыркин.

МАКС ПЛАНК. Введение в механику деформируемых тел. Перевод с немецкого Л. Я. Штрума под редакцией проф. Н. П. Кастирина. ГИЗ. М.—Л. 1929 г. Стр. 207. Ц. 2 р. 50 к.

„Введение в механику деформируемых тел“ служит естественным продолжением книжки того же автора „Введение в общую механику“, изданной ГИЗом в русском переводе и получившей широкое распространение в качестве прекрасного пособия по теоретической механике.

Рецензируемая книга содержит в себе основы механики деформируемых тел, необходимые для дальнейшего детального изучения теории упругости и гидродинамики. Содержание книги разделено на три части. В первой части излагаются общие кинематические и динамические законы движения деформируемых тел; вторая часть — бесконечно-малые деформации — содержит элементы теории упругости и акустики; в третьей части, носящей заглавие „конечные деформации“, излагаются основы гидродинамики идеальных и вязких жидкостей.

Монографии и руководства, принадлежащие М. Планку, при краткости и изяществе изложения поражают богатством содержания, глубиной мысли и размахом научного синтеза. Все эти качества присущи и рецензируемой книге. Несмотря на свой незначительный объем, книга охватывает обширный материал и дает читателю солидные сведения в области механики деформируемых тел, которые могут служить вполне достаточной подготовкой для чтения специальных сочинений по гидродинамике, аэродинамике и теории упругости, а также и для самостоятельной научной работы. Изложение отличается строгостью, ясностью и изяществом и не требует от читателя особой математической подготовки, выходящей за пределы основных сведений по дифференциальному и интегральному исчислению. Особенно обращает на себя внимание искусство автора удивительно просто и наглядно излагать такие вопросы, которые в обычном изложении требуют сложных математических выкладок, нередко затемняющих физическую картину явления, так что физика приносится в жертву математике. В книге М. Планка достигнуто гармоническое сочетание физического содержания и математического аппарата, который, при всей своей строгости, не отвлекает внимание читателя от физической стороны изложения.

Перевод книги выполнен тщательно и аккуратно. Язык перевода вполне удовлетворителен, если не считать некоторых незначительных неправильностей стилистического характера, вызванных стремлением переводчика сделать перевод по возможности близким к оригиналу.

В виду острого недостатка в русской научной литературе сочинений, содержащих введение в механику деформируемых тел, появление прекрасной книги М. Планка в русском переводе нужно всемерно приветствовать.

Эта книга может быть с успехом рекомендована всем, желающим основательно изучить теоретическую механику, а также и лицам технических профессий, которые желают восполнить и углубить свои сведения в этой области.

Книга издана очень хорошо; опечаток почти нет.

Цена книги невысокая и вполне доступная.

Н. Бухгольц.

М. М. СИТНИКОВ. Ионные процессы и некоторое их техническое использование. Труды Государственной физико-технической лаборатории. Вып. 7. Изд. НТУ ВСНХ СССР. Москва. 1929.

В работе М. М. Ситникова, главным образом, рассматриваются: 1) прохождение электрического тока через газообразную среду в том случае, когда средняя длина свободного пути электрона несколько больше или того же порядка, что и расстояние между электродами, 2) способы управления газовой проводимостью и 3) ряд практических применений в виде газовых преобразователей, главным образом, для выпрямления и для генерирования колебаний высокой и низкой частоты.

Автор произвел более глубокий, чем это делалось ранее, анализ явления проводимости газовой среды, принимая при этом во внимание не только длину свободного пути электрона и расстояние между электродами, но также и соотношение между электрическими и тепловыми скоростями молекул и электронов. Особому рассмотрению подвергнуто явление прохождения тока в парах ртути, и найдена связь между минимумом потерь и приблизительным равенством между средними электрическими и средними тепловыми скоростями движущихся электронов.

