## Длительность стационарных состояний молекулы и постоянная поглощения.

1) R. Ladenburg. Die quantentheoretische Deutung der Zahl der Dispersionselektronen, ZS. f. Physik, **4**, 451, 1921.
2) R. Ladenburg u. F. Reiche. Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie. „Die Naturwissenschaften", **11**, H. 27, 587, 1913.
3) R. Tolman. Duration of molecules in upper quantum states. Physical Review, **23**, 693, 19-4.

В теории Бора атом или молекула после поглощения кванта энергии будут оставаться в течение некоторого времени $\tau$ в неизменном стационарном состоянии; среднее статистическое значение этого времени для большого числа молекул должно быть постоянным, независимо от плотности окружающей монохроматической лучистой энергии. Столкновение с другими молекулами может, однако, вызвать „преждевременное" возвращение в нижнее стационарное состояние, при этом энергия иногда обращается в кинетическую, излучения не происходит. Обзор экспериментальных приемов определения $\tau$ мы предполагаем дать в особой статье, здесь же приводим один из способов теоретического расчета $\tau$ на основании применения принципа соответствия к процессу поглощения.

Расчет основан на использовании вывода закона черного излучения, предложенного Эйнштейном в 1916—1917 г.[1]). В виду особой простоты и значения этого вывода и помимо рассматриваемого вопроса, приводим его довольно подробно. Пусть имеется молекула, способная в равновесии с черным излучением существовать, например, в двух стационарных состояниях с энергиями $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$, при чем $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, плотность излучения частоты $\nu$ обозначим $u_\nu$. Вероятность того, что при единице плотности лучистой энергии *молекула перейдет из 1-го состояния во 2-ое обозначим* $B_{12}$. Тогда из числа молекул $N_1$, находящихся в 1-ом стационарном состоянии, во 2-ое в единицу времени перейдут

$$N_1 u_\nu B_{12}, \tag{1}$$

молекул. В обратном направлении в то же время перейдет, во-первых, некоторое число молекул $N_2 A_{21}$, где $N_2$ — число молекул во 2-ом состоянии, $A_{21}$ — вероятность обратного возвращения, совершенно по обычной константе радиоактивного распада и просто связанная с длительностью существования атома во 2-м состоянии. Величина $A_{21}$ не зависит от $u_\nu$, как мы говорили в начале.

Но кроме этого числа $N_2 A_{21}$, не зависящего от плотности $u_\nu$, возвращаться в 1-ое состояние *по гипотезе Эйнштейна должно еще некоторое количество молекул* $N_2 u_\nu B_{21}$. *Внешнее излучение способствует не только поглощению, но и излучению, „отрицательной абсорбции"*. Такое „отрицательное поглощение" должно существовать и в классической теории при подходящем соотношении фаз падающей волны и резонатора.

Если, скажем, падает плоская волна, то „отрицательная абсорбция" должна возвращать аккумулированную энергию в запас именно этой плоской волны, а не сферической, расходящейся от резонатора. Таким образом „отрицательная абсорбция" является своего рода данью классической теории. Следовательно, по Эйнштейну, общее число молекул, возвращающихся из 2-го состояния в 1-ое, в единицу времени

$$N_2 A_{21} + N_2 u_\nu B_{21}. \tag{2}$$

Вообще говоря, из 1-го состояния возможны переходы во 2-ое, 3-е, ... $n$-ое точно так же, как в 1-ое состояние возможны переходы из 2-го, 3-го, ... $n$-го. Условие теплового равновесия, равносильно, очевидно, тому, что число $N_1$ атомов находящихся в 1-ом

[1]) A. Einstein, Verh. d. d. phys. G., 1916 u. Phys. Zeitschrf. **18**, 121, 1917.

состоянии должно быть неизменным, также $N_2$ и т. д. Условием такого равновесия будет ряд равенств типа:

$$N_1 \sum u_\nu B_{1i} - \sum N_i A_{i1} - \sum N_i u_\nu B_{i1} = 0. \tag{3}$$

Однако, в черном теле при тепловом равновесии и спектральное распределение лучистой энергии должно быть неизменным („равновесие в эфире“). Всякий переход по основному постулату теории Бора сопровождается излучением характеристической частоты $\nu = \frac{\varepsilon_i}{h} - \frac{\varepsilon_k}{h}$. Вследствие этого, вместо суммарного условия (3) для теплового равновесия в черном теле должны выполняться более простые соотношения типа:

$$N_1 u_\nu B_{12} - N_2 A_{12} - N_2 u_\nu B_{21} = 0. \tag{4}$$

По общему статистическому принципу Больтцмана-Гибса:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{kT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}}, \tag{5}$$

где $g_1$, $g_2$ — априорные вероятности состояний 1 и 2. Подставляя (5) в (4), имеем:

$$u_\nu = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\left(\frac{g_1}{g_2}\right)\left(\frac{B_{12}}{B_{21}}\right) \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{6}$$

