

ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОБЩАЯ СЕРИЯ

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Б.М. ГЕССЕНА и Э.В. ШПОЛЬСКОГО**

**СЕКТОР НАУКИ И
ИССЛЕДОВАНИЙ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
1 9 3 3**



МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

ВЫПУСК 3

ТОМ XIII

2 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

• Л. Н. МАНДЕЛЬШТАМ

Вопросы электрических колебательных систем и радио- техники	181
--	-----

• У. Я. БРАТ

Развитие рентгеновского анализа кристаллов	185
--	-----

• ДЖ. В. БИМС

Двойное лучепреломление в электрическом и магнитном поле	200
---	-----

• Е. Н. РАБИНОВИЧ

Полосатые спектры, II.	253
--------------------------------	-----

• ИРВИНГ ЛЭНГМУР

• Электрические разряды в газах при низких давлениях .	291
--	-----

• Рефераты	313
----------------------	-----

• Из текущей литературы	318
-----------------------------------	-----

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1933 ГОД
НА ЖУРНАЛЫ:

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Отв. редакторы: Б. М. ГЕССЕН и
Э. В. ШПОЛЬСКИЙ

Редколлегия: А. И. Апирын, С. И. Вавилов, Б. М. Гессен,
И. Е. Тамм, Э. В. Шпольский

Журнал освещает достижения мировой науки в области физики и смежных с нею наук.

Особое внимание уделяется проблемам прикладной физики и химической физики.

Журнал рассчитан на научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов, студентов старших курсов.

ВЫХОДИТ 6 КНИГ В ГОД

Подписная цена: на год — 12 р.
на 6 мес. — 6 р.

СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ И НАУКА („СОРЕНА“)

Орган ЦНИСА и Центехпропа НКТП

3-й год издания

Издается по специальному постановлению ЦК ВКП(б)

Ответственный редактор — акад. Н. И. БУХАРИН.

СОРЕНА является самым большим и серьезным журналом Советского союза по вопросам науки и техники.

СОРЕНА выходит при ближайшем участии лучших ученых, инженеров, экономистов и хозяйственников СССР.

СОРЕНА помещает статьи руководящего характера, статьи по внедрению диалектического материализма в естественные и технические науки, теоретические статьи по всем общим дисциплинам, статьи по всем боевым вопросам современной техники, статьи по организации научно-исследовательского и технического труда и т. д.

СОРЕНА освещает важнейшие новые проблемы и достижения зарубежной научной и технической мысли.

СОРЕНА обобщает технический опыт великого строительства.

СОРЕНА придает исключительное значение информации и библиографии.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА: на год (10 выпусков) — 25 р., на 6 мес. — 12 р. 50 к.

Подписка принимается на почте, в киосках Союзпечати и в магазинах Книгообъединения.

В случае неполучения журналов — со справками и жалобами обращаться только непосредственно в местную почту.

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



ДИФFUЗНЫЕ СПЕКТРЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Э. В. Шпольский, Москва

1. Введение. 2. Потенциальные кривые. 3. Построение потенциальных кривых. 4. Квантово-механический резонанс. 5. Эффект Оже. 6. Прохождение сквозь потенциальный барьер. 7. Принцип Франка и Кондона. 8. Принцип Франка — Кондона и структура полосатых спектров. 9. Оп. еделение энергии диссоциации. 10. Оптическая диссоциация и тип химической связи. 11. Ионные молекулы. 12. Атомные молекулы. 13. Поляризационные (ван-дер-ваальсовы) молекулы. 14. Неустойчивые состояния. Сплошной спектр водорода. 15. Спектры „преддиссоциации“. 16. Несколько прим. ров. 17. Объяснение преддиссоциации: а) сокращение времени жизни молекулы, б) спонтанная диссоциация. 18. Условия возможности преддиссоциации. 19. Принцип Франка — Кондона при преддиссоциации. 20. Рассмотрение различных случаев преддиссоциации при помощи принципа Франка — Кондона. 21. Диссоциация путем вращения. 22. Магнитное тушение флуоресценции. 23. Индуцированная преддиссоциация. 24. Химические применения:

