

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КВАНТНОМ ОБМЕНЕ ЭНЕРГИИ ПРИ СОУДАРЕНИЯХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ¹⁾.

Дж. Франк.

Согласно атомной теории Бора, атомы и молекулы обладают дискретными стационарными состояниями энергии, определяемыми квантными соотношениями. В этих состояниях электроны могут обращаться на так называемых квантных орбитах вокруг положительного ядра, не излучая электромагнитных волн частоты, соответствующей частоте их обращения, в отличие от требований классической теории. Подобным же образом положительно и отрицательно заряженные ионы могут вращаться вокруг их общего центра тяжести или совершать колебания по отношению друг друга, не излучая соответствующих инфракрасных волн. Излучение, и притом монохроматическое, возникает только при переходе атома или молекулы из одного стационарного квантового состояния в другое. Частоты монохроматического света, испускаемого при этом, вычисляются из разности энергии в тех двух квантовых состояниях, между которыми происходит переход, по уравнению частоты:

$$w_a - w_e = h\nu,$$

при чем w_a — энергия начального состояния, w_e — энергия конечного состояния, достигаемого после совершения элементарного акта излучения. Состояние, определяемое наименьшим для данной системы квантным числом, т.-е. обладающее наименьшей энергией, называют нормальным, или невозбужденным, состоянием. В этом состоянии мы обычно находим атомы и молекулы при низших температурах. Вышние, или возбужденные, состояния можно получить, подводя, например, световые волны, поглощаемые нормальным атомом или молекулой соответственно вышеприведенному правилу частоты. Возбужденные состояния неустойчивы. По истечении короткого промежутка времени система возвращается непосредственно или через промежуточные ступени в нормальное состояние. Всякая спектральная линия некоторого

¹⁾ Перевод с рукописи автора.

элемента соответствует при этом переходу между двумя квантными состояниями системы. В случае атомов, в оптической спектральной области, легко доступной наблюдению, можно ограничиваться рассмотрением только переходов наиболее слабо связанных электронов с одной квантовой орбиты в другую (разумеется, такие квантовые переходы воздействуют на орбиты остальных электронов). Подвод энергии, необходимый для достижения высших квантовых состояний, не ограничивается, однако, указанным выше процессом квантного поглощения света; возможно подвести энергию атомам и молекулам также путем соударения с другими атомами и молекулами или также с электронами; эта энергия также воспринимается целыми квантами. Рассмотрим сначала простейший случай соударения между атомами. Применение кинетической теории газов в данном случае показало, что эти соударения удается описать на основании законов соударений идеально-упругих шаров. Согласно принципам атомной теории, эта возможность оправдывается только тем, что энергия переносного движения при соударениях атомов при нормальной температуре мала в сравнении с энергией, потребной для перевода атома из его нормального состояния в одно из высших квантовых состояний. Средняя кинетическая энергия атомов при комнатной температуре приблизительно $5,3 \cdot 10^{-14}$ эргов. Между тем для перехода из нормального состояния в ближайшее высшее квантовое состояние в атоме цезия, отличающемся чрезвычайно малой энергией возбуждения, требуется $Q = 2,2 \cdot 10^{-12}$ эргов. Но даже такая энергия уже велика в сравнении со средней энергией переносного движения молекул при комнатной температуре. Скорости движения молекул распределяются по закону Максвелла, поэтому и при комнатной температуре должны существовать некоторые атомы с исключительно большой энергией поступательного движения, большей, чем Q . Число n атомов, энергия которых превосходит энергию возбуждения Q ,

относится к общему числу атомов так: $\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{Q}{kT}}$, откуда следует, что этой дробью можно пренебречь¹⁾, так как $\frac{Q}{kT}$ в нашем случае равно 41

Средняя кинетическая энергия атомов возрастает пропорционально абсолютной температуре, поэтому при высоких температурах доля

¹⁾ В действительности имеет значение не средняя энергия поступательного движения, но относительная энергия при соударении. Число атомов, относительная энергия которых достаточна для возбуждения квантового перехода у цезия при комнатной температуре, отличается от вычисленного выше только на незначительный фактор. Формула, вычисляемая по кинетической теории газов, такова

$$n = z \left(\frac{h\nu}{kT} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

где z — среднее число соударения в секунду.

атомов, обладающих при соударении энергией, достаточной для осуществления квантного перехода в одном из соударяющихся атомов, будет заметной. В этом случае мы уже не в праве предполагать упругие соударения. Доказать, что при таких соударениях энергия поступательного движения двух сталкивающихся атомов используется для возбуждения квантного перехода, можно только косвенно, однако с большой достоверностью. Задача этой статьи — изложить этот вопрос и связанные с ним проблемы, поскольку они нашли экспериментальное решение.

Значительно непосредственнее, чем в случае соударения атомов, доказать переход энергии поступательного движения в квантную энергию возбуждения удастся при рассмотрении соударений электронов с атомами. Многочисленные опыты действительно показали, что в случае таких соударений можно непосредственно подтвердить основные принципы атомной теории Бора¹⁾. Электроны сталкиваются с атомами в одноатомных газах совершенно упруго в смысле кинетической теории газов до тех пор, пока кинетическая энергия электронов меньше, чем энергия, необходимая для возбуждения первого квантного перехода. Как только достигается эта ступень энергии, заметная доля всех соударений сопровождается переходом энергии поступательного движения в квантную энергию. Можно показать, что электроны теряют как раз ту долю их энергии движения, которая используется как квантовая энергия. Если во время этих опытов производить спектроскопические снимки, то можно видеть, что возникают как раз те спектральные линии, которые должны появляться по условию частоты при переходах из высших состояний возбуждения в состояния с меньшей энергией или в нормальные состояния. Такое подтверждение основных представлений атомной теории Бора легче осуществить при помощи опытов с электронными ударами, чем в соответствующих опытах с атомными ударами, так как, благодаря электрическому заряду электронов, последним можно сообщать, налагая электрические поля, точно известную и по желанию изменяемую энергию, которую электроны передают атомам при соударениях. Точно так же можно точно установить убыль скорости электронов, исследуя, какую разность потенциалов задерживающего электрического поля могут преодолеть электроны до и после соударений. Для незаряженных атомов эти средства неприменимы. Мы рассмотрим поэтому сначала, дают ли наблюдения соударений атомов при высоких температурах²⁾ точку опоры для предположения таких же соотношений, как и в случае электронных соударений. Если

