

ДЕЙСТВИЯ СВЕТА И ТЕОРИЯ КВАНТОВ ¹⁾.

С. И. Вавилов.

§ 1. Распространение света в веществе сопровождается, вообще говоря, изменениями и света и вещества. Разделение явлений оптики материальной среды на действия света, с одной стороны, и действия вещества на свет — с другой, по существу искусственно; обе группы процессов фактически неразрывно связаны между собою, и потому правильнее говорить вообще о взаимодействиях света и вещества. Однако современное состояние теоретической оптики таково, что две родственные группы явлений рассматриваются с совершенно различных точек зрения. Для понимания действий вещества на свет, т.-е. явлений отражения, дисперсии, рассеяния света, двойного преломления, вращения плоскости поляризации и т. д., физик остается, вернее вынужден оставаться, на классической почве оптики Френеля - Максвелла. С другой стороны, понимание явлений действий света на вещество доступно для того же физика только с помощью теории квантов, противоречащей принципам классической оптики. Фотоэлектрический эффект, химические действия света, сложные явления вторичного свечения (флюоресценция, фосфоресценция) и т. д. весьма просто связываются и описываются основными постулатами теории квантов. Преждевременно, конечно, говорить о полном согласовании необычайно сложных проявлений действий света с теорией квантов. Можно утверждать, однако, что наметились руководящие линии, позволяющие произвести хотя бы рациональную систематизацию фактов. В классической оптике действия света оставались в хаотическом, несистематизированном виде, запугивая своею сложностью и запутанностью.

Противоречия между классической теорией и теорией квантов влекут за собою неизбежно и внутренние недоразумения в каждой из них. В дальнейшем, наряду с изложением необычайно плодотворных результатов теории квантов в области действий света, нам придется коснуться и ряда противоречий, которые ставят теорию в затруднительное положение.

¹⁾ Статья является обработкой доклада, сделанного на 3-ем съезде Ассоциации Физиков в Нижнем Новгороде в сентябре 1922 г.

§ 2. Принципиальная возможность качественного понимания действий света имеется и в классической теории. Можно даже, несколько утрируя положение дела, сказать, что только классическая теория позволяет «понять» действия света, теория квантов дает при современном ее состоянии скорее лишь количественное «описание» явлений.

Исходная идея классической оптики материальной среды — идея резонанса. Взаимодействия света и вещества возможны только в силу резонанса молекулярных вибраторов вещества на световые колебания. Еще Ньютон ¹⁾, пытаясь понять тепловые действия света, задавал будущему исследователю такой вопрос: «Не действуют ли тела и свет взаимно друг на друга: тела — испуская свет во все стороны, отражая, преломляя и искривляя его, свет же — нагревая тела и сообщая их частям колебательное движение, в котором состоит тепло?». То же предположение высказал Бугер ²⁾: «Трудно представить себе, — пишет он, — чтобы часть световых лучей не теряла доли своей силы на возбуждение своеобразного движения в малых молекулах, составляющих тело. Это движение, или колебание, должно соответствовать потере некоторого количества движения в падающем свете». Блестящее использование резонанса для объяснения дисперсии света в веществе в теории Сельмейера и рассеяния света в теории лорда Рэли дало этой идее такую опору, которая твердо выдерживает и до наших дней бурный натиск новых фактов.

Основной опытный закон взаимодействий света и вещества — независимость соответствующих коэффициентов, определяющих явление, от энергии падающего света.

Коэффициенты отражения, преломления, поглощения света не зависят от яркости падающего света в огромном интервале изменения энергии. Точно так же величина светового давления, сила фотоэлектрического тока насыщения, яркость вторичного излучения строго пропорциональны энергии падающего света, т.-е. соответствующие коэффициенты остаются постоянными. С точки зрения классической теории резонанса такой результат равносильен тому, что смещения, вызываемые внешними силами в молекулярном резонаторе, должны быть такими, чтобы силы выражались линейно и однородно через смещения и их производные по времени. Уравнения классической теории построены (в большинстве случаев) в предположении простейшего случая вышеприведенного условия. Связи частей эфира и молекулы предполагаются идеально упругими, т.-е. подчиняющимися закону Гука. Уравнение движения молекулярного резонатора, находящегося вне воздействия внешних сил, выразится на этом основании так:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -ax \dots \dots \dots (1)$$

¹⁾ I. Newton. Traité d'optique (traduit par M. Coste) à Amsterdam. 1720, p. 476.

²⁾ P. Bouguer. Traité sur la gradation de la lumière. Paris 1759, p. 123.

где m — масса подвижной части резонатора, x — смещение и a — постоянная, определяющая величину упругой силы. С таким вибратором оперирует в своей теории Сельмейер. Легко видеть, впрочем, что резонатор типа (1) еще не в состоянии объяснить, хотя бы качественно, различных взаимодействий света и вещества. В области полного совпадения периодов колебаний света и вибратора (1) дисперсия и поглощение не имеют бесконечно больших значений, — опыт показывает, что они конечны. Отсюда является необходимость наделить вибратор затуханием, предполагая, например, возможность излучения аккумулируемой энергии. Вводя в уравнение (1) член, соответствующий затуханию, мы приходим к исходному уравнению теории Планка, позволяющей получить закон рассеяния света, точно оправдывающийся на опыте. Но и такое добавление к теории еще не может объяснить распада резонатора, с которым, очевидно, приходится иметь дело при фотоэлектрическом эффекте и химических действиях света. Распад соответствует «пределу упругости», — резонатор не может быть идеально-упругим. Принципиально возможно, однако, примирить упругие свойства резонатора, вытекающие, как мы видели, из независимости коэффициентов взаимодействий света и вещества от яркости, с кажущимися «неупругими» свойствами, следующими из наличия фотоэлектрического эффекта и химических действий света. В реальном теле, благодаря тепловым молекулярным движениям, элементарные резонаторы будут при встречах и соударениях попадать в силовое поле других резонаторов, и закон (1) будет нарушаться. Упругий резонатор Сельмейера может, благодаря молекулярным соударениям, терять на короткое время свои упругие свойства. В эти короткие промежутки может происходить передача внутренней энергии одного резонатора другому, распад резонаторов и т. д. С этой точки зрения уравнение (1) может применяться к резонатору в течение его «свободного пробега». Таким образом, учитывая наличие тепловых беспорядочных движений резонаторов, мы получаем возможность интерпретации различных действий света и в классической теории. Следует, впрочем, заметить, что попытки математической обработки такого воззрения немногочисленны, и в этом отношении счета с классической теорией еще не окончены. Лоренц ¹⁾ использовал этот путь в своей теории абсорбции. Ему удалось показать, что существование теплового движения в газе математически совершенно эквивалентно тому, что в уравнении (1) появляется член, соответствующий затуханию: $g \cdot \frac{dx}{dt}$, где g имеет такое значение:

$$g = \frac{2\nu_0^2}{\tau} \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ Н. Lorentz. Konink. Ak. van Wetenschappen. 1905, p. 518; 1906, p. 577.

при чем ν_0 — частота собственных колебаний резонатора, τ — время свободного пробега. Применение теории Лоренца к опытным кривым поглощения, однако, не подтвердило ее. Разногласие теории и опыта существует как в отношении формы кривых поглощения, так и их размеров. Надо заметить, однако, что вопрос нельзя считать вполне законченным, так как нет достаточных оснований приравнять τ в формуле (2) времени свободного пробега, вытекающему из кинетической теории газов. Время пребывания оптически деятельных частей молекулы без возмущений со стороны других молекул может быть, вообще говоря, и отличным от времени свободного пробега.