Приведенные в работе диаграммы движения электрона дают возможность определить зону проводимости при плоских электродах при отсутствии объемных зарядов. Кроме того, приближенно определена траектория электрона для того же случая плоских электродов, но при наличии объемных зарядов, и таким образом, сделан шаг к получению решения для этого важного с технической точки зрения случая. Аналогичные результаты получены и для случая цилиндрических коаксиальных электродов. Приведенные по этим вопросам данные позволяют подойти к решению ряда технических задач, что и сделано автором в последующих главах, в которых приведен ряд выполненных устройств с некоторыми данными их испытания.

Кроме этих наиболее разработанных вопросов названный труд М. М. Ситникова содержит еще ряд других, менее разработанных, но важных положений, характеризующих оригинальность воззрений автора на природу ионизации в более сложных случаях. В частности, в работе имеется ряд ценных указаний на явления, имеющее место в ртутных выпрямителях, в твердых и жидких диэлектриках при их ионизации, а также в пустотных трубках при очень высоких разрежениях.

Посвященная рассмотрению вопросов, решением которых в настоящее время заняты крупнейшие лаборатории за границей (главным образом Соед. Шт. Сев. Америки), работа эта дает новый ценный материал и естественно должна привлечь внимание специалистов к дальнейшему изучению ионных процессов, техническое использование которых сулит еще более широкое практическое применение, чем то, которое мы имеем в электронных приборах, без тех недостатков, которые обнаруживаются

в последних, и которые связаны с наличием в них зарядов одного знака.

Оригинальность, строгое, но в то же время и достаточно доступное изложение делает появление данной работы крайне своевременным.

М. Лапиров-Скобло.

ПРОФ. Г. Г. ДЕ-МЕТЦ. *Общая методика преподавания физики.* ГИЗ. 1929. Стр. 423. Ц. 3 р. 75 к.

Проф. Г. Г. Де-Метц — один из тех деятелей науки, которые полагают свой долг не только в содействии развитию знаний, но и в их распространении. С 1906 г. он стоял во главе журнала „Физическое Обозрение“, который был незаменимой и незамененной школой русских учителей физики; по его инициативе был создан и под его руководством развивался и жил физический кабинет Педагогического музея в Киеве; им было написано множество статей и сделаны многочисленные доклады по вопросам подготовки учителей физики, по введению лабораторного метода, по описанию работ, приборов, установок.

В рассматриваемой книге Де-Метц делится своими знаниями и опытом с обширной аудиторией нашего учительства и студенчества. Причина, побудившая его взяться за перо, так выяснена в предисловии: „В нашей литературе мы имеем ряд известных пособий по методике физики... Казалось бы, что этого вполне достаточно. Однако, когда приходится встать лицом к лицу с современной аудиторией, сейчас же чувствуется потребность уйти глубже в современность и сильнее проникнуться новыми идеями и новыми приемами работы“.

Опираясь как на свои наблюдения и опыт, так и на подробный анализ русской и иностранной литературы (общепедагогической и специально физической), автор имеет в виду „довести читателя до такого состояния, когда он сам, вооруженный знаниями пережитого опыта, мог бы наилучшим образом примениться к действительной обстановке своего преподавания и сделать его плодотворным“. В искусном проведении этой тенденции заключается главная особенность и оригинальность книги.

Глава I посвящена общим педагогическим соображениям и лишь отчасти касается методики физики. Рассмотрены общие вопросы: условия успешности обучения, способы составления программ, роль учителя и т. д. Анализ приводимых мыслей постепенно выясняет основные черты новой методики физики и устанавливает, что она предъявляет учителю очень высокие требования.

Глава II. Эволюция преподавания физики за границей. Очень поучительна подробно рассказанная история методических исканий в Америке.

Глава III. Эволюция преподавания физики в русской школе. В высшей степени важная глава. Учитель должен знать, что было сделано в условиях старой школы для улучшения постановки физики, тем более, что

во главе этих исканий стояли такие выдающиеся профессора, как Ф. Н. Шведов, Н. А. Умов, О. Д. Хвольсон и ряд лучших преподавателей физики.

Глава IV. Единая трудовая школа. После истории развития идей трудовой школы, начиная с Коменского, ярко описано положение физики в нашей трудовой школе.