1. Введение. В спектрах газов нередко наблюдаются — как в абсорбции, так и в эмиссии — отдельные участки или целые области, не поддающиеся разрешению ни при какой разрешающей силе приборов. Наиболее известными из таких сплошных спектров являются так называемые граничные континуумы в атомных спектрах: к границе абсорбционной серии в атомном спектре всегда примыкает сплошная область абсорбции. Истолкование континуумов этого типа в настоящее время является совершенно тривиальным: граница серии отвечает работе освобождения электрона от атомной связи, континуум же отвечает той же работе плюс некоторая кинетическая энергия выброшенного электрона; так как последняя имеет некантованный характер, то отсюда — диффузный вид спектра. Аналогичные континуумы были найдены в более позднее время и в спектрах двуатомных молекул, где континуум примыкает к месту слияния кантов полос. Как известно, Франк объяснил эти континуумы как следствие оптической (фотохимической) диссоциации молекулы на атомы, разлетающиеся с кинетической энергией.

нечность, вследствие безграничного возрастания отталкивательных сил при безграничном сближении атомов. Таким образом, вся кривая потенциальной энергии имеет вид, изображенный на рис. 1 вверху.

Конечно, мы могли бы принять за нуль потенциальной энергии значение ее для $r = \infty$, как это обычно и делается. В этом случае наша кривая просто сместилась бы параллельно самой себе так, что ось абсцисс служила бы ее асимптотой и минимум был бы расположен ниже оси абсцисс. Так как для нас в последующем наиболее существенным является лишь взаимное расположение различных потенциальных кривых, то тем и другим способом изображения можно пользоваться с одинаковым успехом. Несколько удобнее принятый нами способ, поэтому мы им и будем преимущественно пользоваться в дальнейшем.

Если, кроме потенциальной энергии, почему либо интересен и ход величины силы в зависимости от расстояния, то соответствующую кривую можно построить, пользуясь известным соотношением

$$F = - \frac{dU(r)}{dr}$$

и произведя графическое дифференцирование при помощи кривой $U(r)$. На рис. 1 (нижняя половина) приведена такая кривая силы, отвечающая верхней кривой потенциальной энергии. Обе кривые даны для реальной молекулы HCl⁴⁹.

Пусть мы теперь имеем уже готовую молекулу. Очевидно, что ядра в ней будут покоиться на расстоянии r_0 . Если мы выведем их из положения равновесия, то ядра начнут колебаться, периодически превращая свою потенциальную энергию в кинетическую. Мы знаем однако, что возможны не всякие амплитуды и не всякие значения энергии колебаний, а только избранные. Эти избранные уровни колебательной энергии мы можем для удобства нанести на одном чертеже с потенциальной кривой, как это и показано на рис. 2. Ясно, что только в точках пересечения уровней с потенциальной кривой вся энергия молекулы будет потенциальной, в остальных точках она будет частью кинетической, частью — потенциальной. Так, например, если молекула колеблется с двумя квантами колебаний (рис. 2), то лишь при расстояниях ядер $r_2 = OQ$ и $r_2' = OP$ вся ее энергия будет потенциальной — это будут точки поворота при колебаниях; в каком-нибудь промежуточном положении, определяю-

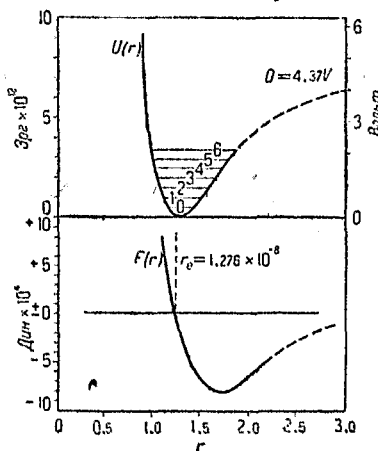


Рис. 1. Кривая силы и кривая потенциальной энергии.