По отношению к остальным группам явлений действий света, вышеприведенная классическая схема резонаторов, находящихся в беспорядочном движении, систематически не проводилась. Работа в этом направлении задерживалась тем, что существует много фактов, противоречащих классической схеме. Мы укажем на несколько таких фактов.

Первичная стадия действия света должна, очевидно, заключаться в поглощении света резонатором. В классической теории величина абсорбции и дисперсии находится в простом соотношении с числом резонаторов, находящихся в единице объема вещества. Применяя к опытным данным уравнения теории, мы можем вычислить число резонаторов, одновременно поглощающих и диспергирующих свет. Наиболее существенный успех классической теории заключался в том, что для многих простейших случаев (разреженные газы, разжиженные растворы красок) число поглощающих резонаторов n оказалось совпадающим с числом наличных молекул вещества N . В этом пункте теория получила прекрасное подтверждение. Совершенно так же обстоит дело в теории рассеяния света молекулами газа, которая была дана Рэлеем. Все это обязывает к такому выводу: в резонансных явлениях дисперсии и абсорбции все наличные молекулы вещества одновременно принимают участие в равной мере.

Если это так, то основные положения классической теории влекут за собою ряд следствий для различных действий света. Остановимся на некоторых из них.

Первичная стадия действия света — поглощение света молекулами вещества. В этом отношении все молекулы, как показывает опыт, равноправны. С другой стороны, как мы уже видели, условием действия света является, кроме того, соударение данной молекулы с другими. Соударения произойдут у различных поглотивших молекул, очевидно, не одновременно. Кроме того различные соударения, вообще говоря, будут не равноправными. Удар, который приведет к ожидаемому результату, например фотоэлектрическому эффекту или фотохимическому разложению, может произойти только: 1) при определенной ориентровке соударяющихся молекул, 2) при определенной кинетической энергии движущихся частиц, наконец 3) при определенной внутрен-

ней энергии молекулы, поглощающей свет. Нетрудно видеть, что первые два фактора должны зависеть от температуры среды, ибо и скорость изменения ориентировки молекул и их средняя живая сила повышаются с увеличением температуры. Опыт показывает, однако, что в тех случаях действий света, когда процесс не осложняется совершенно побочными явлениями, скорость процесса не зависит от температуры. Сила фотоэлектрического тока, например, от температуры не зависит, скорость простейших фотохимических процессов также практически не зависит от температуры. Медленность таких необратимых действий света, каковы фотоэлектрический эффект и фотохимические реакции, с одной стороны, и их независимость от температуры — с другой, стоят, с точки зрения классической теории, в резком противоречии.

Укажем еще на один случай бессилия классической теории перед опытным фактом. Максимум кривой распределения энергии вторичного излучения (флюоресценции) несколько сдвинут в сторону длинных волн относительно максимума кривой поглощения (закон Стокса). Закон Стокса, сам по себе, представляет значительное затруднение для классической, резонансной теории. Попытки объяснения, предложенные до сих пор, неудовлетворительны. Однако, независимо от этого, мы встречаемся здесь еще с таким затруднением. В классической теории излучению необходимо должно соответствовать и поглощение в том же интервале длин волн (закон Кирхгофа). Поэтому флюоресценция среды должна сопровождаться добавочным поглощением. Поиски такой «абсорбции флюоресценции» продолжались очень долго, пока решительный опыт, произведенный Вудом в 1908 г.¹⁾, не дал окончательного отрицательного ответа. Излучение флюоресценции не связано с поглощением; иначе говоря, число поглощающих центров в этой области должно быть ничтожно малым. Между тем по теории резонанса мы должны бы ожидать, что все молекулы принимают участие в добавочном поглощении.

Любая глава учения о действиях света может дать обильный класс фактов, до сих пор неразрешенных в классической теории.

Нет оснований для категорического заключения о невозможности дать теорию действий света, согласную с классическими принципами; можно заранее сказать, однако, что этот путь весьма нелегкий, он неизбежно связан, как ясно из предыдущего, с применением методов статистической физики.

§ 3. Совершенно иначе обстоит дело в теории квантов. В классической теории ясны самые принципы, затруднения возникают в применениях. В теории квантов принципы, в их современной формулировке, необычайно загадочны, применение их поразительно просто, и результаты не менее поразительно совпадают с опытом.

¹⁾ R. W. Wood. Philosophical Magazine, p. 940. 1908.

Теория квантов до сих пор (существует она около 20 лет) не имеет ясной, общепринятой формулировки. Приходится говорить о различных вариантах теории. Единственное общее положение, имеющееся во всех вариантах теории, таково: внутренняя энергия элементарного образования (атомов, молекул) может передаваться внешней среде (эфиру, другим молекулам) только квантами:

$$\epsilon = nh\nu \dots \dots \dots (3)$$

где n — целое число 0, 1, 2, 3 , h — универсальная постоянная природы, равная приблизительно $6,54 \cdot 10^{-27}$, ν — некоторая частота колебаний, определенная для данной системы. До тех пор пока внутренняя энергия не имеет величины (3), она не может быть передана внешней среде. Тем самым исключается, например, возможность излучения атома или молекулы в течение значительных промежутков времени в противоречие с принципами классической электродинамики. Формула (3), несмотря на свою простоту, скрывает в себе возможность нескольких вариантов теории. В применении к различным группам фактов до сих пор приходится менять эти варианты. Для понимания закономерностей прерывных спектров приходится, например, полагать, что n в (3) необходимо равно 1. Для вывода формулы черного излучения, наоборот, приходится приписывать n любые целые значения. Правда, вероятность того, что n имеет значения > 1 , чрезвычайно мала для коротковолновых областей спектра, тем не менее случай $n > 1$ имеет большое значение.

В теории Бора разноречивость существует, однако, в отношении смысла ν в формуле (3). Если отдача энергии внешней среде заключается в излучении монохроматического света частоты колебаний ν , то смысл ν наполовину проясняется. Непонятным остается только, почему ν имеет данное, а не какое-либо иное значение, — для этого нужны новые гипотезы. В первоначальном варианте теории черного излучения Планка ν совпадает с частотой колебаний элементарного гармонического вибратора ω . Тем самым для объяснения непрерывного спектра черного излучения приходится предположить в теле существование вибраторов со всевозможными частотами колебаний ω .

В теории сериальных спектров Бора простая связь между частотой внутриатомных движений ω и частотой излучаемого света ν теряется, вообще говоря:

$$\nu \neq \omega \dots \dots \dots (4)$$

Атом или молекула может иметь целый ряд дискретных значений ω , связанных с так называемыми ¹⁾ «стационарными состояниями» системы.

¹⁾ Ср. Н. Б о р. О сериальных спектрах элементов. У.Ф.Н. III, в. 1. стр. 29. 1922; Н. Б о р. Три статьи о спектрах и строении атомов. (Совр. Пробл. Ест., кн. 11). Госуд. Изд. М.—П. 1923, стр. 30.

но это равенство по существу является новой, трудно понимаемой гипотезой. В теории Бора:

$$\left. \begin{array}{l} \nu \neq \omega \\ \nu' \geq \nu \\ \nu' \neq \omega \end{array} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Возможность использования идеи резонанса для взаимоотношений света и вещества таким образом совершенно исключается. Явления дисперсии, рассеяния света и проч. как будто не существуют для теории квантов, во всяком случае теория в современном ее состоянии закрывает на них глаза.

Штарк, Эйнштейн и др. физики пытались разрубить Гордиев узел проблемы квантного поглощения гипотезой «световых квантов». С этой точки зрения, квант энергии, излучаемый некоторой системой, существует и распространяется в пространстве дискретно, поэтому и поглощается он как целое. Световой квант попрежнему определяется значением (3), при чем взаимоотношение ν' и ω в этой теории совершенно неясно. С другой стороны, очевидно, что

$$\nu \leq \nu' \dots \dots \dots (9)$$

Все изложенные варианты теории квантов появились и существуют только в силу блестящего количественного подтверждения на опыте. Но мы видели выше, что и резонансная теория прекрасно подтверждается опытом в области таких явлений, как дисперсия, рассеяние света, непостижимых для изложенных выше квантных теорий.