Глава V. Составление заданий по физике и их проработка. Обстоятельный обзор как методики составления заданий с многочисленными примерами, так и общее изложение существа методов Далтон-плана, проектов и т. д.

Глава VI. Положение физики в профессиональных школах и в школах ФЗУ. Приведены учебные планы и программы этих школ и оценено их современное состояние по отзывам руководителей и работников в этой области просвещения.

Глава VII. Положение физики на рабфаках; отмечено, что именно этот тип школ рассматривает физику, как отдельную научную дисциплину.

Глава VIII. Научная организация труда в школе и учет работы. Интересно разобраны американские опыты; приведены многочисленные примеры трестов.

Глава IX. Рассмотрена организация подготовки учителей физики в Германии, Франции и у нас.

Глава X. Физический кабинет и лаборатория. Эта глава мало дает студенту и учителю, так как все затронутые в ней вопросы рассмотрены слишком кратко. Правда, есть многочисленные ссылки на существующую литературу, но это лишь отчасти исправляет существенный недостаток этой важнейшей для учителя главы.

Последняя XI глава рассматривает вопрос об учебнике физики и дает очень полный и обстоятельный список русской литературы (до 1928 г.).

Из этого обзора содержания книги вытекает следующее заключение:

1. В книге совершенно не затронута методология физики, состояние которой сильно отражается на методике.

2. При изложении различных методических систем и тенденций автор везде намеренно избегает высказывать свое мнение, предоставляя читателю составить собственное воззрение на изучаемый вопрос. Для студентов и начинающих учителей это трудная задача.

3. Недостаточно разобрана организация физического кабинета и лаборатории.

4. Очень хорошо изложена эволюция методики физики и превосходно выяснены положения физики в школах разных типов (за границей и у нас), современные общепедагогические идеи и их связь с методическими тенденциями в области преподавания физики. В нашей литературе до сих пор не было столь полного и прекрасно составленного обзора идей, определяющих положение физики в наших школах и ее современную методику.

Книга проф. Г. Г. Де-Метца является очень полезным и нужным пособием как для учителя, так и для студента.

Н. К.

A. S. EVE and D. A. KEYS. *Applied Geophysics in the Search for Minerals*. Pp. VIII + 253. Cambridge University Press. 1929. Ц. 12 s. 6 d.

ИВ и КЭЙС. Прикладная геофизика в применении к отысканию руд.

Книжка, написанная двумя канадскими физиками, посвящена изложению современных физических методов горной разведки (магнитных, электрических, электромагнитных, гравитационных, сейсмических, радиоактивных, термических и др.). Авторы дают ясное и живое описание теоретических и практических основ этих методов, избегая сложных математических выкладок и перегрузки изложения мелкими техническими деталями. Последние качества позволяют считать эту книжку прекрасным введением в новую важную область практической геофизики, сделавшуюся в последние годы за границей и у нас предметом отдельного преподавания в большинстве высших учебных заведений (Горных Академиях, Университетах, Политехнических институтах и прочее). Простота изложения и большое количество примеров применения разбираемых методов в полевой практике делают книжку интересной не только для специалистов разведчиков, но и для геологов, физиков, инженеров и практических деятелей горного дела.

К недостаткам книги следует отнести, во-первых, несколько неравномерное распределение материала по отдельным главам: так, описанию электрических и электромагнитных методов, которые в настоящее время находятся еще в стадии разработки и полевых испытаний, уделено столько же места, как и хорошо разработанным и чаще применяющимся на практике магнитным, гравитационным и сейсмическим методам, во-вторых, авторы совершенно не касаются комбинированных методов разведки (например, магнитный совместно с гравитационным, сейсмический с гравитационным и пр.), которые теперь усиленно разрабатываются и которые позволяют добиться большей определенности при геологической интерпретации геофизических наблюдений, произведенных на поверхности земли и, в-третьих, авторы вообще уделяют мало внимания вопросам геологической интерпретации произведенных измерений, тогда как этот вопрос для практики имеет решающее значение.

Несмотря на указанную здесь неполноту изложения книжку следует признать заслуживающей самого широкого распространения, и перевод ее на русский язык, с соответствующими добавлениями, является насущной, давно назревшей, необходимостью.

