

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДИФФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ¹*Г. Марк и Р. Вирль, Людвигсгафен-на-Рейне*

Основным результатом всех экспериментов, относящихся к диффракции электронов является полное подтверждение гипотезы де-Бройля, т. е. опытное установление факта волновой природы движущихся частиц материи. За последний год по этому вопросу накопился новый материал, изложение которого и составляет предмет предлагаемого обзора. ²

Дальнейшее развитие этой области исследований происходило по нескольким разным направлениям.

С одной стороны, рассеяние электронов на материальных телах, аналогичное рассеянию рентгеновских лучей, использовалось для изучения основных свойств самих электронов. С другой стороны, поскольку катодные лучи представляют собой удобное средство для исследования строения материи, делались попытки с их помощью определить распределение зарядов внутри атома, а также расположение атомов в молекуле. Далее, наблюдения над медленными электронами, диффракция которых происходит главным образом у поверхности твердого тела, дали новый материал для изучения свойств тонких поверхностных слоев. В нижеследующих строках мы попытаемся дать краткий обзор того, что достигнуто на этих путях исследования.

1. Поляризация волн материи

Согласно де-Бройлю, каждому пучку корпускул, состоящему из одинаковых частиц массы m , движущихся

¹ Naturwiss. 5 Sept. 1930.

² О более ранних работах см. П. Тартаковский. Успехи физич. наук, VIII, 338, 1928; К. Дэвисон, там же — VIII, 483, 1928 г; В. Грановский — там же, IX, 308, 1929. *Ред.*

равномерно и прямолинейно со скоростью v , соответствует некоторый, заполняющий все пространство, волновой процесс, существованием которого объясняются явления интерференции этих движущихся частиц. Соотношение де-Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

позволяет, зная массу и скорость частицы, определить одну из величин, характеризующих ее волновое поле, а именно — длину волны. Сама колеблющаяся величина характеризуется в каждой точке пространства некоторым комплексным выражением, квадрат модуля которого равен плотности электричества в данной точке. Интеграл от этой плотности по всему пространству равен (для каждого электрона) элементарному заряду.

Как известно, для полного объяснения свойств спектров недостаточно приписать оптическому электрону один только электрический заряд. Как впервые указали Гаудсмит и Юленбек, каждый оптический электрон испытывает волчкообразное вращение, благодаря которому он приобретает некоторый механический момент, квантование которого и необходимо для истолкования спектров. Так как вращающийся электрон представляет собою ток, то наряду с механическим возникает и магнитный момент, равный по величине

$$j = \frac{eh}{4\pi me}$$

Опыты с диффракцией катодных лучей на материальных телах навели на мысль о возможности, по аналогии с экспериментами над поляризацией рентгеновских лучей, получить непосредственное экспериментальное доказательство факта существования электронного „спина“. ¹ После того как рядом авторов был продискутирован вопрос о характере ожидаемого эффекта в опытах типа Нерренберговских или Штерн-Герлаховских, Мотт ² произвел детальное исследование явле-

¹ Бор, Дэвисон и Джермер, Иоффе и Арсеньева, Кнауер, Ланде, Ф. Вольф, Рупп.

² N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 124, 425, 1929.

ний, сопровождающих рассеяние быстрых электронов на покоем атоме. В своей работе он исходил из уравнений Дирака, которые, в противоположность уравнению Шредингера, являются релятивистски-инвариантными и описывают также собственное вращение электрона. Рассматривая движение характеризованного таким образом пучка электронов в отклоняющем силовом поле атома, Мотт получил для пучка электронов, рассеянного под некоторым углом θ , выражение, обладающее следующим замечательным свойством:

если подвергнуть этот рассеянный пучок, в свою очередь, действию отклоняющего силового поля, то число электронов, рассеянных под углом θ в ту же сторону, что первоначальный пучок (рис. 1 б), будет больше, чем число электронов, рассеянных под углом θ в противоположную сторону

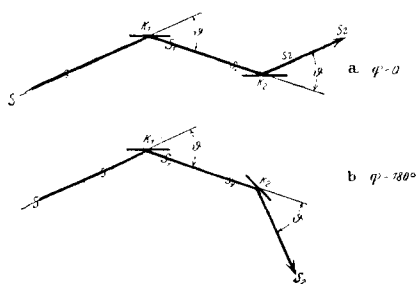


Рис. 1. Схема опыта для доказательства собственного вращения электрона (по Мотту)

(рис. 1 а). На рисунке первичный пучок электронов, падающий на первое зеркало, обозначен через SS_1 . Он отклоняется на угол θ , падает затем на второе зеркало и снова рассеивается последним под углом θ . Это второе зеркало может стоять либо параллельно первому, как показано на рис. 1, а (параллельная установка), либо так, как показано на рис. 1, б, т. е. так, чтобы отражение происходило в той же плоскости и в ту же сторону, что первоначальное (наклонная установка). В этих двух крайних положениях азимут φ , определяющий направление вторичного отражения, равен соответственно 0° и 180° . Вычисления Мотта показывают, что зависимость интенсивности вторичного рассеянного пучка от этого азимута выражается формулой вида:

$$J = 1 + \delta \cos \varphi, \quad (2)$$

Где δ есть функция Z и v , благодаря которой эффект растет с повышением атомного номера и с увеличением