Единственная попытка перекинуть мост через эту странную бездну сделана Планком. Он показал, что для объяснения закономерностей черного излучения достаточно только постулата (3) о квантовой отдаче энергии, поглощение же энергии может происходить непрерывно, в согласии с принципами классической теории. Таким образом многие результаты резонансной теории (напр. дисперсия) оказываются не противоречащими теории квантов. Позднее Планк доказал, что и теория прерывных полосатых спектров, так называемых ротационных спектров, может быть получена также в предположении непрерывного поглощения света ¹⁾.

Бор в своих последних работах устанавливает несомненное соответствие между принципами классической теории и следствиями теории квантов. Однако это соответствие по существу является только формальным констатированием опытного факта — устанавливается равенство между величинами, теоретически не связанными. Мы имеем дело еще с новым постулатом, и теория принимает крайне запутанный вид.

¹⁾ M. Planck. Verh. d. D. phys. Ges. 19, p. 43. 1917.

В итоге, для понимания действий света, современному физiku приходится либо совершенно умалчивать о первичной стадии процесса — поглощении света ¹⁾ и начинать сразу со второй стадии — результатов поглощения, или же при рассмотрении поглощения смотреть «классически», а в дальнейшем переходить на точку зрения, напр., теории Бора. Два глаза современной теоретической оптики — «классические принципы» и теория квантов — смотрят, к сожалению, очень часто в различные стороны, объект «двоится», не получается единого слитного образа. Только во второй теории Планка это раздвоение исчезает, и потому волей-неволей для истолкования действий света приходится часто пользоваться представлениями Планка, несмотря на то, что применение их к теории сериальных спектров, повидимому, представит значительные трудности. Определенных попыток в этом направлении нам, впрочем, неизвестно.

§ 4. Фотоэлектрический эффект. При поглощении света из вещества могут выделяться электроны. На опыте можно определить число электронов, выделяющихся на единицу поглощенной световой энергии N (сила фотоэлектрического тока насыщения) и величину начальной энергии, с которой электроны покидают вещество $\frac{mv^2}{2}$. Основной постулат теории квантов (3) позволяет сразу указать верхние границы как для N , так и для начальной энергии, совершенно независимо от условий опыта. Мы предполагаем, что из атома или другой элементарной системы одновременно, под влиянием света, может выделяться только один электрон. В пользу такого предположения существуют достаточно веские опытные наблюдения над «элементарным фото-эффектом» ²⁾. Если частота активного света — ν , а величина поглощенной энергии — E , то на основании (3) максимальное возможное значение для числа вылетающих электронов таково:

$$N \leq \frac{E}{h\nu} \dots \dots \dots (10)$$

N может быть меньше $\frac{E}{h\nu}$, так как не для всех молекул, переходящих через квантное состояние, фотоэлектрический эффект обязателен. Квантное состояние — условие, необходимое для вылета электрона, но недостаточное, и в этом смысле теория квантов не может ничего предсказать.

В отношении к начальной энергии вылетающего электрона теория квантов также в состоянии, вообще говоря, указать только верхнюю границу. На основании (3)

$$\frac{mv^2}{2} \leq h\nu \dots \dots \dots (11)$$

¹⁾ Ср., напр., A. Sommerfeld. *Atombau und Spektrallinien*, 3 Auflage. 1922.

²⁾ Ср., напр., I. B. Derieux. *Phys. Review*. II, p. 276. 1918.

Начальная энергия, определяемая на опыте, может быть значительно меньше кванта $h\nu$ по нескольким причинам. Прежде всего частота ν , определяющая поглощаемый квант $h\nu$, вообще говоря, больше частоты ν' излучаемого (или вообще передаваемого) кванта $h\nu'$. Далее на извлечение электрона из системы должна затрачиваться некоторая работа w_1 . В твердой и жидкой фазе вещества электрон в условиях опыта должен, кроме того, совершить работу против поверхностных сил w_2 . В итоге, даже в том случае, если поглощаемый квант совпадает с отдаваемым квантом, определяясь частотой ν , мы получаем для начальной энергии такое значение:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - w_1 - w_2 \quad (12)$$

Если $h\nu < w_1 + w_2$, то, очевидно, электрон вообще не в состоянии выйти на поверхность вещества. Подбирая такую частоту падающего света ν_0 , чтобы

$$h\nu_0 = w_1 + w_2,$$

можем переписать равенство (12) таким образом:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - h\nu_0 \quad (13)$$

Практически фотоэлектрический эффект может начаться, следовательно, только для света с частотой колебаний, не меньшей ν_0 .

Приходится, повидимому, различать два типа фотоэлектрического эффекта. В одном случае, электроны вылетают из атомных систем и, следовательно, работа w_1 в формуле (12), затрачиваемая на преодоление внутриатомных связей, может быть значительной. С другой стороны, возможно выбрасывание свободных электронов из металлов. Эти электроны могут быть и «полу-свободными», т.-е. отчасти связанными окружающими атомами, но во всяком случае связь будет значительно меньшей, чем внутри атомных систем.

Эти соображения подтверждаются замечательными работами Милликэна¹⁾, с одной стороны, и де-Брольи²⁾ и Виддингтона³⁾ — с другой.

В первом ряде работ Милликэн доказал справедливость общего соотношения (12) для чистых поверхностей *Na*, *K* и *Li*. Соотношение выполняется настолько точно, что дает новый метод определения постоянной h . Результаты Милликэна были подтверждены и для ряда других металлов. Позднее Милликэну удалось доказать, что для изученных им металлов работа w_1 практически равна нулю. Этот заме-

¹⁾ R. A. Millikan. Phys. Rev. 18, p. 237. 1921.

²⁾ De Broglie, C. R. 1921.

³⁾ R. Whiddington. Philos. Magazine, 43, p. 1116, 1922.

чательный вывод может быть объяснен только в том предположении, что электроны, выбрасываемые при нормальном фотоэлектрическом эффекте, — свободные или связанные весьма слабо.

Упомянутые выше работы де-Брольи и Виддингтона относятся к фотоэлектрическому эффекту, происходящему в металлах под действием рентгеновских лучей.

При освещении металлической пластинки монохроматическим рентгеновским светом, получаемым, например, от вольфрамового антикатада, появлялись электроны с различными начальными скоростями. В магнитном поле пучок электронов развевывался в «спектр» в зависимости от величины скорости. Этот магнитный спектр давал изображение на фотографической пластинке, каждая линия спектра соответствует группе электронов с одинаковой скоростью. Де-Брольи и Виддингтон получили довольно отчетливые «линейные спектры», характерные для каждого освещаемого металла и частоты X-лучей. Результаты названных исследователей показали с достаточной точностью, что в данном случае электроны внутриатомного происхождения. По теории Бора, n электронов, соответствующих атому с атомным номером n , расположены вокруг ядра атома на орбитах, характеризующихся прежде всего работой, необходимой для удаления электрона с данной орбиты в бесконечность. Эти орбиты по отношению к рентгеновским спектрам обозначаются обыкновенно буквами K , L , M , N и т. д. Линии магнитных спектров, полученных де-Брольи и Виддингтоном, соответствуют начальным энергиям таких величин:

$$h\nu - w_K$$

$$h\nu - w_L$$

$$h\nu - w_M$$

В итоге подтверждается еще раз теория строения атомов Бора и закон (12). Этот закон выведен в 1905 г. Эйнштейном на основании самой крайней модификации теории квантов — гипотезы световых атомов, о которой мы говорили выше.