Полагая, что при $T = \infty$, $u_\nu$ также становится бесконечно большой, легко найти, что

$$\frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1, \tag{7}$$

и (6) перепишется так:

$$u_\nu = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{8}$$

Сравнение с формулой черного излучения приводит к выводу, что:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3}, \tag{9}$$

или, пользуясь (7), имеем:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \cdot \frac{g_1}{g_2} B_{12}. \tag{10}$$

Мы рассматривали в последних строках только переход $1 \rightleftarrows 2$; если бы мы говорили о переходе $i \rightleftarrows k$, то получили бы несколько выражений типа (10)

$$\left.\begin{aligned} A_{k1} &= \frac{8\pi h\nu_1^3}{C^3} \cdot \frac{g_1}{g_k} B_{1k}, \\ A_{k2} &= \frac{8\pi h\nu_2^3}{C^3} \frac{g_2}{g_k} B_{2k}. \end{aligned}\right\} \tag{10'}$$

Вероятности $A_{k1}$, $A_{k2}$, $A_{k3}$,.. соответствуют переходам взаимно исключающим друг друга, вероятность того, что молекула вообще уйдет из состояния $k$ на какое-нибудь из нижних будет:

$$A_k = A_{k1} + A_{k2} + A_{k3} + \dots \tag{11}$$

Мы говорили, что возвращение в одно из нижних состояний происходит по закону радиоактивного распада:

$$\frac{dN_k x}{dt} = A_k N_k (1 - x), \tag{12}$$

где $x$ доля возвращающихся молекул. Отсюда:

$$1 - x = e^{-A_k t},$$

и, следовательно, обратная величина $A_k$ равносильна „среднему" времени распада $\tau$.

Величина $B_{12}$ в формуле (10) есть вероятность того, что квант $h\nu$ будет поглощен данной молекулой при плотности лучистой энергии равной единице. Нетрудно понять, что $B_{12}$ по теории квантов должно быть связано с постоянной поглощения $\alpha$. Если интенсивность излучения $I_\nu$, то число молекул, поглотивших квант $h\nu$, будет:

$$\frac{N_1 \cdot B_{12}}{c} \cdot I_\nu d\nu = \frac{I_\nu \cdot \alpha d\nu}{h\nu}$$

в знаменателе левой части скорость света $c$ появилась потому, что $B_{12}$ отнесено к плотности лучистой энергии, у нас же фигурирует интенсивность на единицу площади). Отсюда

$$B_{12} = \frac{c}{N_1 h\nu} \cdot \alpha. \tag{13}$$

Если полоса поглощения конечная, но не особенно широкая, то $\nu$ будет мало изменяться в ее пределах. Делая гипотезу, что $B_{12}$ постоянно внутри данной полосы, придется заменить $\alpha$ в (13) через интеграл $\int \alpha dx$, распространенный в пределах полосы поглощения, т.-е.

$$B_{12} = \frac{c}{N_1 h\nu} \int \alpha d\nu. \tag{14}$$

Подставляя (14) в (10), имеем:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{c}{N_1 h\nu} \int \alpha d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2 N_1} \frac{g_1}{g_2} \int \alpha d\nu. \tag{15}$$

Соответственно (10') составятся выражения $Ak_1$, $Ak_2$ и т. д.; при чем:

$$A_l = \sum_{i=1}^{i=k-1} A_{li} = \frac{1}{\tau}. \tag{16}$$

В классической теории [1].

$$\int \alpha d\nu = \frac{N_1 e^2 \pi}{m \cdot c},$$

где $e$, $m$ — заряд и масса электрона; подставляя это в (16), находим

$$A_k = \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^3 e^2}{mc^3} \sum \nu^2 \cdot \frac{g_i}{g_k}, \tag{17}$$

[1]) См. M. Planck. Wärmestrahlung, 2-te Auflage, 155, 1913.

если отношение $\frac{g_i}{g_k}$ порядка единицы и частота $\nu$, получающаяся при переходе из $k$-го состояния в 1-ое значительно больше остальных, то приближенно

$$\frac{1}{\tau}=\frac{8\pi^2e^2\nu^2}{mc^3}\frac{g_i}{g_k},$$

или

$$\tau=\frac{g_k}{g_i}\frac{mc^3}{8\pi^2e^2\nu^2}. \tag{18}$$

С другой стороны, в классической теории постоянная затухания свободных колебаний $\tau_0$ в формуле $I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}}$,

$$\tau_0=\frac{3mc^3}{8\pi^2e^2\nu^2}. \tag{19}$$

На опыте формулы (18) и (19) точно не выполняются, но дают правильный порядок величины.

Вывод (17) сделан в 1921 г. Ладенбургом. Повидимому, совершенно независимо в 1924 г. Тольман выводит ур-ие (15), но при этом впадает в ошибку, не учитывая условия (11). или (16) и просто полагая для величины

$$A_{ki}=\frac{1}{\tau}.$$

В результате, прилагая этот вывод к ротационным спектрам, Тольман получает для отдельных компонент спектра $\tau$ порядка 1 сек.!

*С. Вавилов.*