скорости электрона. Такое поведение можно качественно объяснить, рассматривая взаимодействие атома с электроном, снабженным магнитным моментом. Чем больше заряд ядра атома и чем быстрее движется электрон, тем больше испытываемое им магнитное отклоняющее действие. Далее, это действие растет по мере приближения электрона к ядру, т. е. по мере увеличения угла отклонения. Для малых углов отклонения, а также для легких атомов и медленных электронов, ожидаемый эффект не мог бы быть обнаружен.

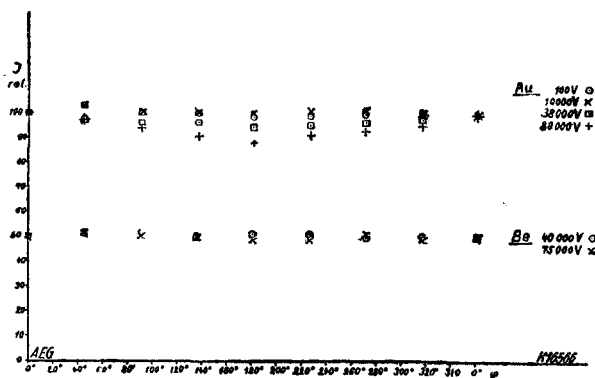


Рис. 2. Зависимость дважды рассеянных электронов от угла азимута (по Руппу).

Опыты по исследованию этого эффекта производились К. Т. Чейзом¹ и Э. Руппом.² Чейз обнаружил при двойном отражении катодных лучей средней скорости ($\theta = 45^\circ$), асимметрию интенсивностей, лежащую в пределах ошибок измерений. Руппу же, исследовавшему двойное отражение очень быстрых электронов на металлических поверхностях ($\theta \sim 10'$), удалось найти заметную асимметрию, растущую с увеличением Z и v , как показано на рис. 2. Однако, в противоречие с теорией Мотта, максимум интенсивности отражения получается при „параллельной“ установке. Таким образом, величина и знак найденной

¹ С. Т. Chase. Phys. Rev. **34**, 1069, 1929.

² E. Rupp. Z. Physik. **61**, 153, 1930.

Рупном асимметрии пока еще не получили теоретического истолкования. Создавшееся положение вещей можно характеризовать так: хотя при двойном отражении быстрых катодных лучей была обнаружена асимметрия интенсивности, связь ее с фактом существования электронного „спина“ пока еще не установлена.

Совсем на другой основе базируются опыты по установлению собственного вращения свободных электронов, предложенные Фюссом и Гельманом.¹ Здесь поляризованный пучок электронов получается благодаря рассеянию обыкновенного пучка катодных лучей на постоянном магните, причем электроны, принадлежащие намагниченным атомам, с определенной ориентацией „спинов“ меняются местами (Austausch) с электронами падающего пучка. Таким образом, в катодном пучке увеличивается число электронов, определенным образом ориентированных, т. е. этот пучок поляризуется, что может быть обнаружено вторичным отражением. Опыты, предпринятые для осуществления этой схемы, пока еще не привели к окончательным результатам.

При поляризационных опытах с двойным отражением наибольшая трудность и источник возможных ошибок заключаются в правильной установке второго зеркала. Эту трудность можно устранить тем, что пучок заставляют дважды отражаться от тонких листочков, причем, благодаря полной хаотичности в расположении кристаллитов, получается равномерное отражение по всем направлениям. Распределение интенсивности в Дебай-Шерреровской картине, получающейся в результате второго отражения, определяет искомую степень поляризации.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРИ-АТОМНЫХ ЗАРЯДОВ

Еще в 1912 г. Лауэ указал, что при рассеянии рентгеновых лучей на кристаллах размеры каждого атома должны оказывать существенное влияние на распределение интен-

¹ E. Fues u. H. Hellmann. Phys. Z. 31, 465, 1930.

сивности в рассеянном пучке. Следовательно, зная это распределение, можно делать определенные выводы относительно внутреннего строения рассеивающих атомов.

Этот эффект играет существенную роль при рентгеновском анализе кристаллической решетки. Действительно, данные о расположении атомов в решетке получаются на основе количественной оценки рассеянных интенсивностей. Поэтому, если интенсивность зависит от формы рассеивающего атома, то последняя должна быть как-то принята во внимание при определении расположения атомов. Иными словами, интенсивность рассеянного света определяется рядом факторов, в частности, координатами атома в ячейке решетки („структурный фактор“ S) и распределением зарядов в каждом отдельном атоме („атомный фактор“ F). Другие факторы — тепловое движение, поляризация рентгеновых лучей и т. д. — мы здесь можем не принимать во внимание.