До сих пор строгая выполнимость уравнения (12) рассматривается многими как самый сильный аргумент в пользу световых квантов. Начальная скорость вылетающих электронов совершенно не зависит от интенсивности падающего света, определяясь только частотой его колебаний, с другой стороны, вылетание электронов наступает мгновенно — не существует измеримого времени аккумуляции световой энергии в веществе. Эти два факта несомненно крайне тягостны для классической теории, но едва ли можно утверждать, что они принципиально не могут найти объяснения хотя бы в компромиссной теории Планка. Независимость начальной скорости электронов от интенсивности вытекает не из специальных предположений того или иного варианта теории квантов, но из основного постулата (3), общего всем вариантам.

Мгновенность наступления фотоэлектрического эффекта, в случае освещения поверхностей больших размеров, может быть объяснена в теории Планка следующим образом. Еще до освещения элементарные системы вещества (атомы, молекулы, полу-свободные электроны) обладают некоторой внутренней энергией, вообще говоря, меньшей одного кванта; эта энергия распределена статистически; в одних системах она, быть может, на бесконечно малую величину отличается от целого кванта, в других — бесконечно мала и т. д. Таким образом при большом количестве таких систем фотоэлектрический эффект может начаться мгновенно. В частицах ничтожно малых размеров часто наблюдается запаздывание ¹⁾, измеряемое в некоторых случаях целыми минутами. Это запаздывание, повидимому, вторичного происхождения. — оно уменьшается при уменьшении плотности окружающего газа, но исчезает ли оно совершенно, — вопрос невыясненный. Даже мельчайшие частицы металлов, получаемые распылением в дуге, содержат столь большое число атомов, что ожидание маловероятного запаздывания не имеет никаких оснований.

Постулат (3) безукоризненно объясняет явления, связанные с начальной энергией фотоэлектронов. В отношении к силе фотоэлектрического тока насыщения, т.-е. к числу вылетающих электронов, постулат (3) определяет лишь верхнюю границу (10). Фактически эта граница никогда не достигается. — число вылетающих электронов очень сложная функция различных фактов; приходится различать нормальный и аномальный (селективный) фото-эффект и т. д. Эти факты требуют новых гипотез, не противореча, однако, основному постулату.

§ 5. Фотохимические процессы. Всякое молекулярное химическое преобразование требует определенной минимальной работы, затрачиваемой на преодоление внутри-молекулярных связей (диссоциация) или на создание новых связей (соединение); в последнем случае возможно и выделение энергии, освободившейся при новой конфигурации. Остановимся сначала на реакциях чисто диссоциативного типа, протекающих, например, по схеме:



Пусть минимальная энергия, необходимая для разложения, будет Q . Эта энергия во многих случаях может быть определена. Пусть та же реакция происходит под влиянием света, поглощаемого молекулой AB с частотой ν .

Постулат (3) запрещает передачу внутренней энергии системы во вне до тех пор, пока она не достигнет величины $h\nu$. Отсюда получаем сразу верхнюю границу для числа молекул N , которые могут

¹⁾ A. Joffe. Münchner Ber. 1913, p. 19; E. Meyer и W. Gerlach. Arch. d. Gén. 35, p. 398; I. B. Derieux. l. c.

разложиться за некоторый промежуток времени. Если энергия, поглощенная за это время, будет E , то мы снова приходим на основании (3) к знакомой формуле:

$$N \leq \frac{E}{h\nu} \dots \dots \dots (15)$$

Не все молекулы AB , проходящие через квантовое состояние, обязаны разложиться; необходимые и достаточные условия разложения нам известны не полностью. Одним из необходимых условий, вытекающим из закона сохранения энергии, является, очевидно, следующее:

$$h\nu \geq Q \dots \dots \dots (16)$$

Таким образом заранее можно исключить те световые лучи, которые, поглощаясь веществом, не могут действовать фотохимически, — они не могут вызвать разложение молекулы. Не так печально обстоит дело с лучами, не поглощающимися молекулой AB , но такой частоты ν , которая удовлетворяет условию (16). Представим себе, что, кроме молекул AB , в данном объеме существуют еще молекулы C , поглощающие свет частоты ν , но при этом не разлагающиеся. Пусть далее молекулы C неспособны соединяться ни с молекулами AB ни с продуктами распада A и B . В такой смешанной среде реакция (14) уже возможна, и вот почему.

Молекула C на основании постулата (3) может передавать свою энергию внешней среде только целыми квантами $h\nu$. Передача эта может происходить, вообще говоря, различными способами — в виде излучения, в виде энергии фото-электрона, наконец, при соударении с другой молекулой возможна передача внутренней энергии $h\nu$ таким образом, что она освободится в виде кинетической энергии ударяемой молекулы или ее частей. Этот последний случай для нас и интересен. Квант энергии $h\nu$ не может аккумулироваться молекулой AB в виде излучения, но может быть передан ей молекулой C при соударении; условие (16) выполнится, и молекула AB может распасться. Молекула C играет, таким образом, роль посредника при передаче световой энергии частоты ν молекуле AB . Эти простые соображения были развиты в последнее время Франком¹⁾.

Франк²⁾ вместе со своим сотрудником Карьо дал блестящий пример фотохимической реакции такого типа. Молекулу водорода H_2 не удавалось до сих пор разложить на атомы фотохимическим путем. Реакция идет, однако, при нагревании. Из термохимических данных следует, что для разложения молекулы водорода нужно не менее $6,1 \cdot 10^{-12}$

¹⁾ J. Franck. Zeitschr. f. Phys. G. 259. 1922. (См. также статью Франка, напечатанную в настоящем выпуске У. Ф. Н., стр. 62 и след. *Ред.*)

²⁾ G. Cario и J. Franck. Zeitschr. f. Phys. 11, 161. 1922.

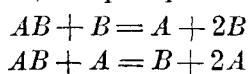
эргов на молекулу. Из условия (16) находим, что наименьшая частота световых колебаний, при которой возможна диссоциация H_2 :

$$\nu = \frac{6,1 \cdot 10^{-12}}{6,54 \cdot 10^{-27}} = 9,3 \cdot 10^{14},$$

что соответствует свету с длиной волны в 320 мμ. Из дисперсии молекулярного водорода можно заключить, что поглощение света водородом происходит около 120 мμ. Нормальные источники света не дают излучения достаточной энергии в этой области спектра, поэтому разложение водорода и не удастся осуществить непосредственно фотохимически. Можно, однако, воспользоваться посредником, как это и осуществили Карио и Франк. Ртутные пары энергично поглощают свет длины волны 253,67 мμ, что соответствует кванту $h\nu$, значительно большему, чем минимальная энергия $6,1 \cdot 10^{-12}$ эргов, потребная для разрушения H_2 . С другой стороны, при нормальной температуре ртутные пары не реагируют с водородом. Примешивая пары ртути к водороду, мы и получаем смесь молекул типа AB , подлежащих разложению (водород), и молекул посредников C (ртуть), поглощающих свет, но не разлагающихся. Освещая светом ртутной лампы смесь водорода с парами ртути, находившуюся в кварцевом сосуде, Карио и Франк легко обнаружили диссоциацию молекулярного водорода.

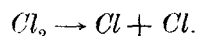
В этой реакции Карио и Франка мы имеем дело с простейшим и поучительным случаем фотохимических реакций, протекающих в присутствии сенсibilизатора. Общеизвестна роль красок как сенсibilизаторов-посредников для фотографических пластинок. Роль хлорофилла в растении при усвоении углекислоты воздуха под действием солнечного света сводится также к сенсibilизирующему действию, как в этом особенно твердо убеждают исследования Бэли и его сотрудников.