Но, кроме граничных континуумов, наблюдаются также диффузные спектры другого характера. Так например, иногда весь спектр является сплошным* (спектр абсорбции HCl , HBr , HI , сплошной спектр испускания молекулярного водорода и др.); в других случаях, наоборот, — сплошные полосы настолько узки, что они сравнительно мало отличаются от линий; бывает случай, когда внутри обширной диффузной области наблюдаются флуктуации интенсивности спектра, создающие картину, напоминающую обычную последовательность полос, и т. д.

Изучение сплошных спектров в газах представляет значительный интерес не только с оптической, но также, — а, быть может, и главным образом, — с химической точки зрения. Уже то обстоятельство, что одно из двух состояний, комбинирующихся для испускания сплошного спектра, является некваंटованным, заставляет ожидать, что изучение этих спектров даст возможность ближе подойти к процессам диссоциации молекул, а также и к обратному процессу образования молекулы из соударяющихся атомов. С такой именно химической точки зрения и рассматривается в настоящей статье механизм возникновения сплошных спектров.** Для удобства читателей в первых параграфах дается краткое изложение ряда вопросов, знакомство с которыми необходимо для понимания последующего.

2. Потенциальные кривые. В дальнейшем изложении мы будем широко пользоваться так называемыми потенциальными кривыми, т. е. кривыми, изображающими зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния ее ядер. Качественно характер таких кривых легко установить из следующих самых общих соображений. Взаимодействие между двумя атомами, образующими молекулу, как известно, характеризуется тем, что на значительных расстояниях атомы друг к другу притягиваются, а на близких — это притяжение переходит в отталкивание. На некотором расстоянии $r=r_0$ силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешиваются и атомы покоятся в устойчивом равновесии. Очевидно, что этому расстоянию r_0 отвечает минимум потенциальной энергии $U(r_0)$. Если мы условимся этот минимум принять за нуль потенциальной энергии, то величина $U(r)$ для любого другого расстояния даст нам полную энергию молекулы, ядра которой покоятся на расстоянии r . Следовательно, при $r=\infty$ величина $U(r)$ будет равна полной энергии разделенных атомов, т. е. энергии диссоциации молекулы. Напротив, при $r=0$ потенциальная энергия обращается в беско-

* Следует помнить, что на протяжении всей этой статьи речь идет о спектрах газов при пониженном давлении, так что расширение линий при высоком давлении мы оставляем в стороне.

** Для ознакомления с ранней литературой по сплошным спектрам см. R. Meske, *Handb. d. Physik*, Bd. XXI, а также обзор Финкельнбурга: *Phys. Z.*, 1930.

щемся расстоянием ядер $OR = r$ ($r_2 > r > r_2'$), часть энергии будет кинетической, часть — потенциальной. Мы можем сразу сказать, что при этом расстоянии потенциальная энергия будет KB' , а кинетическая — $B'B$, так что $KB' + B'B = U$. Весь процесс колебаний может быть в таком случае наглядно представлен движением тяжелого шарика, поднятого на определенный уровень и совершающего колебания внутри седловины, имеющей сечение в форме потенциальной кривой.

Потенциальные кривые рассмотренного до сих пор типа отвечают междоатомным взаимодействиям, которые до недавнего времени казались единственно возможными. Волновая механика показала

однако, что существует еще другой совершенно своеобразный вид взаимодействий. Именно, оказывается, * например, что два атома водорода взаимодействуют по обычной потенциальной кривой *I* только тогда, когда спины их электронов антипараллельны. Если же спины параллельны, то взаимодействие характеризуется кривой *II* (рис. 2), не имеющей минимума. Так как минимум отсутствует, то равновесие не устанавливается ни при каком расстоянии между ядрами: кривая *II* есть кривая чистого отталкивания, молекула, приведенная в соответствующее этой кривой состояние, немедленно диссоциирует.