Если мы имеем дело, напр., с кристаллом алмаза или цинковой обманки, где координаты атомов или ионов могут быть с уверенностью установлены на основе простых соображений симметрии, т. е. где фактор S заранее задан, то открывается возможность для экспериментального исследования фактора F . Это исследование для нескольких атомов и ионов было проведено в ряде тщательных работ У. Л. Брэггом и его сотрудниками. Таким путем были для некоторых случаев получены чисто эмпирические данные о распределении интенсивности при рассеянии на каждом отдельном атоме. Одна такого рода кривая приведена на рис. 3. Она изображает распределение интенсивности на одном атоме алюминия. Радиус-вектор каждой точки этой кривой пропорционален интенсивности, рассеянной под соответствующим азимутом. Как видно из чертежа, рассеяние под малыми углами заметно интенсивнее, чем под большими, так как при большом отклонении лучи, исходящие из различных частей атома, могут взаимно уничтожаться путем интерференции. В направлении же падающего луча все они находятся в фазе и потому взаимно усиливаются.

Первые попытки дать количественное объяснение этой внутриатомной интерференции принадлежат Дебаю. Впоследствии они были расширены и разработаны рядом исследователей на основе Боровской модели атома, а также — здесь нужно упомянуть главным образом о работах Гартри — на основе квантовой механики. Во всех этих вычислениях дело сводится к определению взаимодействия, двух заряженных с определенной плотностью элементов объема атома; найденный результат потом приходится интегрировать по всему объему. Простейшим случаем такого рода является тонкий равномерно-наэлектризованный шаровой слой. Если радиус этого слоя равен a и мы рассматриваем рассеяние излучения длины волны λ , то для интенсивности рассеяния в функции λ , a и ϑ (2ϑ = углу отклонения) получается выражение

$$I = \frac{\sin x}{x}, \quad (3)$$

где

$$x = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \vartheta. \quad (3a)$$

Уравнение (3a) показывает, что интенсивность зависит только от величины

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}, \quad (4)$$

которую поэтому при графическом изображении удобно брать в качестве абсциссы. Если, как это имеет место в волновой механике, мы имеем заряд, непрерывно распределенный в пространстве, то выражение (3) нужно помножить на плотность электричества и проинтегрировать по всему занятому зарядом пространству. Тогда мы придем к выражению

$$I = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin(kr)}{(kr)} dr,$$

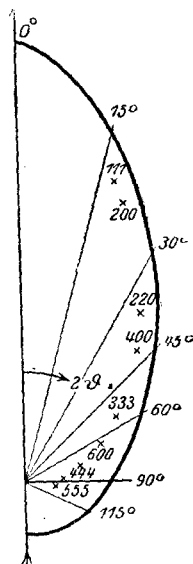


Рис. 3. Теоретические значения F в зависимости от угла отклонения, для рентгеновских лучей, рассеянных алюминием ($\lambda = 0,71 \text{ Å}$): $\times$ — экспериментальные точки Джемса, Бриндли и Вуда (James, Brindley and Wood. Proc. Roy. Soc. A. 125, 401, 1929).

где $U(r)$ и есть функция, характеризующая зависимость плотности электричества от расстояния от ядра r .

Таким образом, зная функцию $U(r)$, можно определить влияние формы атома на интенсивность рассеянного света. Примером такого рода кривой служит кривая 6 на рис. 5 (на этот же рисунок перенесены и экспериментальные точки с рис. 4). Исходя из этой кривой, можно, в принципе, определить распределение зарядов в атоме алюминия.

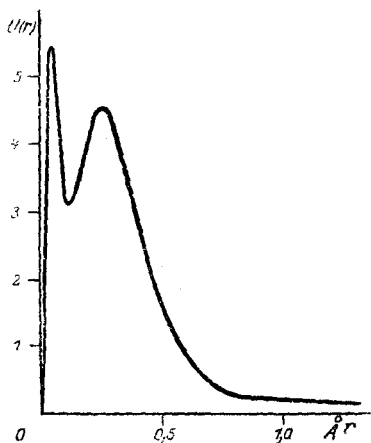


Рис. 4. Распределение заряда $U(r)$ для алюминия (Al^{++}) (по Гартри).

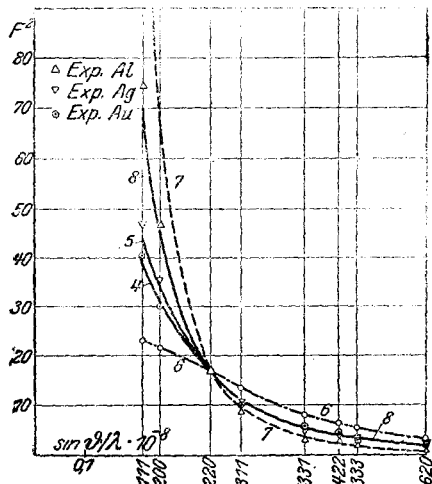


Рис. 5. Кривые F^2 6 — для рентгеновых лучей на алюминии (исправлено на температурное движение и экстинкцию), 4, 5 и 8 для 36 kV электронов на листочках Au, Ag и Al, 7 — теоретическая кривая рассеяния (по Резерфорду). (Z. Physik. 60, 741, 1930.)