Все сказанное выше относится к простым (необратимым) реакциям разложения типа (14). Мы уже говорили, что и в этом случае уравнение (15) указывает только верхнюю границу для числа разлагающихся молекул. Вообще говоря, не все молекулы, поглотившие квант, обязательно распадутся, — они могут передать квант внешней среде и другим, менее решительным способом (излучение, фото-эффект и т. д.). Тем примечательнее, что почти все изученные реакции типа (14), как показывает опыт, соответствуют предельному случаю равенства в условии (15). Таких реакций известно очень немного, изучены они главным образом Варбургом и в последнее время исследуются в лаборатории Нернста. Исследование таких реакций особенно затруднительно потому, что процесс (14) обычно сопровождается побочными реакциями уже чисто химического типа, например:

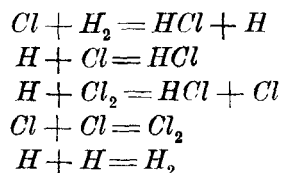


и т. д. Учет таких реакций не всегда возможен. Преодоление этих затруднений — очередная задача фотохимии.

Еще сложнее стоит вопрос в отношении к синтетическим фотохимическим реакциям. Процессов такого типа существует множество, именно они играют большую роль и в жизни природы и в технике. Но уже простейшая реакция фотосинтеза — образование хлористого водорода на свету, тщательно изучающаяся со времен классического исследования Бунзена и Роско, — до сих пор неясна. Нернст ¹⁾, на основании термохимических данных, предполагает, например, что исходной реакцией попрежнему является реакция разложения:



Эта реакция подчиняется условию (15), как это и было обнаружено в последнее время в лаборатории Нернста ²⁾. Но за основным фотохимическим процессом следует цепь чисто химических процессов:



Распад одной молекулы Cl_2 влечет за собою, таким образом, образование молекул хлористого водорода: до тех пор, пока не произойдут два последние процесса в приведенной цепи реакций. Таким образом за распадом одной молекулы хлора последует образование огромного числа молекул хлористого водорода: на один квант световой энергии образуются миллионы молекул HCl . Этот вывод подтверждается опытом. В итоге условие (15) как будто нарушается, но, как ясно из предыдущего, это нарушение только кажущееся и объясняется вторичными процессами.

Воззрение Нернста кладет в основу процесса фотосинтеза HCl фотохимическое образование ионов хлора. Этот вывод противоречит, однако, отсутствию заметной ионизации в смеси хлора и водорода при освещении, как это доказали Ле-Блан и Фольмер ³⁾. Стремление истолковать синтетические фотохимические реакции первичным образованием ионов весьма распространено и находит подтверждение в обнаруживаемом в некоторых случаях параллелизме фотохимического и фотоэлектрического процесса. Но такой параллелизм во всяком случае не является общим, кроме того нетрудно показать, что первичное образование ионов влечет за собою, вообще говоря, необходи-

¹⁾ W. Nernst. Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, p. 134. Halle 1918.

²⁾ W. Nernst. Phys. Zeitsch. 21. 1920.

³⁾ Le Blanc и M. Volmer. Zeitschr. f. Electrochemie. 20, 494. 1914.

мость некоторого продолжения процесса и после прекращения освещения, что противоречит опыту. Таким образом нет достаточных оснований для предположения необходимости причинной связи между фотоэлектрическим эффектом и сложными фотохимическими процессами: наблюдающийся на опыте параллелизм может быть объяснен и иначе.

На основании общего постулата (3) мы можем, не делая добавочных гипотез, предполагать, что для фотохимической реакции какого угодно типа соответствующая поглощающая молекула должна проходить в данный момент через критическое состояние, характеризуемое внутренней энергией $h\nu$. Но для синтетических реакций нужно еще одно существенное дополнение. Рассмотрим такую газообразную реакцию:



Пусть A будет компонентой, поглощающей свет. Для возможности фотосинтеза (16), очевидно, необходимо, чтобы молекула A , проходя через квантное состояние, находилась в соприкосновении с B , иначе реакция невозможна. Если квантное состояние A длится одно мгновение, и если, с другой стороны, и длительность встречи A и B мгновенна, то реакция (16) практически невозможна, — вероятность того, чтобы момент встречи молекул и момент перехода через квантное состояние совпали, будет бесконечно малой. Выйти из такого затруднения можно двумя путями. Можно предположить, что время пребывания молекул A и B внутри их сфер действия — конечное. Такой взгляд вполне согласуется с нашими представлениями о молекулярном силовом поле и находит себе и некоторое количественное подтверждение, по крайней мере в отношении порядка величин. Другая возможность связана с предположением о длительности критического состояния. Обладая внутренней критической энергией $h\nu$, элементарная система, с этой точки зрения, отдает эту энергию не сразу, а через некоторый промежуток времени (*Verweilezeit*). В теории Бора, например, электрон, получив энергию $h\nu$ и перейдя на внешнюю орбиту, не возвращается немедленно обратно, а остается некоторое время на внешней орбите: причиной его возвращения должны быть внешние причины (например молекулярные удары), и, следовательно, время такого неустойчивого критического состояния системы будет величиною переменной, зависящей от случая. Есть основание предполагать, что средняя величина этого промежутка времени в некоторых условиях порядка 10^{-8} сек.¹⁾. Гипотеза о длительном существовании критического состояния атома весьма правдоподобна в теории Бора и вообще во всех вариантах теории квантов, предполагающих прерывное, квантное поглощение. Если система воспринимает энергию сразу целым квантом, то весьма

¹⁾ O. Stern и M. Volmer. Phys. Zeitschr. 20, 183. 1919.

естественно думать, что этот квант и остается в системе до тех пор, пока те или иные внешние причины не вызовут его отдачу; гораздо труднее представить себе передачу кванта в силу неизвестных внутренних причин. В теории Планка (непрерывное поглощение), по крайней мере в применении к черному излучению, критическое состояние не может быть длительным; если в тот момент, когда энергия системы достигает величины $h\nu$, система не передает энергии внешней среде, поглощение продолжается попрежнему непрерывно до второго критического состояния $2h\nu$ и т. д.

В тесной связи с вопросом о длительности квантного состояния стоит проблема длительности отдачи кванта $h\nu$ внешней среде (в частном случае о длительности излучения). Можно утверждать, конечно, что отдача не может быть мгновенной, но, с другой стороны, ни один вариант теории квантов не в состоянии определить длительность отдачи. Попытки определения этой величины в случае излучения неизбежно связаны с применением принципа соответствия, т.-е. результатов классической теории¹⁾. Между тем вопрос о длительности отдачи приобретает немаловажное значение во всех задачах, аналогичных задаче фотосинтеза (16). Если процесс отдачи кванта молекулой A начался еще до встречи с молекулой B , то эта молекула уже лишена возможности получить целый квант от A . Для передачи целого кванта нужно, чтобы время пребывания A в сфере действия B было больше длительности излучения.

Все эти вопросы только намечаются и, повидимому, далеки от разрешения. В частности и задача фотосинтеза во многих отношениях еще неясна. Можно утверждать только, что постулат (3) — очень надежный проводник в запутанном лабиринте фотохимических процессов; в простейших случаях опыт его непосредственно подтверждает, в сложных случаях постулат (3) позволяет вместе с термодинамическими соотношениями разобраться в большом числе возможных осложняющих побочных процессов.