¹⁾ Ср. напр. обзоры в Phys. Z-schrift, 1919 и 1921. а также книгу: P. D. Foote and F. L. Mohler. The Origin of Spectra (American Chemical Society), 1922. (См. также статью Н. Н. Семенова. Потенциалы ионизации и потенциалы свечения газов и паров. Усп. Физ. Наук, т. III, вып. 4, стр. 449. *Ред.*)

²⁾ I. H. Müller. Геттингенская диссертация. 1921.

и в этом случае конечная доля сталкивающихся атомов, обладающих необходимой относительной энергией, превращает энергию своего поступательного движения в квантовую энергию, то это должно сказаться в соответствующем спектральном излучении газа при этих условиях. При этом нужно ожидать, что при постепенном повышении температуры любого газа сначала должна появиться та линия, которая соответствует переходу из первого возбужденного состояния в нормальное состояние: Если сравнивать различные газы, то газ, обладающий наименьшей энергией возбуждения, должен испускать свет при самой низкой температуре. Если повышать температуру дальше, то соответственно увеличению относительной энергии, возрастающей с температурой, будут достигаться все более высокие уровни энергии, вследствие чего появятся дальнейшие спектральные линии. Применение теории Бора к спектроскопическим данным, в особенности к закономерностям, позволяющим расположить спектральные линии элемента в серии связанных линий, позволяет, в случае известной серийной схемы для данного сорта атомов, точно вычислить, по условию частоты, энергию, соответствующую возбуждению каждой спектральной линии. В общем наиболее легко возбуждаемые спектральные линии лежат в области коротких волн видимого спектра, или в ультрафиолетовой части, линии же желтой или красной части спектра соответствуют переходам между высшими уровнями энергии. Поэтому они должны бы возбуждаться труднее, чем основные линии. В щелочных металлах линия наименьшей энергии возбуждения, являющаяся членом с наибольшей длиной волны в абсорбционной серии, лежит всегда в видимой спектральной области. Температурное возбуждение в щелочных металлах должно поэтому сказаться при относительно низких температурах в появлении упомянутых линий. Это действительно подтверждается старыми спектроскопическими данными. Если внести в пламя щелочные металлы или их соли, быстро разлагающиеся при температуре пламени, то, как известно, дублет *D*-линий натрия или красная линия рубидия появляются уже в пламени столь низкой температуры, как спиртовое пламя, остальные же линии возникают только в пламени с более высокой температурой. Если систематически сравнить спектральные линии различных щелочных и щелочноземельных металлов, возникающие в пламени одной и той же температуры, то можно видеть, что действительно при данной температуре появляется тем больше линий, чем ниже уровни возбуждения соответствующих металлов. Возьмем, например, обычное бунзеновское пламя и будем рассматривать спектральное излучение определенного участка пламени, когда вносятся различные соли (для этой цели было избрано место, с температурой около 1530° C). Для лития при этом будет наблюдаться только одна линия, для натрия две, для калия три, для рубидия четыре, для цезия шесть спектральных линий, т.е. мы видим тем больше спектральных линий, чем меньше

энергия возбуждения соответствующего сорта атомов. Совершенно аналогично ведут себя элементы ряда щелочноземельных металлов, *Hg*, *Cd*, *Zn*. Переходя от обычной бунзеновской горелки к воздушному паяльному пламени с температурой около $1900^{\circ}C$ и далее к кислородному паяльному пламени с температурой около $2100^{\circ}C$, мы обнаруживаем появление дальнейших спектральных линий, как и следовало ожидать, в согласии с вышеизложенными соображениями. Доказательством превращения энергии поступательного движения в квантовую энергию может служить не только спектральное излучение пламени, но и его проводимость при внесении солей. Именно, если подвести атому такую энергию, которая достаточна для удаления электрона в атоме с его основной орбиты в орбиту с бесконечно большим квантовым числом, то это будет соответствовать, другими словами, такому удалению электрона от положительного атомного остатка, что силы между электроном и ионом станут незаметными и атом будет ионизированным. Энергия, необходимая для ионизации, вычисляется, следовательно, из предельной частоты абсорбционной серии ν_{∞} , умноженной на элемент действия Планка h . Эта энергия для большинства элементов меньше удвоенной энергии, потребной для возбуждения первого квантового перехода. Если температура настолько велика, что указанные переходы происходят очень часто, то энергия при соударении будет в некоторых случаях достаточной для ионизации. Хотя такие соударения будут происходить реже, однако эту ионизацию можно удобно обнаружить. Наши средства в этом отношении значительно чувствительнее, чем методы спектроскопического исследования, так как приходится наблюдать токи, легко измеримые гальванометром. Уже в обычном бунзеновском пламени проводимость очень сильно возрастает при внесении соли. При данной температуре и одинаковом количестве испарившегося металла возрастание проводимости в ряду щелочных металлов снова больше всего у цезия, обладающего наименьшей энергией ионизации, и меньше всего у лития. Пользуясь вероятными предположениями о числе ионизирующих ударов, Нойес и Вильсон¹⁾ могли в последнее время хорошо объяснить даже абсолютную величину проводимости пламени при внесении различных солей. Таким образом, несомненно, мы имеем здесь дело с температурной ионизацией.