Способы определения $U(r)$ даются квантовой теорией строения атома. Рассматривая окружающие ядро электроны, как вырожденный газ, подчиняющийся статистике Ферми, можно получить теоретические кривые для плотности электричества в атомах с большими атомными номерами, подобные той, которая представлена на рис. 4 для иона алюминия. Из рис. 5 видно, что измеренные точки, соответствующие различным отражающим плоско-

стям кристалла, укладываются в непосредственной близости к теоретической кривой. Тем самым, выражение $I(r)$, входящее в формулу для F , получает экспериментальное подтверждение.

Диффракция электронов дает нам возможность проверить это выражение другим, независимым, способом, так как очевидно, что при рассеянии волн материи внутренняя структура атома тоже должна как-то сказываться. Если то распределение зарядов в атоме алюминия (рис. 4), которое послужило основой для кривой в рис. 5, правильно, то оно должно правильно передавать и распределение интенсивностей при диффракции быстрых электронов.

При экспериментальном осуществлении этой идеи прежде всего возникает задача о количественном измерении интенсивности полос электронной интерференции, получающихся на алюминиевом листке. Для этого необходимо иметь достаточно резкие и не перекрывающиеся друг с другом интерференционные круги. На рис. 6 представлен снимок

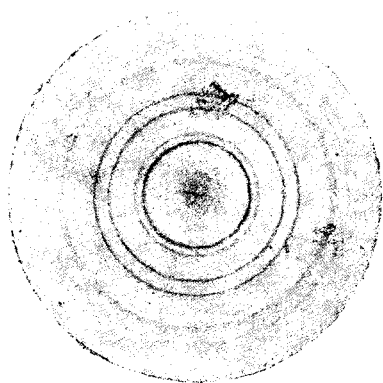


Рис. 6. Диффракция электронов в листочке серебра. Электроны 36 kV, $\lambda = 0,0645$ Å. Время экспозиции 0,1 сек.

тонкого листка золота, при скорости электронов в 46 kV. Вплоть до индекса (620), интерференционные полосы этого снимка обладают достаточной резкостью. Действительно из рис. 6 или, еще лучше, из фотометрической кривой, представленной на рис. 7, видно, что отдельные круги находятся здесь достаточно далеко друг от друга, чтобы можно было с уверенностью определять интенсивность каждого из них. Путем сравнения с электрометрически проградуированной зачерненной шкалой, были измерены интенсивности восьми отраженных пучков, нанесенные на диаграмму на рис. 5. Как видим, здесь еще более резко заметно преобладание интенсивности лучей, рас-

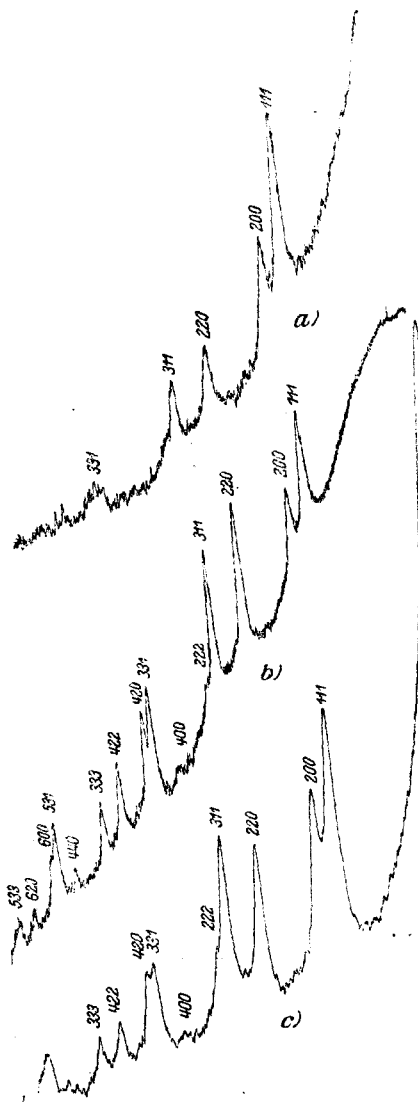


Рис. 7. Фотометрическая кривая снимков дифракции электронов: а) Al слабая интенсивность; б) Al сильная интенсивность; в) Ag.

сеянных под малыми углами. Для того чтобы из полученной кривой делать выводы относительно распределения зарядов в рассеивающем атоме, необходимо принять во внимание, что в противоположность рентгеновым лучам, рассеяние которых производится зарядами, волны материи рассеиваются силовым полем. Поэтому для рентгеновых лучей интенсивность рассеяния определяется непосредственно распределением зарядов в атоме, тогда как для электронов в вычисление входит промежуточная ступень — силовое поле. Вычисления, произведенные Бете,¹ дают для атомного фактора F^* в случае быстрых электронов значение

$$F^* = \frac{Z - F}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}, \quad (5)$$

где Z есть атомный номер рассеивающего атома, а F — атомный фактор для рентгеновых лучей. Таким образом, зная атомный номер Z и атомный фактор для рентгеновых лучей, можно вычислить атомный фактор F для электронов и сравнить его с экспериментальными

¹ Н. Bethe. Ann. d. Phys. 57, 55, 1928; 5, 323, 1930.