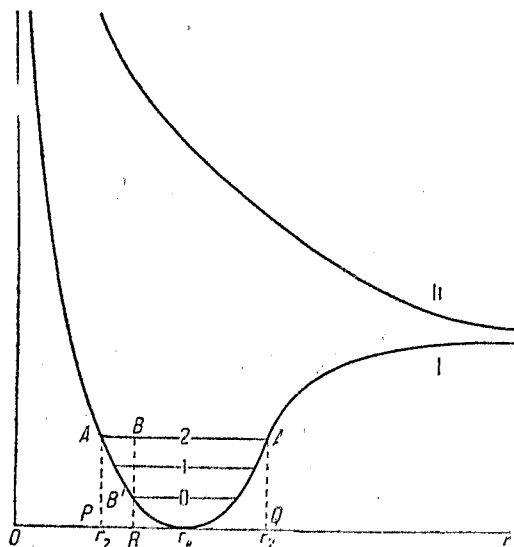


Рис. 2. Потенциальные кривые устойчивой и неустойчивой молекулы.

3. Построение потенциальных кривых. Для построения потенциальных кривых можно воспользоваться любыми выражениями потенциальной энергии молекулы в функции расстояния ее ядер. Предположим, в качестве самого простого примера, что мы имеем молекулу, построенную из ионов с зарядами $\pm e$. Тогда в первом приближении такие ионы будут притягиваться с силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния, и их взаимная потенциальная энергия будет:

$$U = -\frac{e^2}{r}.$$

* Это вытекает из теории гомеополарной валентности Гейтлера и Лондона, получившей исчерпывающее освещение на страницах „Успехов“. Ср. статьи Лондона: IX, 167, 1929 г.; Френкеля и др.: IX, 515, 1929 г.

Однако кулоновский закон взаимодействия является слишком грубым приближением. На близких расстояниях на силу притяжения между ионами налагается сила отталкивания, изменяющаяся обратно пропорционально более высокой степени расстояния, и, кроме того, сказывается взаимная поляризация ионов. Поэтому вместо простой кулоновской формулы следует взять выражение для потенциальной энергии в виде ряда, имеющего, в самой общей форме, следующий вид:

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{c_1}{r^2} + \frac{c_2}{r^3} + \frac{c_3}{r^4} + \dots$$

Кратцер дал разложение в ряд потенциальной энергии ионной молекулы, считая, что колебания в молекуле являются гармоническими. Формула Кратцера имеет вид:

$$U = C - k \left[\frac{r_0^2}{r} - \frac{r_0}{2r^2} + c_3 \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^3 \right],$$

где C и k — молекулярные константы, которые можно вычислить из полосатых спектров, r_0 — расстояние ядер в молекуле при равновесии. Хотя формула эта выведена для ионных молекул, в случае малых колебаний, к которым она только и применима, ею с одинаковым успехом можно пользоваться также и для построения кривой потенциальной энергии атомных (т. е. гомополярных) молекул. Недостаток формулы Кратцера состоит в том, что она дает правильный результат лишь для случая гармонических колебаний, т. е. для расстояний, близких к r_0 .

От этого недостатка свободна формула Морза,¹ которою почти исключительно пользуются в настоящее время при построении потенциальных кривых. Формула Морза дает выражение потенциальной энергии не в форме ряда по обратным степеням r , но в виде экспоненциальной функции

$$U = D [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2,$$

где D — работа диссоциации молекулы. Подставляя это выражение для U в соответствующее уравнение Шрёдингера и, отыскивая собственные значения этого уравнения, можно найти формулу, связывающую a с константами молекулы:

$$a = \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu c \omega^2}{D}},$$

где μ — приведенная масса молекулы $\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$, ω — частота механических колебаний (в см^{-1}). Величина r_0 и ω могут быть получены из анализа полосатых спектров.* Если почему-

* Каким образом делаются эти вычисления, см., например, у Мекке, Полосатые спектры и их значения для химии („Успехи физич. наук“, т. IX, 757, 1929 г.).

либо непосредственно доступна определению только одна из этих величин, то другую можно вычислить, пользуясь соотношением:

$$r_e^2 \cdot \omega = \text{const.}$$

Величина D — энергия диссоциации — во многих случаях также определяется с большой точностью из полосатых спектров (ср. ниже, § 9). В тех же случаях, когда точное значение D неизвестно, оно может быть найдено приближенно из соотношения, известного из теории полосатых спектров:

$$D = \frac{\omega^2}{4x\omega},$$

где x — дробь, характеризующая отступление колебаний молекулы от гармонических. Величина $x\omega$ определяется из анализа полосатых спектров одновременно с ω .