Весьма хорошо согласуется с этим также и то обстоятельство, что при высоких температурах можно и в полученных ионах, в свою очередь, возбудить спектральное свечение. Конечно, при этом элементы различных групп периодической системы ведут себя различным образом. Щелочноземельные металлы имеют слабо связанные валентные электроны²⁾. Если при помощи температурной ионизации мы удалим

¹⁾ A. Noyes and H. A. Wilson. *Astrophys. Journal*. January 1923, p. 20.

²⁾ Спектроскопический закон смещения Косселя и Зоммерфельда. Ср. Sommerfeld. *Atombau und Spektrallinien*.

один электрон из этих атомов, то получится щелочноземельный ион с одним валентным электроном, подобный щелочным атомам. Щелочноземельный ион, следовательно, должен быть легко возбуждаемым. В самом деле, уже при температуре паяльного пламени можно обнаружить линии ионного спектра (часто называемого искровым спектром) щелочноземельных металлов. Наоборот, ионные спектры щелочных металлов в пламени не появляются. Этого и следовало ожидать, так как при отщеплении слабо связанного валентного электрона при температурной ионизации щелочного атома остается щелочный ион, подобный благородным газам и трудно возбуждаемый. Сага¹⁾ использовал эти соображения о температурном свечении газов, вытекающие из атомной теории Бора, для астрономических задач. Ему удалось таким образом связать в одну общую картину большое число астрофизических наблюдений и объяснить многие кажущиеся противоречия. Так, например, было непонятно наличие линий тяжелого кальция в таких слоях солнечной атмосферы, которые выше слоев, где наблюдаются линии самого легкого элемента — водорода. Этот парадокс объясняется, однако, просто различными энергиями возбуждения обоих сортов атомов. Для возбуждения спектральных линий в видимой части спектра в водороде требуется значительно большая энергия, чем для кальция. В верхних слоях атмосферы, где температура меньше, чем в нижних слоях, энергия соударений еще достаточна для возбуждения кальция, но недостаточна для возбуждения спектра водорода, хотя на этой высоте водород находится в значительно большем процентном отношении. В случае легко ионизируемых элементов соответствующее вещество может спектроскопически не обнаружиться в накаливаемой атмосфере звезды также вследствие того, что при температуре атмосферы атомы элемента совершенно ионизированы. Так, например, на Солнце не обнаруживаются спектры цезия и рубидия. Согласно теории Сага, эти спектры нужно искать в местах наиболее низкой температуры на Солнце, например в некоторых частях солнечных пятен; действительно, там их удалось разыскать.

Опыты над температурным свечением газов в электрической печи, произведенные Кингом²⁾ для ряда веществ, дают более чистые результаты, чем опыты с пламенем, коротко описанные выше, и астрономические данные. Они подтверждают результаты, найденные в пламени с различными температурами. На основании этих спектроскопических наблюдений можно заключить, что точно так же, как при соударениях электронов с атомами, и при столкновениях атомов между собою энергия поступательного движения превращается в квантовую энергию, если только относительная энергия при ударе имеет величину, достаточную для возбуждения квантовых переходов.

¹⁾ Megh Nad Saha. *Phil. Mag.* 40. 478. 809. 1920. 47. 267. 1921.

²⁾ Cp. A. S. King. *Astrophys. Journ.* 55. 350. 1922.

Для случая соударения атомов и электронов Клейн и Росселанд¹⁾ получили некоторые термодинамические выводы, которые совершенно таким же образом можно применить и для случая столкновений атомов друг с другом. Предположим, что у нас имеется настолько сильно нагретый газ, что между атомами часто происходят неупругие удары, сопровождающиеся превращением энергии поступательного движения в квантную энергию: в таком случае должно бы происходить уменьшение числа атомов с большими скоростями.

Максвелловское распределение скоростей, требуемое термодинамикой для температурного равновесия, могло бы осуществиться только в том случае, если бы энергия поступательного движения, утерянная частью или полностью некоторыми атомами, возмещалась им. В случае термодинамического равновесия каждому элементарному процессу, протекающему n раз в секунду в определенном направлении, должен соответствовать элементарный процесс обратного направления, происходящий столь же часто. Для упрощения задачи представим себе газ, состоящий из атомов, обладающих только двумя квантными состояниями, нормальным и возбужденным; энергия поступательного движения быстрых атомов при n соударениях затрачивается на переход в высшее квантное состояние. Обратный процесс должен состоять в том, что возбужденные атомы будут n раз в секунду сталкиваться с медленными атомами и превратят при этом свою квантную энергию без излучения в энергию поступательного движения обоих сталкивающихся атомов. По предложению Клейна и Росселанда, удары, приводящие атом в возбужденное состояние, называют ударами первого рода, удары же, сопровождающиеся переходами в более низкое квантное состояние без излучения, называют ударами второго рода. Частота ударов первого и второго рода при термодинамическом равновесии должна быть, следовательно, одинаковой. Можно задать вопрос, каким же образом осуществляется вообще температурное излучение, если всякий возбужденный атом снова отдает свою энергию возбуждения без излучения при соударениях. Ответ, конечно, заключается в том, что только некоторый процент возбужденных атомов испытывает переходы без излучения, притом это будут такие атомы, которые до истечения длительности их существования в возбужденном состоянии, т.-е. до произвольного перехода с излучением, соударяются с медленным атомом. Остальные атомы излучают беспрепятственно, однако излучаемый свет при температурном равновесии поглощается другими атомами, так что вместо одного возбужденного атома, излучающего свою энергию, появляется другой возбужденный атом, снова способный к удару второго рода. Мы имеем таким образом дело с цепью равновесий между излучением и поглощением, с одной стороны, и ударами первого и второго рода—

¹⁾ Klein u. Rosseland. Zeitschr. f. Physik. 4. 46, 1921.