данными. Это сравнение проведено на рис. 5, где даны кривые, вычисленные по формуле (5) для Al, Ag и Au. Мы видим, что измеренные точки очень хорошо укладываются на этих кривых, т. е. что найденное с помощью рассеяния рентгеновых лучей распределение внутриатомных зарядов дает возможность предсказать и интенсивность диффракции быстрых электронов. Таким образом, теоретическое определение этого распределения, базирующееся на квантовой механике, получило хорошее экспериментальное подтверждение на опытах с рассеянием как рентгеновых, так и катодных лучей.

Для интенсивности рассеянных электронов мы, по формуле (5), получаем

$$I = K \frac{(Z - F)^2}{\sin^4 \vartheta}. \quad (6)$$

Эта формула аналогична продискутированной Вентцелем¹ формуле Резерфорда, исправленной на экранирующее действие электронной оболочки:

$$I = K \frac{Z^2}{(\sin^2 \vartheta + \alpha^2)^2}. \quad (7)$$

Отсюда видно, что вышеописанные опыты с диффракцией электронов дают возможность определить трудно измеряемую константу экранирования α , на что впервые указал Ф. Кирхнер.²

3. ДИФФРАКЦИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ.

Представленная на рис. 6 Дебай-Шерреровская диаграмма тонкого металлического листка получена с 36-киловольтными электронами при освещении всего в $1/10$ секунды. Ее относительно большая интенсивность показывает, что взаимодействие между электронами и материей носит гораздо более интенсивный характер, чем в случае рентгеновских лучей. Этот факт наводит на мысль о возможности

¹ A. Sommerfeld. Wellenmechanischer Ergänzungsband. S. 231.

² F. Kirchner. Naturwiss. 18, 84, 1930.

получить диффракцию катодных лучей на молекулах газа и воспользоваться полученными таким образом диаграммами для того, чтобы определить расположение атомов в исследуемой молекуле подобно тому, как это сделал Дебай со своими сотрудниками, изучая рассеяния рентгеновских лучей в газах.¹ При этом, преимущество электронов заключается в коротком времени освещения, что дает возможность быстрее заканчивать длинные серии опытов.

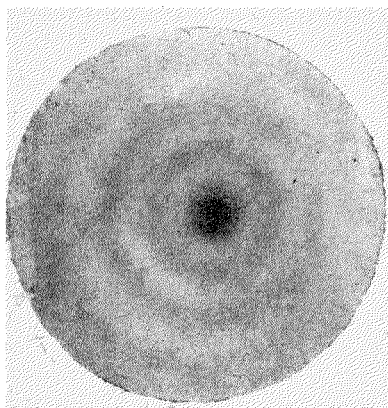


Рис. 8. Диффракция 45 kV электронов на молекулах четыреххлористого углерода. Время экспозиции 0,1 сек.

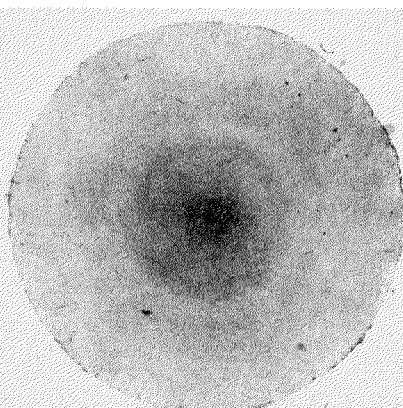


Рис. 9. Диффракция 45 kV электронов на молекулах четыреххлористого германия. Время экспозиции 0,1 сек.

Произведенные эксперименты показали, что таким путем действительно можно получить желаемый результат. На рис. 8 показана картина, получающаяся при рассеянии электронов на тонкой струе паров четыреххлористого углерода. На фотографии отчетливо виден ряд concentric колец, появление которых, в силу полной хаотичности взаимного расположения молекул, может быть объяснено только внутримолекулярной интерференцией.

Для того чтобы сделать отсюда определенные выводы относительно распределения атомов в молекуле, нужно обратиться к развитой Дебаем теории, которая в основном

¹ Ср. напр. P. Debye. Z. Elektrochemie, № 9, 1930.