М. Поликарпов.

K. W. F. KOHLRAUSCH. Radioaktivität (Handbuch der Experimentalphysik, Herausgegeben von W. Wien, F. Harms und H. Lenz). Pp. X + 885, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928, R. M. 80.

КОЛЬРАУШ. Радиоактивность.

Литература по радиоактивности не испытывает недостатка в обстоятельных монографиях. На первом месте здесь, конечно, нужно поставить гениальную книгу Резерфорда (Radioactive Substances, Cambridge 1913), которая, несмотря на свой солидный возраст, до сих пор сохраняет все свое значение и весь свой глубокий и острый интерес. Из более новых книг естественно назвать известный „Handbuch“ Мейера и Швейдлера, отличающийся большой объективностью, полнотой и строгой соразмерностью отдельных частей. При таких обстоятельствах автор новой обширной монографии, не желая, чтобы его книга была простым повторением уже имеющихся, поставлен в довольно затруднительное положение. Кольрауш вышел из этого затруднения весьма удачно и создал книгу, которая несмотря на серьезную конкуренцию представляет совершенно самостоятельное значение и интерес. Прием, которым это достигнуто очень прост: в противоположность Мейеру и Швейдлеру, Кольрауш не только не стремится к тому, чтобы равномерно осветить все стороны учения о радиоактивности, но сознательно сосредоточивает свое внимание главным образом на одной стороне. Небольшой обзор распределения материала по числу страниц покажет в чем дело: введение — 16 страниц, радиоактивные излучения — 640 стр. закономерности радиоактивного распада — 25 стр.; методы измерений 40 стр.; радиоактивные вещества — 47 стр.; атомное ядро — 70 стр. Таким образом, книга Кольрауша в сущности почти исключительно посвящена радиоактивным лучам и очень мало останавливается на радиоактивных веществах. То немалое, что имеется в книге по поводу радиоактивных веществ, представляет собою извлечение, сделанное с согласия авторов из соответствующих глав книги Мейера и Швейдлера. Зато все, что относится к лучам, изложено не только совершенно оригинально, но и действительно превосходно. Исчерпывающая полная и критическая продуманность изложения, ясный и живой язык — все это делает книгу Кольрауша незаменимой для справок и, в отличие от большинства книг подобного типа — чрезвычайно интересной для чтения.

В главах, посвященных радиоактивным лучам, автор также отступает от закрепленного традицией порядка изложения и начинает не с α -, но с γ -лучей. Такое отступление обусловлено исключительно личными вкусами автора и едва ли может быть оправдано какими-либо соображениями по существу. Впрочем и никаких серьезных возражений против этого порядка, повидимому, привести нельзя. Обширная глава о γ -лучах (170 стр.), представляющая собою расширение ранее вышедшей монографии автора на ту же тему (Sammlung Vieweg

Heft 87/88), написана с особенной любовью и тщательностью, что объясняется, конечно, активным участием автора в разработке проблем γ -лучей.

В главе об атомном ядре подробно изложены работы, посвященные флюктуациям радиоактивного распада, работы Резерфорда, а также Кирша и Петерсона над искусственным разрушением элементов и, наконец, попытки создания теории строения атомных ядер.

Резюмируя можно без преувеличения сказать, что книга Кольрауша является одной из самых интересных книжных новинок последних полутора лет. Нельзя не пожалеть поэтому, что непомерно-высокая цена делает ее практически мало доступной. Референту неизвестны способы калькуляции, применяемые германскими издательствами, но невольно создается впечатление, что они попали в „порочный круг“: высокая расценка делает книги мало доступными для частных лиц; это заставляет издательство печатать книги малыми тиражами, а это, в свою очередь, влечет за собой дальнейшее повышение цены. В интересах развития науки можно только пожелать, чтобы выход из этого ненормального положения был найден возможно скорее.

Э. Шпольский.

2322

ЛЕНИНГРАДСКИЙ
ОБЛАСТНОЙ
ЛИТЕРАТУРНО-ИСТОРИЧЕСКИЙ
МУЗЕЙ

инв. 2322

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

Ленинградский Областлит 51277.