с другой, при чем излучающие и неизлучающие переходы также находятся между собою в температурном равновесии.

Мы могли заключить на основании температурного свечения, что изо всех соударений атомов, относительная энергия которых достаточно велика, некоторая конечная доля приводит к возбуждению квантных переходов. Отсюда следует, что при соударении медленных атомов с возбужденными вероятность переходов без излучения должна быть очень большая. Число соударений медленных атомов мало в сравнении с числом соударений быстрых атомов, так как среднее число соударений пропорционально относительной скорости атомов. Если, следовательно, для быстрых атомов только небольшой процент приводит к ударам первого рода, то для возможности равновесия необходимо, чтобы большой процент соударений медленных атомов приводил к ударам второго рода. Поэтому нетрудно выполнить экспериментальное доказательство таких ударов второго рода. Осветим некоторый газ, находящийся при низком давлении, светом ¹⁾, частота которого соответствует первому члену абсорбционной серии данного газа: при поглощении света такой частоты часть атомов газа перейдет в ближайшее высшее квантовое состояние. При этом наблюдается в согласии с теорией Бора, что газ излучает полученную энергию во все стороны в виде излучения флюоресценции той же длины волны. Это явление, открытое задолго до атомной теории Бора Вудом сначала в ртути, и затем Дюноае, Вудом и Стреттом — в парах щелочных металлов, называют резонансным излучением, так как, по смыслу классической теории, частота падающего света находится в резонансе с собственным колебанием атома. Оказалось, что при низких давлениях поглощенный свет полностью снова излучается, т.-е. не происходит поглощения с нагреванием газа. Если к газу при низком давлении примешать другой нейтральный, напр. благородный, газ, то наблюдается, что с возрастанием давления этого добавленного газа яркость резонансной флюоресценции все время уменьшается; уже Бор высказал предположение, что это гашение флюоресценции и возникающее одновременно нагревание газа вызываются ударами второго рода. Чем выше давление примешанного газа, тем меньше будет промежуток времени между двумя соударениями атомов и тем меньше будет вероятность того, что возбужденный атом успеет до удара снова излучить полученную квантовую энергию. Таким образом можно сравнить среднее время между двумя соударениями, известное из кинетической теории газов, со средним временем пребывания атома в возбужденном состоянии: делая вероятные предположения о площади сечения возбужденного атома и полагая, предварительно, вероятность соударений второго рода с медленными

¹⁾ J. Франк. *Z. f. Physik*, 9, 259, 1922. G. Сатто. *Ив.* 10, 185, 1922 (также соответствующая диссертация); G. Сатто и J. Франк. *Ив.* 11, 161, 1922.

атомами в этом холодном газе равной единице (что, согласно вышесказанному, недалеко от истины), мы получаем для длительности возбужденного состояния величину от 10^{-8} до 10^{-9} секунды. Это согласуется со следствиями, вытекающими из принципа соответствия Бора, и с непосредственными измерениями В. Вина¹⁾, который мог определить затухание свечения каналовых частиц, вылетающих в вакуум. На основании этой грубой оценки еще ничего нельзя извлечь для проверки вытекающей из принципа соответствия зависимости длительности пребывания в возбужденном состоянии от частоты света, испускаемого при акте излучения. Согласно сказанному выше, нужно предположить, что энергия возбуждения при ударе второго рода превращается в элементарном акте в энергию поступательного движения обоих сталкивающихся атомов. При этом должны возникать необычайно быстрые атомы. Например, возбуждению резонансной флюоресценции ртути соответствует энергия $7.8 \cdot 10^{-12}$ эргов. Средняя кинетическая энергия атома при комнатной температуре $5.3 \cdot 10^{-14}$ эргов. Если в качестве атомов, сталкивающихся с возбужденными атомами ртути, выбрать атомы аргона, атомный вес которого в 5 раз меньше, чем у ртути, то при ударе второго рода, по закону сохранения импульса, атом ртути, возбужденный резонансным светом, должен приобрести кинетическую энергию в $1.3 \cdot 10^{-12}$ эргов, атом же аргона энергию в $6.5 \cdot 10^{-12}$ эргов. Избыток скорости таких необычайно быстрых атомов будет израсходован только при дальнейших соударениях. Возникает вопрос, нельзя ли доказать на опыте, что при ударах второго рода действительно общая энергия возбуждения превращается в элементарном акте в другие формы энергии (в рассматриваемом случае — в энергию поступательного движения). Для этого есть несколько путей. Наиболее простой способ состоит в осуществлении такого опыта. В холодном газе при освещении его получают, как изложено выше, возбужденные атомы. К этому газу (который мы обозначим буквой *A*) примешивают такие атомы, которые обладают меньшими степенями возбуждения, чем квант света $h\nu$, поглощаемый атомами первого сорта. Если возбужденные *A*-атомы сталкиваются с *B*-атомами, то энергия возбуждения может частью расходоваться для перевода *B*-атомов в высшее квантовое состояние и только оставшаяся энергия проявится в качестве энергии поступательного движения обоих атомов. Для ясности мы припишем газам *A* и *B* особые свойства. Пусть линией поглощения газа *A* служит линия с частотой ν , соответствующая абсорбционная линия газа *B* пусть будет ν' , при чем $\nu' = \frac{3}{4}\nu$. На рис. 1 (стр. 72) схематически, обычным приемом, изображены энергии возбуждения этих линий $h\nu$ и $h\nu'$ в виде прямых, относящихся, как $1 : \frac{3}{4}$. Если эту смесь осветить светом частоты ν и выбрать такое давление, чтобы возбужденные *A*-атомы сталкивались с *B*-атомами, то

¹⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. 60 594, 1919; 65, 229, 1921.