исходит из тех же представлений, что и вывод формулы (3). Из этой теории следует, что элементарная интерференционная функция, определяющая распределение интенсивности при диффракции на большом числе беспорядочно расположенных „гантельных“ молекул (напр. молекул газообразного азота), расстояние между атомами которых равно a , имеет вид

$$J \propto 2 F^{*2} \left(1 + \frac{\sin x}{x} \right), \quad x = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta. \quad (8)$$

В этом уравнении F^* обозначает вышеупомянутый „атомный фактор“ для электронов. В случае молекулы CCl_4 нужно брать оба атомных расстояния $\text{C} - \text{Cl}$ и $\text{Cl} - \text{Cl}$, в отдельности подставить их в уравнение (8) и просуммировать результат. Это дает

$$J \propto F_{\text{Cl}}^{*2} 6 \left(1 + 2 \frac{\sin x}{x} \right) + 8 F_{\text{Cl}}^{*2} F_{\text{C}}^{*2} \frac{\sin x'}{x'} + F_{\text{C}}^{*2} \quad (9)$$

Графическое изображение входящих в уравнение (9) функций приводит, если подставить для F^* выражение (5) к кривой распределения интенсивности, хорошо совпадающей с наблюдениями.

Особенно замечательным является тот факт, что интенсивность рассеяния на четырех ребрах тетраэдра, образованных расстояниями между атомами хлора, значительно больше, чем интенсивность рассеяния на отрезке $\text{C} - \text{Cl}$. Для наилучшего истолкования наблюдений необходимо приписать молекуле газообразного Cl_4C форму тетраэдра, с расстоянием $\text{C} - \text{Cl}$, равным

$$a = 1,82 \text{ \AA}.$$

Вслед за CCl_4 было произведено исследование ряда более тяжелых хлорированных четырехвалентных элементов, а также хлоридов Si, Ti, Ge и Sn. При этом оказалось, что увеличение атомного номера центрального атома двояким образом влияет на вид диффракционной картины:

- а) оно увеличивает длину ребер тетраэдра и
- б) увеличивает величину расстояния $\text{Z} - \text{Cl}$.

В качестве примера, на рис. 9 приведена диаграмма GeCl_4 , которая действительно резко отличается от диаграммы четыреххлористого углерода.¹

В качестве дальнейшего применения диффракции электронов к вопросам строения молекулы можно упомянуть о сравнении между бензолом и циклогексаном. Из рентгенографического исследования бензола и многих его производных известно, что бензольное кольцо в кристаллической решетке по своему строению чрезвычайно похоже на правильный плоский шестиугольник; расстояние между соседними образующими его атомами углерода равно $1,42 \text{ \AA}$. С другой стороны, для аналогичного расстояния в гидрированном бензоле нужно, исходя из прежних рентгенографических опытов, ожидать значения в $1,55 \text{ \AA}$, поскольку последнее является нормальным расстоянием для всякой пары алифатически связанных атомов углерода.²

Диффракционные опыты на этих газах дают при совершенно одинаковых условиях опыта: напряжении, расстоянии между пластинками, времени, освещении и т. д. — две аналогичные системы колец, причем у бензола диаметр кольца несколько больше, чем у циклогексана. Если положить в основу соответствующие стереохимические модели, то можно прийти к хорошему совпадению с найденными диаграммами, принимая для бензола плоский шестиугольник с атомным расстоянием в $1,4 \text{ \AA}$, а для циклогексана — более сложное кольцо с расстоянием $1,5 \text{ \AA}$.

Точно также, на циклопентане — одном из алифатических углеводородов, для которого стереохимия дает плоскую модель, — получается хорошо измеряемая электронная диаграмма, которая может быть удовлетворительно объяснена, если рассматривать молекулу циклопентана как плоское пятиугольное кольцо с атомным расстоянием $1,5 \text{ \AA}$.

¹ По вопросу о количественной оценке и сравнении с Гольдшмидтовскими значениями атомных радиусов, см. Р. Вирль, Лейпцигские лекции о диффракции электронов, 1930 г.

² Непосредственного определения кристаллической структуры циклогексана или какой-нибудь из его производных пока еще не было произведено.

Ясные и хорошо поддающиеся количественной оценке диаграммы получаются также для 1,2-дихлорэтилена. Эта молекула существует, как известно, в *Cis* и в *Trans*-модификациях; первая кипит при 48° , вторая — при 60° . Пользуясь этим, можно простой дистилляцией отделить их друг от друга. Нужно ожидать, что обе эти модификации дадут несколько отличные друг от друга диффракционные картины, так как расстояние между „отображающимися“ атомами хлора имеет у них различные значения. Если положить в основу тетраэдрическую модель, то для *Cis*-формы это расстояние будет равно $3,41 \text{ \AA}$, а для *Trans*-формы — около $4,47 \text{ \AA}$.

Оценка электронных диаграмм обеих модификаций приводит к несколько меньшим числам, отношение которых однако совпадает с теоретическим.

Эти опыты показывают, что определяемые в кристаллических решетках с помощью рентгеновых лучей расстояния, характерные для алифатического и ароматического соединений, сохраняются и в свободной молекуле, и подтверждают делаемые стереохимией из соображений изомерии заключения относительно формы этих молекул.