Постулат (3), как уже говорилось, лежит в основе всех вариантов теории квантов. Защитники теории прерывного квантного поглощения пытаются видеть и в фотохимических процессах аргумент в пользу своей теории. Основа аргументации та же, что и в фотоэлектрическом эффекте: 1) длительность фотохимического процесса — не все молекулы, например, разлагаются сразу; 2) реакция начинается немедленно после начала освещения; так называемая «фотохимическая индукция», наблюдаемая в некоторых случаях, объясняется побочными химическими процессами. Гипотеза прерывного поглощения объясняет эти факты очень просто — вероятностью столкновения кванта $h\nu$ и соответствующей молекулы; не все молекулы встретятся с квантом,

¹⁾ Ср. Вавилов. У. Ф. Н. II, в. 2, стр. 258.

а встретившиеся немедленно распадутся. Такие воззрения были высказаны впервые Эйнштейном в 1905 г., но от поры до времени воскресают и теперь. В последнее время ими пользуется Зильберштейн¹⁾ для интерпретации процессов в фотографической пластинке, при чем приходится, *volens-nolens*, оперировать с такими рискованными понятиями, как «поперечное сечение» кванта. Гипотеза «световых квантов» имела большое эвристическое значение, позволив Эйнштейну крайне просто вывести законы фотоэлектрического эффекта и фотохимических процессов, которыми мы уже пользовались; но при всякой утилизации «световых квантов» для тех или иных выводов не следует забывать вопиющего противоречия этого понятия основным фактам оптики. Значение световых квантов такое же, как тепловой, электрической, магнитной и прочих жидкостей, с честью послуживших в свое время для эвристических целей, но по существу неверных. С другой стороны, теория Планка (непрерывное поглощение) вполне допускает истолкование и мгновенности наступления фотохимических процессов, и их длительности. До освещения молекулы среда уже обладает внутренней энергией, имеющей в различных молекулах всевозможные значения от 0 до $h\nu$. Поглощаемый свет дополняет эту энергию постепенно до целого кванта, и таким способом различные молекулы будут проходить через критическое состояние в различное время.

§ 6. Вторичное излучение. Внутренние противоречия современной оптики сказываются очень резко в области явлений вторичного излучения. Опыт показывает, что прохождение света через вещество всегда сопровождается собственным свечением вещества. В отношении к частоте колебаний падающего света это свечение можно разделить на два класса: опалесценцию и флюоресценцию. Это разделение удастся, правда, провести только в терминах классической теории. Опалесценция—результат вынужденных колебаний частиц среды, вдали от области резонанса; флюоресценция (в широком смысле слова) соответствует резонансу световых колебаний с собственными колебаниями молекулярной системы.

В области явлений рассеянного света (опалесценция) все обстоит благополучно с точки зрения классической теории. Экспериментальные исследования последних лет Кабанна²⁾ и Стрэтта³⁾ (лорд Рэлей м.л.) дали, наконец, долгожданное лабораторное доказательство рассеяния света молекулами чистого газа. Энергия рассеянного света и зависимость от длины волны оказались в полном согласии с классической теорией Рэлея. Состояние поляризации света, рассеянного газом, также хорошо учитывается этой теорией, если принять во внимание неполную изотропию соответствующих молекулярных систем. Из данных рассеяния может быть вычислено число рассеивающих цен-

¹⁾ L. Silberstein. *Phil. Magazine*. 44, pp. 257. 956. 1922.

²⁾ I. Cabannes. *Annales de Physique*, 15, p. 5. 1921.

³⁾ R. I. Strutt. *Proceed. of the R. S.*, 94, p. 453. 1918.

тров; определяемое отсюда число молекул, рассеивающих свет, в грамм-молекуле весьма близко (до нескольких процентов) совпадает с числом Авогадро. К таким же результатам приводит определение величины рассеяния солнечного света в атмосфере земли. Формула Рэлея может быть получена из общей классической теории дисперсии¹⁾, и с этой точки зрения экспериментальные исследования последнего времени в области рассеяния света могут рассматриваться как блестящий успех классической теории, который позволительно противопоставить успехам теории квантов в различных областях.

Теория Рэлея применима, однако, только для областей, сравнительно далеких от резонанса. Как только начинается область поглощения, классические законы оказываются бессильными, вторичное излучение приобретает сложные особенности: флюоресценции, в силу которой входит теория квантов. Вне области резонанса явления определяются, главным образом, характером падающего света, его частотой, энергией и поляризацией; никакой надобности в «квантовании» световой энергии нет. Это обстоятельство, по нашему мнению, — один из сильнейших аргументов против всяких попыток атомизации света. Квант $h\nu$ и постоянная h определяют свойства вещества, а не света²⁾.

Каковы особенности света флюоресценции и каких свойств можно ожидать на основании теории квантов? Вопрос удобно разделить на три: 1) энергия флюоресценции, 2) частота колебаний и 3) состояние поляризации. Постулат (3) сразу отвечает на первую часть. Флюоресцирующая молекула может отдавать внешней среде энергию только в виде целого кванта $h\nu$. Отсюда, как мы уже говорили выше, получается простое объяснение отсутствия абсорбции флюоресценции. Число молекул, излучающих одновременно целый квант, ничтожно, сравнительно с общим числом молекул, способных одновременно поглощать свет. Таково единственное, совершенно общее следствие, вытекающее без всяких дополнительных предположений, которое мы можем сделать относительно флюоресценции на основании одного постулата (3). Этот постулат не может, однако, решить вопроса об энергии флюоресценции окончательно. Передача внешней среде кванта $h\nu$ еще не предполагает, вообще говоря, что эта энергия целиком появится в виде флюоресценции. Возможно допустить, что часть кванта будет израсходована иначе, например на сообщение некоторой скорости электрону и пр. С этой точки зрения, энергия элементарного акта флюоресценции

$$\varepsilon \leq h\nu \dots \dots \dots (17)$$

Отсутствие абсорбции флюоресценции и неравенство (17) — все, что можно извлечь из постулата (3) для области флюоресценции. Вопрос

¹⁾ Ср. напр. U. Doi. Phil. Mag. 43, p. 329. 1922.

²⁾ Положение значительно усложнилось в последнее время (конец 1923 г.) после открытия А. К о м п т о н о м изменения длины волны рентгеновских лучей при рассеянии

о частоте и поляризации излучения без дополнительных предположений не решается.

Эйнштейн в 1905 г. высказал следующую новую гипотезу, непосредственно вытекающую из теории световых квантов: *излучаемая энергия всегда равна $h\nu$, где ν — частота излучения*. Эта гипотеза, которую иногда смешивают с постулатом Планка (3), — совершенно новая, она касается исключительно излучения. Удобнее всего ее формулировать в такой форме:

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} \quad (18)$$

где ν — частота излучаемого света, ε — изменение энергии системы при излучении. Применим условие частоты (18) к неравенству (17). Обозначим разность

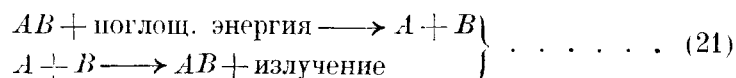
$$h\nu - \varepsilon = p \quad (19)$$

По гипотезе Эйнштейна, ε — энергия элементарного акта флюоресценции — равна $h\nu'$, где ν' — частота света флюоресценции. Подставляя значение ε в (19), находим

$$\nu' = \nu - \frac{p}{h} \quad (20)$$

p — соответствует работе, затрачиваемой при выделении кванта $h\nu$, помимо излучения, например, на сообщение некоторой скорости электрону. Уравнение (20) дает объяснение основному, общему явлению флюоресценции — закону Стокса. Опыт показывает, что область максимального излучения флюоресценции всегда сдвинута в сторону длинных волн относительно спектральной области максимального поглощения. Закон Стокса — камень преткновения для классической, резонансной теории: с другой стороны, он непосредственно вытекает из гипотезы Эйнштейна (18). Эйнштейн так объяснял явление флюоресценции: в молекуле флюоресцирующего вещества при поглощении кванта $h\nu$ происходит фотоэлектрический эффект, выделяется электрон с кинетической энергией $h\nu - p$, работа p затрачивается на преодоление внутренних связей. Этот электрон далее связывается вновь той же или иной молекулой, при чем его энергия выделяется в виде излучения частоты ν' , определяемой из условия (20). Величина p может быть переменной, — она зависит от всей истории путешествия электрона, начиная с момента вылета и до возвращения; в исключительных случаях p может даже стать положительным: электрон при встречах с другими молекулами может получить добавочную энергию, и ν' станет большим, чем ν . Таким образом объясняется возможность размытой полосы флюоресценции и одновременно возможность появления так называемых «антистоксовых» частот в спектре, больших, чем частота возбуждающего света. Воззрение Эйнштейна на механизм флюоресценции не новое по существу.