кроме резонансной флюоресценции газа *A* с частотой ν , ослабленной благодаря соударениям, должен также возникнуть свет флюоресценции газа *B* с частотой ν' . Разность энергии $\frac{h\nu}{4}$, по теореме сохранения импульса, распределится между обоими атомами *A* и *B* таким образом, что *B*-атом приобретет кинетическую энергию величины $\frac{h\nu}{4} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m'}{m}}$,

где через *m* и *m'* обозначены соответственно массы *A*- и *B*-атомов. Таким образом мы получим *B*-атомы, кинетическая энергия которых будет велика в сравнении с кинетической энергией других атомов, если только *hν* велико в сравнении с средней энергией температурного движения. В этом случае, однако, свет частоты ν' , испускаемый таким быстро движущимся атомом *B*, неподвижный наблюдатель может определить по эффекту Доплера. Неподвижный наблюдатель увидит вместо частоты ν' покоящегося атома частоту ν'' , связанную с ν' таким уравнением:

$$\nu'' = \nu' \left(1 + \frac{v}{c} \cos \varphi \right)$$

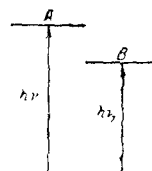


Рис. 1.

В этом уравнении *v* — скорость атома, *c* — скорость света, φ — угол, образуемый направлениями движения атома и наблюдения. В практических случаях *v* всегда столь мало в сравнении со скоростью света, что изменение частоты, или вызываемое этим изменением уширение линии, не может быть обнаружено непосредственно спектроскопически. Однако доплеровский эффект может быть замечен по тому, что уширенная таким образом линия атомов газа *B* будет поглощать свет слабее, чем в случае непосредственного возбуждения резонансной флюоресценции газа *B* при освещении его светом частоты ν' . Этот эффект действительно наблюдался, при чем, конечно, из практических соображений опыт пришлось осуществить несколько иначе, чем в изложенной мысленной схеме. Опыт был выполнен следующим образом. Пары натрия освещались вторым членом абсорбционной серии, т.-е. светом, квант которого *hν* достаточен для сильного возбуждения атома натрия. Стрэгг¹⁾ нашел, что при этих условиях в свете флюоресценции, кроме возбуждающей линии, появляется первый член абсорбционной серии натрия, т.-е. *D*-дуплет. Согласно атомной теории, этот результат объясняется тем, что сопровождаемые излучением переходы происходят между квантным состоянием, достигаемым при поглощении света, и тем состоянием, в котором атом способен излучать *D*-линии как резонансную флюоресценцию. Однако наряду с переходами, сопровождающимися излучением, возможны также переходы без

¹⁾ Литературу по флюоресценции можно найти в книге P. Pringsheim. Fluoreszenz u. Phosphoreszenz des Lichtes. 2-te Auflage. 1923 Springer Verlag.

излучения под влиянием ударов второго рода. Если увеличить число переходов без излучения, прибавляя, напр., аргон, до давления в два миллиметра, то мы получим быстро движущиеся атомы, которые могут, флюоресцируя, излучать D -линии. Разность энергии квантных состояний, между которыми происходит переход без излучения, распределится на атомы натрия и аргона. Действительно, оказывается, что вызываемый таким образом свет флюоресценции D -линий поглощается парами натрия той же температуры значительно хуже, чем резонансная флюоресценция, вызываемая при освещении той же газовой смеси светом D -линий.

Совершенно аналогичными изложенному выше мысленному опыту является ряд опытов, доказывающих, что в газовой смеси компонентов A и B при освещении светом, поглощаемым A , появляются в виде сенсibilизированной флюоресценции все спектральные линии, энергия возбуждения которых меньше кванта $h\nu$ света, поглощаемого газом A . Такие опыты производились со смесями ртути и таллия, ртути и свинца, ртути и висмута, ртути и серебра и ртути и кадмия. При освещении светом абсорбционной линии ртути 253,67 μ при сравнительно низких температурах появляются только те линии подмешанных паров металлов, энергия возбуждения которых меньше, чем $h\nu$, соответствующее линии 253,67. Если, однако, температура смеси выбиралась настолько высокой, что относительная энергия при соударении составляла заметную долю энергии возбуждения $h\nu$, то появлялись и высшие спектральные линии. Так, например, оказалось, что при соударении возбужденных атомов ртути с атомами кадмия квантовая энергия атомов ртути соединялась с энергией поступательного движения при соударении таким образом, что можно было достигнуть высшего квантового состояния кадмия. Этот случай является точным обращением случая, описанного в вышеизложенном мысленном опыте. Там квант $h\nu$ падающего света, поглощавшегося газовыми атомами A , был больше, чем $h\nu'$ света, излучавшегося атомами B . Разность энергии переходила при этом в энергию поступательного движения. В данном же случае $h\nu'$ больше $h\nu$, и разность энергии $h\nu' - h\nu$, необходимая для излучения, заимствуется из энергии поступательного движения. Этот процесс лучше всего можно охарактеризовать так: до соударения оба атома находились в определенных квантовых состояниях, после соударения они снова находятся в определенных квантовых состояниях; только при соударении произошел квантовый переход. Какие именно переходы могут произойти, зависит только от общей энергии, имеющейся при соударении, совершенно независимо от того, имеется ли эта энергия в виде квантовой энергии или энергии поступательного движения. Энергия поступательного движения может принимать любые значения, поэтому она служит резервуаром или источником для тех значений энергии, которые остаются лишними или которых не хватает при достижении определенного квантового состояния.