П. 21. Гиз. 56001.

Тираж 2400.

Тип. им. Бухарина, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПЕРИОДСЕКТОР

Москва, центр, Ильинка, 3. Телефон отд. подписки 5-88-91

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1930 ГОД НА
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГАН НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ В СССР
НАУЧНОЕ СЛОВО

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Точные науки — акад. А. Ф. Иоффе, проф. В. Ф. Каган и прив.-доц. Э. В. Шпольский. Биология — проф. Н. К. Кольцов. Медицина — проф. А. И. Абрикосов. Обществоведение — Н. И. Бухарин. В. П. Милютин, акад. С. Ф. Ольденбург, проф. И. К. Луппол. Техника — Г. М. Кржижановский и проф. М. Я. Лапиров-Скобло. Организация и гигиена умственного труда — прив.-доц. К. Х. Кекчев. Из жизни науки. Библиография.

Отв. редактор О. Ю. Шмидт.

ЖУРНАЛ ПОСВЯЩЕН вопросам естествознания (точные науки, биология), медицины, техники, обществоведения, организации и гигиены умственного труда.

РАССЧИТАН на подготовленного читателя — педагога, врача, инженера, агронома, естествовика, хозяйственника, партийного, профессионального и советского работника.

ИМЕЕТ постоянный состав сотрудников, в число которых входят крупнейшие ученые СССР, излагающие на страницах журнала результаты своих последних исследований.

ДАЕТ в каждом номере несколько крупных статей, посвященных успехам мировой науки и техники и критическому обзору новых научных теорий. Кроме того, в каждом номере помещаются постоянные отделы «Из жизни науки» и «Библиография».

ЗНАКОМИТ своих читателей с актуальнейшими проблемами науки в ее целом и ставит вопросы в связь с требованиями практической жизни.

СИСТЕМАТИЧЕСКИ ОСВЕЩАЕТ деятельность крупнейших научных учреждений СССР (Академия наук, Коммунистическая академия, Институты НКЗдрава, НТУ ВСНХ и т. д.).

Подписная цена: на год — 8 руб., на 6 мес. — 4 руб.

Цена отдельного номера — 1 руб.

3-й ГОД ИЗДАНИЯ  10 НОМЕРОВ В ГОД

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО РСФСР

Москва — ПЕРИОДСЕКТОР — Ильинка, 3.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1930 ГОД

на научные журналы, издаваемые Главнаукой и Госиздатом:

Журнал Русского Физико - Химического Общества

Часть ХИМИЧЕСКАЯ.

Редакция: А. А. Байков, С. Н. Данилов, И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский,
С. С. Наметкин, А. Е. Чичибабин.

Ответственный редактор: А. Е. ФАВОРСКИЙ.

В журнале помещаются исключительно оригинальные статьи по всем отделам химии.

Журнал рассчитан на химиков, работающих в области техники, науки и преподавания.

Выходит 10 книг в год. Подписная цена на год—18 р., на 6 мес.—9 р.

Журнал Русского Физико - Химического Общества

Часть ФИЗИЧЕСКАЯ.

Редколлегия: В. К. Аркадьев, Н. Н. Георгиевский, Ю. А. Крутков, П. П. Лазарев, Д. С. Гожественский, А. К. Тимирязев, В. К. Фредерикс.

Отв. редактор: А. Ф. ИОФФЕ. Пом. редактора: П. С. ТАРТАКОВСКИЙ.

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

Выходит 6 книг в год. Подписная цена на год—10 р., на 6 мес.—5 р.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Периодсектором Госиздата РСФСР, Москва, Центр, Ильинка, 3, в отделениях, конторах и магазинах Госиздата, у уполномоч., снабж. удостовер., во всех киосках Всесоюзного контрагентства Печати, во всех почт.-тел. конторах, а также у письмоносцев.

По гор. Москве подписку надлежит направлять: Московский обл. отд. Госиздата «МОСКОВСКИЙ РАБОЧИЙ», Москва, Неглинный, 9.