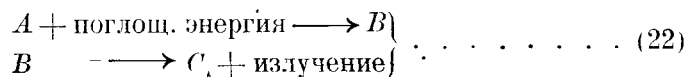
Еще в начале девяностых годов прошлого века Видеман и Шмидт рассматривали флюоресценцию, как свечение, сопровождающее восстановление молекулы. С этой точки зрения во флюоресцирующем веществе происходит процесс такого рода:



AB — молекула вещества, A и B — продукты распада (по Эйнштейну, Штарку и др., ион и электрон). Мы увидим ниже, что явление поляризации флюоресценции, повидимому, опровергает схему (21).

В теории Бора гипотеза Эйнштейна (18) использована; поэтому ясно, что и закон Стокса выполняется. Механизм флюоресценции в этой теории ничем не отличается от механизма, принятого для всякого рода излучения. В результате поглощения тем или иным способом кванта энергии $h\nu$ атомная или молекулярная система переходит из одного стационарного состояния в другое. Из этого состояния под влиянием тех или иных причин система может вернуться либо в первоначальное состояние, либо в одно из промежуточных, «дозволенных» состояний. Возвращение в состояние, характеризуемое меньшей энергией, сопровождается излучением, частота которого определяется по условию Эйнштейна (18). Различные молекулы будут, вообще говоря, совершать различные переходы. Отсюда возможность излучения целого линейного резонансного спектра при возбуждении системы монохроматическим светом. Интенсивность линий определяется вероятностью соответствующих переходов: сама же вероятность может быть найдена из принципа соответствия. Таким образом, теория флюоресценции Бора фактически совпадает с общей теорией спектров. Успехи последней, можно сказать, заранее переносятся и на первую, как это и подтверждается многочисленными опытами.

Теория Бора по существу отлична от схемы (21): ни о каком процессе диссоциации нет больше речи, — дело идет только о внутренних изменениях системы. Схему теории Бора можно приблизительно изобразить так:



где A , B и C_i соответствуют различным стационарным состояниям системы, при чем индекс i указывает на возможность нескольких стационарных состояний.

Подводя итоги, можно сказать, что добавочное условие частоты Эйнштейна (18) формально разрешает вопрос о частоте колебаний света флюоресценции в теории квантов. Классическая теория в этом отношении бессильна.

Существенным аргументом против резонансной теории флюоресценции считалось в течение свыше 50 лет отсутствие поляризации флюоресценции, в отличие от поляризации рассеянного света. Нетрудно показать, однако, что отсутствие поляризации — необходимый, но недостаточный признак для заключения о не-резонансной природе флюоресценции. Прежние опытные данные относились почти исключительно к водным растворам флюоресцирующих красок. Многократные наблюдения не могли обнаружить поляризации флюоресценции как при возбуждении естественным, так и поляризованным светом. Однако в 1909 г. Вуду удалось совершенно безукоризненно доказать наличие частичной поляризации (17—30%) флюоресценции паров иода, натрия и калия. Те же результаты получил и Дюноае, распространив их на пары лития. При низких температурах (небольшая плотность пара) поляризация в опытах Дюноае достигала 30—40%. В конце 1922 г. Вуду ¹⁾ удалось констатировать (качественно) сильную поляризацию ультрафиолетового резонансного излучения ртути. В 1920 г. Вейгерт ²⁾ нашел, что некоторые краски в водных растворах (эритрозин, Бенгальская роза) дают также сильно поляризованную флюоресценцию, и указал в связи с этим, что повышение вязкости растворителя способствует увеличению степени поляризации. Позднее Шмидт ³⁾ показал, что флюоресценция в растворе глицерина дает сильно поляризованную флюоресценцию. Довольно многочисленные опыты в этом направлении произведены автором настоящего обзора и В. Л. Левшиным ⁴⁾. Удалось выяснить, что все краски (было исследовано 26 красок) можно заставить давать поляризованный или не поляризованный свет флюоресценции, меняя вязкость растворителя. В водных и спиртовых растворах сильно поляризованный свет дают только слабо флюоресцирующие краски; флюоресценция водных растворов типичных ярко флюоресцирующих красок практически не поляризована. Для всех красок существует определенный предел частичной поляризации, который не удастся перейти ни при каких условиях опыта. Почти для всех красок этот предел около 35%. Поляризация флюоресценции оказывается весьма сложной функцией различных физикохимических факторов. Изучение этой области только что началось, и пока возможны

¹⁾ R. W. Wood. Philosophical Magazine. 44, 1107. 1922. В коротком письме в редакцию журнала „Nature“ Вуд в начале 1923 г. сообщил о следующем поразительном явлении, связанном с поляризацией резонансного излучения паров ртути. Степень поляризации зависит в весьма сильной степени от ориентировки магнитного вектора возбуждающего света относительно магнитного поля земли. Если оба направления совпадают, — поляризация исчезает, при угле в 90° поляризация почти полная. Если компенсировать поле земли полем соленоида, то поляризация становится почти полной (90%).

²⁾ F. Weigert. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) (1, 100. 1920); Phys. Zeitschrift. 23, 232. 1922.

³⁾ G. Schmidt. Phys. Zeitschr. 23, 233. 1922.

⁴⁾ S. J. Wawilow и W. L. Lewschin. Phys. Zeitschr. 23, 173. 1922; Zeitschr. f. Physik, 15. 1923.

только общие качественные заключения. Возможность интерпретации флюоресценции как свечения, сопровождающего процесс рекомбинации частей молекулы (21), отпадает. В этом представлении между поглощением возбуждающего света и флюоресценцией вклинивается промежуточное звено диссоциации молекулы, и теряется всякая возможность связи поляризации первичного света и флюоресценции.

Если забыть о соотношении частот первичного и вторичного излучения (закон Стокса), то изложенные поляризационные явления можно вполне истолковать на основании резонансного классического представления, как это было впервые указано Вудом. Если флюоресцирующие молекулы оптически совершенно изотропны, то вторичное излучение должно быть вполне поляризованным, как при возбуждении естественным, так и поляризованным светом, на том же основании, как и при рассеянии света изотропными молекулами Рэлея. Иное произойдет, если молекулы будут анизотропными. В случае неподвижных анизотропных молекул, расположенных хаотически в данной среде, долю поляризованного света можно вычислить на основании результатов, полученных для рассеяния света Рэлеем ¹⁾. В зависимости от степени анизотропности молекул степень поляризации флюоресценции при возбуждении поляризованным светом будет меняться от 50 до 100%. Движение молекул не может оказывать влияния на рассеяние света в отношении поляризации, так как мы имеем дело с вынужденными колебаниями, немедленно превращающимися при окончании освещения, поэтому формула Рэлея, выведенная для неподвижных молекул, получает общее значение. Флюоресценция соответствует собственным колебаниям, обладающим определенной длительностью; формулы Рэлея применимы в этом случае только тогда, когда время излучения короче времени невозмущенного состояния флюоресцирующей молекулы. Если принять во внимание тепловое вращение молекул, то можно вывести ²⁾, что степень поляризации для вполне анизотропной молекулы (линейный диполь) понижается с 50% (неподвижные диполи) до 14,3%. В том случае, когда возмущения становятся достаточно сильными и частыми (напр. в мало вязкой подвижной жидкости), поляризация может совершенно исчезнуть. Следовательно, степень поляризации флюоресценции в классической резонансной теории может иметь любые значения от 0 до 100% в зависимости от молекулярного состояния среды (температура, давление, вязкость и пр.), степени анизотропии молекулы и длительности излучения. Теория квантов без добавочных предположений ничего не может выяснить в отношении поляризации вторичного излучения. Постулаты (3) и (18) содержат только предположения относительно энергии

¹⁾ Lord Rayleigh. Phil. Mag. 35, 379. 1918.