Приципиально схожими с отношениями, имеющимися при столкновениях между атомами, являются отношения, возникающие при соударениях атомов и молекул или молекул между собою. Они постольку сложнее, поскольку, кроме квантовых переходов электронов с одной орбиты на другую, приходится учитывать квантовые изменения энергии колебания атомов друг относительно друга и энергии вращения атомов. Это усложнение сказывается, как известно, в спектрах излучения и поглощения молекул, в так называемых полосатых спектрах, состоящих из значительно большего числа линий, чем атомные, так называемые линейные спектры. По атомной теории Б о р а полосатые спектры возникают при наложении ¹⁾ квантовых изменений вращательной и колебательной энергии на квантовые переходы электронов. Соответственно этому спектры флюоресценции многоатомных молекул при монохроматическом возбуждении сложнее, чем спектры атомов. Если осветить светом, вызывающим в данной молекуле наименьший квантовый переход электрона и одновременно изменяющим энергию колебания и вращения атомов, то свет флюоресценций будет состоять из возбуждающей линии, и, кроме того, на постоянном расстоянии друг от друга (в шкале частот) будет находиться большое число дублетов. Большинство этих дублетов имеют длины волн большие, чем у возбуждающего света, некоторые, немногие, однако, будут иметь волны более короткие. Особенно отчетлива такая картина в спектре флюоресценции иода при возбуждении зеленой ртутной линией. Этот спектр, названный В у д о м резонансным спектром, объясняется так. Согласно принципу соответствия Б о р а, энергия колебания негармонического осциллятора, каковым мы должны представлять себе молекулу, может изменяться при поглощении и излучении на большое число квантов, вращательная же энергия молекулы может уменьшаться или увеличиваться только на один квант энергии. В рассматриваемых переходах к этому добавляется еще изменение импульса вращения электрона. Если при поглощении света достигнуто определенное состояние возбуждения молекулы, то излучение поглощенной энергии происходит при одновременном увеличении или уменьшении энергии вращения на один квант; таким образом всякая линия расщепится в дуплет с расстоянием компонент (в частотах) $2\omega_r$, при чем ω_r равняется энергии одного кванта вращения. Эти кванты очень малы, поэтому компоненты дуплета расположены весьма близко друг к другу. Кроме этой тонкой структуры линий, спектр флюоресценции обуславливается наложением квантов колебания на квантовый переход электрона. Полное излучение поглощенной энергии состоит в испускании света частоты возбуждающего света, т.-е. в прямом обращении процесса возбуждения. Если возбужденная молекула при возвращении

¹⁾ Литературу относительно полосатых спектров можно найти в книге А. Sommerfeld. *Atombau und Spektrallinien*.

электронной конфигурации в нормальное состояние удерживает часть поглощенной энергии в форме квантов колебания как внутреннюю энергию, то возникают линии, числа колебаний которых меньше частоты возбуждающего света; они отличаются от последней на целое кратное некоторой постоянной величины, т.-е. дают серию линий, расположенных на равных расстояниях. Если молекула при излучении отдает тот запас внутренней энергии, которым она обладала до процесса поглощения, в виде квантов колебания, то возникают снова на равных расстояниях линии с длиной волны, более короткой, чем длина волны возбуждающего света.

Если допустить, что до излучения происходят соударения, то возбужденная молекула будет иметь возможность отдавать любые значения энергии вращения и колебания, так как на соударения не простирается никакой принцип выбора (Auswahlprinzip) переходов; молекула может в этом случае также потерять свою энергию возбуждения при ударе второго рода. В результате получится, с одной стороны, общее ослабление излучаемого света, благодаря переходу части энергии в энергию поступательного движения атомов и молекул; с другой стороны, возникнут многие новые состояния возбуждения, более или менее близкие к первоначальному состоянию, и вместо серии равноотстоящих линий получится целый полосатый спектр с бесчисленными, тесно расположенными линиями, максимум интенсивности которого будет сдвинут в сторону длинных волн в сравнении с невозмущенным спектром флюоресценции. Эта типичная картина молекулярной флюоресценции получена до сих пор только в случае хорошо изученной флюоресценции иода.

Наоборот, энергию возбужденных атомов можно заставить переходить на молекулы. Опыты, аналогичные вышеизложенным, в которых при освещении светом, поглощаемым атомами, наблюдалась бы сензибилизированная флюоресценция молекул, до сих пор не осуществлены. Осуществить их очень трудно, так как молекулы, не обладающие энергией возбуждения, в большинстве случаев сильно реагируют химически, или легко диссоциируют. Однако передачу квантовой энергии от атомов к молекулам можно доказать именно как раз по наличию процессов диссоциации, вызываемых в этих молекулах. Вместо сензибилизированной флюоресценции приходится, следовательно, наблюдать сензибилизированную фотохимическую реакцию. Простым примером такой реакции может служить следующий процесс: смесь паров ртути и водорода освещается светом линии 253,67 мμ, поглощаемым ртутью. Квант $h\nu$ этой линии при расчете на 1 грамм-молекулу поглощающих молекул соответствует сообщению 112 в. калорий тепла. Теплота диссоциации водорода на основании физикохимических и физических результатов лежит между 70–90 в. калориями. Атом ртути, возбуждаемый при освещении светом указанной длины волны, содержит, следовательно,

достаточно энергии для осуществления диссоциации молекулы водорода при соударении с нею. Действительно, удалось показать, что при данных условиях в смеси ртутного пара и водорода последний диссоциирует. При этом обнаруживаются обычные свойства атомного водорода; он окклюдируется стенками сосуда, восстанавливает окислы, которые при температуре опыта не восстанавливаются молекулярным водородом. Мы полагаем, что приведенный пример отличается от других, описанных в литературе сензибилизированных фотохимических реакций особой простотой, так как здесь несомненно нет никаких промежуточных реакций, и процесс заключается в переходе квантовой абсорбированной энергии в химическую энергию при соударении.