Однако, результаты, получаемые при освещении 1,2-дихлор-, дибромэтана и оксалилхлорида — расходятся с выводами классической стереохимии.¹ Действительно, если бы в простой связи $C-C$ имела предполагавшаяся стереохимией полная свободная вращательная способность, то газообразный дихлорэтан представлял бы собою смесь молекул, расстояние между атомами хлора в которых лежало бы между $3,6$ и $4,6 \text{ \AA}$. Из чисто геометрических соображений можно видеть, что при полной свободе вращения, т. е. при равномерном вращении одного атома хлора вокруг другого, распределение расстояний между вышеуказанными пределами не может иметь равномерный характер, и что заметное преобладание (по закону синуса) должны иметь *Cis*- и *Trans*-формы. С помощью вышеприведенной формулы легко подсчитать ту интерференционную кар-

¹ R. Wierl, Physik. Z. 31, 366, 1930.

тину, которая должна получиться при освещении такой смеси и которой должна соответствовать фактическая диаграмма этого газа.

На опыте, однако, получаются диаграммы, заметно отличающиеся от теоретических.¹ Напр. диаграмма 1,2-дихлорэтана имеет такой вид, как будто бы мы имеем смесь чистой *Cis*- и чистой *Trans*-модификации, взятых, приблизительно, в одинаковой пропорции. Она чрезвычайно похожа на диаграмму, получающуюся при снимке эквимолекулярной смеси *Cis*- и *Trans*-дихлор этилена.

Этот результат показывает, что полной свободы вращения в 1,2-дихлорэтано не существует. Он находится в согласии с наблюдениями Дебая и его сотрудников² над тем же газом, сделанными с помощью рентгеновской интерференции. Рентгенограммы газообразного дихлорэтана тоже говорят против допущения полной свободы вращения и свидетельствуют о преобладании вполне определенных конфигураций.

Нужно заметить, что все относящиеся к этому вопросу опыты еще не настолько чисто проведены, чтобы можно было говорить об окончательном его разрешении. Они только показывают, что кажущееся естественным допущение о свободной вращаемости простой $C-C$ связи должно еще быть подвергнуто детальному исследованию, прежде чем можно было бы делать какие бы то ни было окончательные высказывания.

4. ОПЫТЫ С МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ: ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ.

Быстрые электроны во многом чрезвычайно похожи на рентгеновские лучи; в частности, положение их интерференционных максимумов подчиняется простому закону Брэгга, в котором длина волны выражена по формуле де-Бройля.

¹ Ср. Лейпцигские лекции 1930 г., доклад Вирля.

² P. Debye, Physik. Z. 31, 142, 1930.

Для медленных же электронов дело обстоит сложнее. В этом случае, взаимодействие электронов с силовым полем решетки обуславливает, помимо дифракции, заметное преломление де-бройлевских волн, так что положение максимумов уже не определяется простым соотношением Брэгга. Грубо говоря, здесь нужно, аналогично тому, как это делается в оптике диспергирующих сред, ввести показатель преломления, который выражал бы наличие сильного взаимодействия между кристаллической решеткой и волной. Более точный анализ процесса преломления волны материи на кристаллической решетке, данный Бете¹ и позднее Морзом,² показал, что для характеристики этого взаимодействия недостаточно одного показателя преломления. Для того чтобы точно описать силовое поле решетки внутри кристалла, требуется не одна, а целый ряд констант.

Уже первые опыты Дэвисона и Джермера с медленными электронами обнаружили необходимость введения показателя преломления. Физически это означает, что внутри кристалла имеется определенный средний потенциал решетки, который в первом приближении можно таким образом определить из расположения интерференционных полос. В согласии с другими опытами оказалось, что для никкеля этот внутренний потенциал равен примерно 14 В. Впоследствии Рупп в ряде работ дал значения потенциала решетки для кристаллов некоторых металлов и солей.

Как и в обычной оптике, показатель преломления и здесь существенно зависит от длины волны, т. е. от скорости электронов. Этот эффект, впервые обнаруженный Фарнсвортом³ на меди, вполне аналогичен дисперсии света и рентгеновых лучей. Исследуя его, Дэвисон и Джермер⁴ обнаружили явление, аналогичное аномальной дисперсии, теоретического объяснения которому пока еще не дано.

¹ H. Bethe. L. c.

² P. M. Morse. Phys. Rev. 35, 1310, 1930.

³ H. E. Farnsworth. Phys. Rev. 34, 678, 1929.

⁴ C. I. Davisson and L. H. Germer. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 625, 1928.

Небольшая глубина проникновения медленных электронов в кристаллическую решетку наводит на мысль воспользоваться рассеянием этих частиц для изучения свойств поверхностных слоев. Это представляется тем более интересным, что с помощью глубоко проникающих рентгеновых лучей всегда можно наблюдать только объемные эффекты.

С быстрыми электронами опыты такого рода делал Кикучи.¹ На первый взгляд его результаты свидетельствуют о том, что самая верхняя плоскость решетки действует при диффракции электронов, как решетка двух измерений. Однако, в силу большой проникающей способности быстрых электронов, весьма вероятно, что причина этого эффекта заключается в мозаичной структуре исследуемого кристалла. Аналогичным образом У. Л. Брэгг² дал правильное толкование опытов Линника,³ который думал, что получил спектры двухмерной решетки для рентгеновых лучей.