²⁾ S. J. Wawilow и W. L. Lewschin. Zeitsch. f. Physik. 15. 1923.

частоты излучения. Формальное решение задачи в этом случае можно найти только методами «принципа соответствия», т.-е., в конечном итоге, прибегая снова к классической интерпретации. Можно добавить, что первостепенную роль при истолковании экспериментальных наблюдений над поляризацией флюоресценций, с точки зрения теории квантов придется приписать времени пребывания молекулы в критическом квантном состоянии, о котором мы уже говорили выше.

В итоге можно сказать, что поляризация флюоресценции, в отличие от других сторон данного явления, находит удовлетворительное объяснение в классической резонансной теории и не дает новых аргументов в пользу теории квантов.

§ 7. Мы бегло просмотрели наиболее характерные черты трех главных групп действия света. Теория квантов почти всюду оказалась чудотворной панацеей, разрешающей всевозможные затруднения. Именно изучение действий света дает наиболее прочную опору общим постулатам теории (3) и (18). Содержание постулата (3), однако, значительно шире, чем область оптики. Энергия, сообщаемая элементарной системе, может быть какой угодно формы; если она усваивается системой и имеет величину $h\nu$, мы получим те же результаты, как и под действием света. Кинетическая энергия электронов или молекул, сообщаемая системе, может привести к ионизации (аналогичной фото-эффекту), химическим процессам (аналог фотохимическим реакциям), свечению, катодолюминисценции, термолюминисценции и т. д. (аналог флюоресценции). Возможность осуществления всех этих процессов определяется попрежнему постулатом (3). Характер свечения всевозможных типов люминисценции вытекает из гипотезы Эйнштейна (18). Мы не имеем возможности изложить здесь длинную цепь экспериментальных и теоретических работ в этой области, сопровождающихся неизменным успехом теории квантов.

Возможно и кажущееся комбинированное действие различных агентов. Если для ионизации молекулы требуется энергия $h\nu$, то она может получить ее частично поглощением света частоты ν' , сообщаям квант $h\nu'$ и частью за счет кинетической энергии электрона (или иона) в разрядной трубке с энергией $h\nu''$. Ионизация возможна, если

$$h\nu' + h\nu'' = h\nu.$$

Франку и Вестфалю¹⁾ и позднее Смиту и Комптон²⁾ удалось показать, например, что ионизационный потенциал паров иода, равный в нормальных условиях 9,4 вольтам, в случае флюоресценции паров понижается до 6,8 вольт. Разность $9,4 - 6,8 = 2,6$ вольт довольно точно совпадает с квантом световой энергии, поглощаемой при

¹⁾ J. Franck u. Westphal. Verh. d. D. Phys. G. 14, p. 159. 1912.

²⁾ H. D. Smyth and K. T. Compton. Phys. Rev. 16, 501. 1920.

флюоресценции. Комбинированное действие такого рода возможно, однако, далеко не всегда; повидимому, необходимым условием его является перевод каждым агентом в отдельности молекулы из одного стационарного состояния в другое. Если под влиянием света молекула переходит из стационарного состояния a в состояния b , то энергией электрона молекула переводится из b в c . Иначе говоря, мы не имеем дела с чистым комбинированным действием, а с действием каждого агента по ступеням. Осуществить переход из состояния a в b энергией света, меньшей кванта, плюс дополняющая квант энергия электрона, повидимому, невозможно. Этот факт хорошо объясняется гипотезой световых атомов, подтверждая еще раз ее эвристическую ценность.

§ 8. Тактика современного физика в отношении той двойственности точек зрения, которая достаточно очерчена выше, удачно выражена Варбургом: «Мы оставляем некоторые силы для осады крепости в тылу, продолжая главными силами продвижение по всему фронту». В этой несдавшейся, но осаждаемой крепости гнездится много важных задач, и одной из главных — является вопрос о поглощении, о первичной стадии действия света. Главные силы, продвигающиеся по фронту, просто умалчивают о поглощении; осаждающие штурмуют по мере сил. Мы уже знакомы с некоторыми попытками взять цитадель, — гипотеза световых атомов из их числа. Предлагаются и другие крайние средства. Приведем некоторые из них. По мнению Вебстера¹⁾, например: «Мы можем встретиться с явлениями, где невыгодно настаивать на законе сохранения энергии в его категорической форме. Мне думается, что в данной задаче дело именно обстоит так. Важно объяснение явлений, а не постулаты. Вместо того, чтобы предполагать накопление энергии в атоме, позднее излучающейся, предположим просто, что энергия уничтожается, а через некоторое время в атоме начинает двигаться электрон, излучая колебания большой амплитуды до тех пор, пока не выделится целый квант, или фото-электрон с энергией кванта. Закон сохранения энергии с этой точки зрения является эффектом статистическим». Таким путем Вебстер пытается примирить дисперсию и теорию квантов.

Отказ от закона сохранения энергии необходим для применения основного постулата теории Бора о существовании стационарных состояний в молекуле с фактом непрерывного поглощения света. Это сознается теперь многими теоретиками, начиная с самого Бора.

Тетродэ²⁾, пользуясь математическим аппаратом общей теории относительности и Эйнштейновской картиной четырехмерного мира переменной кривизны, пытается рассматривать абсорбцию как

¹⁾ D. L. Webster. Phys. Rev. 16, p. 31. 1920.

²⁾ H. Tetrode. Zeitschr. f. Physik, 10, p. 317. 1922.

нечто предопределенное, заданное данным миром. Мы встречаемся со своего рода «детерминизмом»: «В классической теории излучение происходит „наудачу“; свет поглощается, где придется. В теории Тетродэ излучение в некотором пункте мира и поглощение в другом — процессы, обуславливающие друг друга. При каждом излучении предопределено, когда, где и как произойдет поглощение. Солнце не стало бы излучать, если бы оно существовало изолировано во вселенной и никакие другие тела не поглощали бы его излучения. Между тепловым излучением и теплопроводностью с этой точки зрения нет принципиальной разницы. При совершенно общих основных уравнениях абсорбция может даже предшествовать излучению. Свет, излучаемый в виде кванта, поглощается также целым квантом, хотя в промежуточной стадии он может пространственно уширяться, как показывают явления интерференции».

Попытки такого рода свидетельствуют, по нашему мнению, больше о трудности задачи, чем о ее решении. Нагромождение новых затруднений редко разрешает старые.

Наиболее приемлемым подходом к решению задачи о поглощении остается попрежнему теория Планка, соединяющая главные результаты классической теории с основными постулатами теории квантов. Напомним еще раз, что эта теория дает объяснение законов непрерывного черного излучения, прерывных ротационных спектров и не противоречит принципиально основным фактам из области действий света. Нет достаточных оснований предполагать, что попытки распространения теории Планка на другие области оптики материальной среды окажутся безрезультатными.