Принципиально нет большой разницы между обычной фотохимической реакцией и сензибилизированной. По основному фотохимическому закону Эйнштейна, фотохимическая реакция может произойти, если падающий свет поглощается и его квант $h\nu$ больше, чем количество тепла, потребное для молекулярного химического процесса. Первичным процессом при этом является создание возбужденной молекулы. Чрезвычайно невероятно, чтобы подобная возбужденная молекула могла переводить свою энергию возбуждения произвольно в химическую энергию. Необходимым следствием этого являлся бы переход всей поглощенной энергии в энергию движения атомов. При акте поглощения, однако, как изложено выше, в большинстве случаев главная энергия расходуется на переход электрона молекулы на высшую квантовую орбиту, и только небольшая часть энергии выразится в квантах колебания атомов друг относительно друга; энергией квантов вращения практически можно совсем пренебречь. Следовательно, нужно ожидать, что при поглощении света молекуле можно сообщить энергию, во много раз большую той, которая необходима термически для ее диссоциации, и молекула при этом не разложится. Превращение поглощенной энергии в химическую произойдет только в том случае, если возбужденная молекула до излучения будет возмущена при соударении с другими атомами и молекулами. Она испытывает при этом до некоторой степени удар второго рода¹⁾ в себе самой, при котором квантовая энергия электрона распределится по степеням свободы атомных колебаний, вращений, и молекула разложится так же, как при термических столкновениях. Отсюда следует, что фотохимическое разложение должно происходить с очень небольшим коэффициентом полезного действия, если только квант $h\nu$ падающего света будет равным или немного большим, чем тепло, потребное для химического процесса, так как часть энергии должна сообщаться атомам и молекулам, вызывающим удары второго рода. Фотохимический закон эквивалентности, согласно которому на каждый поглощенный квант возникает одна реагирующая

¹⁾ Cp. Stern и Volmer, Zeitsch. f. Wissenschaft. Photographie 19, 276, 1920

(в данном случае диссоциирующая) молекула, должен выполняться точно только в том случае, когда поглощенный квант значительно больше, чем количество тепла, необходимое для разложения молекулы. Мы не останавливаемся здесь на том, насколько это подтверждается на основании фотохимических исследований. Мы изложим, однако, факты, доказывающие, что молекулы при поглощении света, а также при электронных ударах могут, не разлагаясь, приобретать значительно большие значения энергии, чем нужно для их диссоциации. Примером этого служит упомянутая выше флюоресценция иода при возбуждении зеленой линией ртути. В этом случае поглощенный квант значительно больше теплоты диссоциации иода, рассчитанной на одну молекулу. Несмотря на это происходит молекулярная флюоресценция, т.-е. молекулы не разлагаются при поглощении, но излучают поглощенную энергию, если только при состоянии возбуждения они не испытывают возмущений. Только повышение давления или примесь инородных газов влечет за собою ослабление флюоресценции и, как упомянуто выше, частичную передачу энергии возмущающим атомам. Доля энергии, передаваемая при таких соударениях возмущающим атомам, и доля энергии, расходуемая на диссоциацию молекулы, зависит, повидимому, в значительной мере от атомного веса и химической природы сталкивающихся атомов и молекул; однако до сих пор нельзя ничего сказать более определенного в этом отношении. Давления, при которых обычно исследуются фотохимические реакции, настолько велики, что излучение поглощенной энергии в виде флюоресценции не может иметь здесь значения.

Еще резче складываются соответствующие отношения для водородных молекул. Работа диссоциации водорода имеет величину, как уже говорилось¹⁾, между 70 и 90 в. калориями. Соответствующий квант должен относиться к длинам волн от 311 μ до 400 μ . В этой спектральной области водород совершенно прозрачен, и также электроны, обладающие соответствующей кинетической энергией, эквивалентной 3—4 вольтам, не могут разложить водорода. Самая большая длина волны, которую поглощает водород в нормальных условиях лежит около 120 μ . Отсюда простирается полосатый абсорбционный спектр до очень коротких волн. Работать со светом таких коротких длин волн затруднительно, поэтому и нет опытов, относящихся к возбуждению флюоресценции в водороде; произведены, однако, опыты над соударениями электронов с водородными молекулами, при чем кинетическая энергия электронов, эквивалентная 10—20 вольтам, соответствует указанным коротким волнам. В этих условиях, если газ чист и давление низко, водород испускает свой многолинейный молекулярный спектр. Он остается, следовательно, в молекулярной форме, хотя поглощенная энергия превосходит в 6—7 раз работу диссоциации. Этим же объяс-

1) Ср. v. Kossler, Zeitschr. f. Phys. 11, 19, 1923. (Гейтинг. Диссертация.)

няется, что в разрядных трубках в чистом сухом водороде при низком давлении практически возникает только многолинейный спектр, атомный же спектр водорода, напр. серия Бальмера, обнаруживается только слабо и совершенно неясно, о чем будет речь дальше¹⁾. Сильно возбужденные водородные молекулы не распадаются, если нет возмущений, но излучают поглощенную энергию в виде полосатого спектра. Если увеличить давление, или еще лучше, примешать к водороду в большом количестве нейтральный газ, напр. гелий, то многолинейный спектр почти совершенно погасает, и вместо него появляется линейный спектр. В этих условиях возбужденные молекулы уже возмущаются и не излучают, а распадаются на нормальные или возбужденные атомы, если только поглощенная энергия будет равна или больше суммы работы диссоциации молекулы и работы возбуждения атома. Энергия, поглощаемая молекулами, соответствует квантным ступеням молекулы: поэтому едва ли найдутся значения энергии, при которых квантовая энергия, имеющаяся в молекуле, будет в точности равна указанной сумме. Вследствие этого снова возникнут возбужденные атомы с большими скоростями, которые могут быть обнаружены по эффекту Доплера. Таким образом объясняется указанная выше неясность атомного спектра. В случае, наблюдавшемся Мэртоном, очевидно, не было эффекта Штарка, наличие которого могло повлечь за собою уширение линий, так как при добавлении гелия (40 мм) линейный спектр становился светлее и резче. Прибавление же гелия не может уменьшить эффекта Штарка, но вполне может объяснить исчезновение эффекта Доплера, если только давление гелия достаточно высоко. Из числа возбужденных атомов, образующихся при распаде возбужденных молекул при высоких давлениях, будут светиться только атомы с малыми скоростями, остальные же до излучения претерпят большее число ударов, возвращаясь при этом без излучения в свое нормальное состояние. Ступени энергии молекулы расположены очень близко одна к другой, поэтому найдется достаточное число возбужденных молекул, энергия которых очень близка к сумме энергии диссоциации + энергия возбуждения атома. Такие молекулы и будут давать медленно движущиеся атомы.