С помощью медленных электронов, Дэвисон и Джермер,⁴ а впоследствии в особенности Рупп,⁵ в ряде направлений изучали структуру поверхностного слоя в зависимости от адсорбированного газа. При отражении медленных электронов на металлических кристаллах, как и при рассеянии рентгеновых лучей, получаются интерференционные максимумы различных порядков, соответствующие различным плоскостям решетки. На ряду с ними существуют, однако, другие максимумы, которые нельзя трактовать как отражение от плоскости с целочисленными индексами. Они поддаются трактовке только как отражения от двухмерных решеток, т. е. обуславливаются самыми верхними плоскостями кристалла, который, таким образом, становится возможным экспериментально исследовать.

Рупп изучал таким путем те изменения, которые обусло-

¹ Cp. Naturwiss. 17, 174, 1929.

² W. L. Bragg. Nature, 124, 125, 1929.

³ W. Linnik. Nature, 123, 604, 1929.

⁴ C. I. Davisson and L. H. Germer. Phys. Rev. 30, 705, 1929;
L. H. Germer. Z. Physik. 54, 408, 1929.

⁵ E. Rupp. Ann. d. Phys. 5, 453, 1930.

вливаются адсорбцией газа на поверхности никкеля. На рис. 10а показаны максимумы, получающиеся при отражении медленных электронов от октаэдрической поверхности кристалла никкеля. Если принять в расчет преломление, — результаты хорошо согласуются с выводами теории. Если же поверхность никкеля начинает адсорбировать водород, то вид дифракционной картины, как показано на рис. 10б, меняется весьма характерным образом. Прежде всего максимумы, получающиеся от решетки никкеля

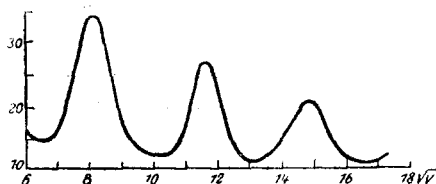


Рис. 10а. Отражение электронов на поверхности 111 чистого никкеля, угол падения 10° (по Руппу).

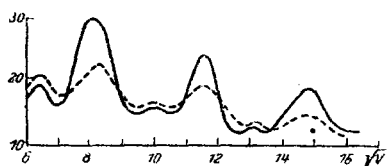


Рис. 10б. Отражение электронов на той же поверхности после продолжительного воздействия водорода. Пунктирная кривая — два дня спустя (по Руппу).

(с центрированными гранями), заметно ослабевают и расплываются, что повидимому объясняется нарушением правильности кристаллической решетки металла проникающим газом. Далее, в промежутках между этими максимумами появляются новые слабые максимумы, которые растут по мере увеличения продолжительности адсорбции и потому, очевидно, должны быть приписаны водороду. Если нагреть металл и откачать газ, то эти максимумы снова исчезнут, а максимумы никкеля приобретут прежнюю отчетливость и интенсивность.

Еще Дэвисон и Джермер, изучая расположение этих новых максимумов, пришли к выводу, что расположение атомов водорода на поверхности никкеля носит правильный характер, как показано на рис. 11. На этом рисунке представлена одна плоскость решетки никкеля, причем атомы никкеля обозначены точками, а адсорбированные атомы водорода — крестиками. Аналогичным образом

Рупп и Шмид ¹ изучали явления пассивирования на железе и Рупп ² исследовал торирование вольфрама.

Как известно, при рентгенографических исследованиях никогда не удавалось локализовать атомов водорода в решетке. Это объясняется тем, что атом водорода, вступая в химическое соединение, очень часто теряет свой валентный электрон и потому пространственная концентрация

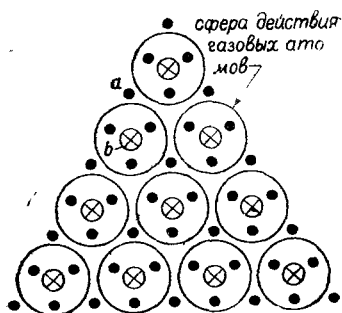


Рис. 11. Расположение адсорбированных атомов газа на поверхности никеля.

заряда вокруг водородного ядра делается недостаточной для того, чтобы вызвать максимум интерференции. Электроны же, дифракция которых, как уже упоминалось, обуславливается главным образом силовым полем ядра, дают возможность определять расположение атомов водорода и в этом отношении значительно более удобны, чем рентгеновские лучи.

Последний год был чрезвычайно богат экспериментальными исследованиями в области диффракции электронов и на этом пути были достигнуты большие успехи. Однако, ряд вопросов остался еще невыясненным; многие еще ждут разработки. Поэтому можно с уверенностью ждать появления в ближайшем будущем новых интересных результатов по диффракции волн материи.

¹ E. Rupp и E. Schmid. Naturwiss. 18, 459, 1930.

² E. Rupp. Metallwirtschaft. 8, 448, 1929.