На основании изложенной интерпретации понятно, что возбужденная молекула, обладающая энергией, большей суммы работы диссоциации + работа ионизации атома, может распасться при возмущении, вызываемом соударениями, на атом, ион и электрон. Нас завело бы слишком далеко изложение всех оснований, говорящих за то, что этот процесс является самой низкой степенью ионизации водорода. Если, однако, присоединиться к этому мнению, то из того факта, что указанная степень ионизации достигается при столкновении мо-

¹⁾ Merton. Proceed. Roy. Soc. 96 352, 1920.

лекул водорода с электронами с кинетической энергией, эквивалентной 16,5 вольт, можно заключить, что работа диссоциации водородной молекулы, выраженная в вольтах равна $16,5 - 13,6 = 2,9$ вольт, при чем 13,6 вольт — работа ионизации водородного атома, точно вычисляемая из границы лимановской серии. 2,9 вольт соответствуют работе диссоциации в 68 б. калорий на грамм-молекулу разлагаемого водорода. Удовлетворительного согласия между этой величиной и величиной, определяемой физико-химическими методами, нет. Это несогласие можно объяснить либо неточностью указанных методов, либо тем, что ступень ионизации при 16,5 вольт нужно истолковать иначе. Для истолкования можно сделать, например, маловероятное предположение о распаде водородной молекулы на составные части H_+ и $H-$. Если произвести соответствующий простой расчет энергии, то действительно, получится ступень ионизации, меньшая на $1\frac{1}{2}$ вольта, так как при образовании отрицательного водородного иона из атома и электрона освобождается приблизительно такая энергия.

В заключение рассмотрим случай, в котором химическая энергия применяется для возбуждения квантовых переходов. Габер и Юст уже в 1911 г. ¹⁾ показали, что при химических процессах, происходящих на границе поверхности щелочных металлов с фосгеном, галоидами и пр., освобождаются электроны; они указали при этом, что в данном случае теплота реакции, приходящаяся на реагирующую пару молекул, больше, чем работа отщепления электрона с поверхности щелочных металлов. Габер и Цит ²⁾ в последнее время снова предприняли исследование этого вопроса и показали, что при одновременном протекании газообразного потока хлора и натрия возникает хими-люминесценция, в которой, например, обнаруживается *D*-линия. Толкование этой хими-люминесценции, предложенное также и авторами, совершенно аналогично объяснению процессов, рассмотренных выше. При столкновении хлора и натрия образуются молекулы, содержащие всю теплоту реакции в виде энергии колебания и вращения.

Они должны, как на это по другому поводу указал Герцфельд, несомненно, разделиться, если только при соударениях с другими атомами или молекулами у них не отнимется часть энергии движения. Подобные необычные молекулы с большой энергией при соударении с атомами натрия могут переводить их в высшее состояние возбуждения и вызовут, таким образом, излучение, наприм., *D*-линий, хотя средняя температура газа и не настолько высока, чтобы такое излучение могло явиться температурным свечением. Другим прекрасным примером этого служат опыты Каутского и Зочера ³⁾ над хими-люминесценцией оксидисилина. Эти авторы доказали, что светится не реагиру-

¹⁾ Haber u. Just. Ann. d. Phys. 36, 303, 1911.

²⁾ Haber u. Zisch. Zeitschr. f. Physik 9, 267, 1922

³⁾ Kautsky u. Zocher. Zeitschr. f. Physik. 9, 267, 1922.

щая молекула, но энергия, освобождающаяся при окислении, возбуждает еще не разложившийся оксидсилил и приводит его в свечение. Это вещество светится совершенно одинаково, независимо от того, подводится ли энергия в виде света или в виде катодных лучей. Описанные в литературе примеры хеми-люминесценции, повидимому, все более или менее могут быть истолкованы подобным же образом. Их, однако, не так легко проанализировать.

С термодинамической точки зрения фотохимия является процессом, обратным по отношению к хеми-люминесценции. В первом случае при освещении мы создаем возбужденные молекулы, переводящие при столкновениях поглощенную квантовую энергию в химическую энергию; в случае хеми-люминесценции химическая энергия только что образовавшихся молекул переходит в квантовую энергию, которая частью излучается. Оба эти процесса должны одинаково часто происходить при температурном равновесии. Слабость свечения хеми-люминесценции объясняется малой вероятностью излучения без возмущений при больших давлениях. Различные теории, имеющиеся в литературе о связи химических реакций с излучением (напр. теории Перрена и Льюиса), совершенно не учитывают влияния соударений. Расчет производится так, как будто бы химическая диссоциация была квантовым переходом, происходящим при поглощении света, образование же молекулы — процессом, сопровождающимся излучением света. Такое воззрение, согласно сказанному выше, неправильно.

Все изложенные данные можно выразить в таком положении. Атомы и молекулы находятся до и после соударения в определенных квантовых состояниях. Во время самого соударения весь имеющийся запас энергии может быть использован для возбуждения квантовых переходов, независимо от того в какой форме этот запас находится в соударяющихся системах.

Перевел С. Вавилов.