Таким образом полосатые спектры дают возможность найти все величины, необходимые для построения потенциальных кривых. Не следует, конечно, забывать, что формула Морза — лишь приближенная. Однако для тех целей, для каких строятся потенциальные кривые, даваемая ею точность вполне достаточна. Если почему-либо на ряду с потенциальной кривой интересна кривая силы, то ее всегда можно построить, пользуясь соотношением между силой и потенциалом.

4. Квантово-механический резонанс. В молекулярных явлениях, ведущих к возникновению диффузных спектров, существенную роль играет квантово-механический резонанс. Рассмотрим простейший случай многоэлектронной системы — атом гелия с его двумя электронами. Пусть один из этих электронов находится на нормальной орбите, другой — на какой-нибудь возбужденной. Состояние первого электрона пусть описывается волновой функцией Ψ_1 (1), а отвечающая ему энергия пусть будет E_1 , для второго электрона те же величины пусть будут Ψ_2 (2) и E_2 . Положим в качестве первого приближения, что между электронами нет никаких взаимодействий; тогда состояние атома в целом будет описываться волновой функцией Ψ , удовлетворяющей уравнению Шрёдингера для данной системы, причем

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2),$$

а энергия целого атома будет равна простой сумме энергий отдельных электронов:

$$E = E_1 + E_2.$$

Если мы теперь поменяем электроны местами, то вследствие их полной тождественности энергия E сохранит свое значение, тогда как волновая функция теперь уже будет:

$$\Psi' = \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1).$$

Мы имеем здесь случай, когда различные функции Ψ и Ψ' , каждая из которых описывает свое особое колебательное состояние, отвечают одной и той же энергии $E = E_1 + E_2$, т. е. — случай вырождения. Как известно, система из двух осцилляторов, — например, двух маятников или двух электрических колебательных контуров, — настроенных в резонанс, т. е. имеющих одну общую частоту, но не связанных между собою, также является вырожденной (число собственных частот меньше числа степеней свободы). В случае атома с двумя электронами вырождение обусловлено полным тождеством самих электронов и одинаковостью их связи. Это последнее обстоятельство дало повод Гейзенбергу назвать это вырождение также резонансным.

Если однако перейти к следующему приближению и принять во внимание связь между осцилляторами, то на сцену выступают известные резонансные биения: энергия периодически странствует от одного осциллятора к другому. Такие флуктуации энергии являются результатом расщепления одной общей частоты осцилляторов на две близкие частоты, из которых одна больше первоначальной (симметричное колебание, маятники колеблются в одну сторону), а другая — меньше (антисимметричное колебание, маятники колеблются в противоположные стороны). Энергия системы таких двух осцилляторов уже не будет равна сумме энергий каждого в отдельности, но будет заключать в себе еще один член — взаимную потенциальную энергию обоих осцилляторов, или энергию их связи. Вследствие формальной аналогии этого случая с нашим атомом с двумя электронами мы должны ожидать возникновения аналогичных флуктуаций и в атоме. Это значит, что если электрон 1 первоначально был на нормальном уровне, а электрон 2 — на возбужденном, то через некоторое время электрон 1 будет на возбужденном уровне, а электрон 2 — на нормальном и т. д. При этом стационарные состояния, в которых эти флуктуации отсутствуют, отвечают двум возможным стационарным колебаниям осцилляторов — симметричному и антисимметричному. Вместе с тем так же, как и в случае связанных осцилляторов, энергия целого атома, помимо суммы энергий $E_1 + E_2$, включает еще дополнительное слагаемое — потенциальную энергию связи электронов, которая имеет различные значения в симметричном и антисимметричном состояниях. При известных обстоятельствах эта энергия связи может иметь весьма значительную величину. Ею объясняется целый ряд спектроскопических и химических фактов.

5. Эффект Оже. Явление, открытое Оже и имеющее чрезвычайно общее значение, состоит в том, что, если понизировать какую-либо из внутренних оболочек атома (например К-оболочку), то возвращение получившегося возбужденного атома в нормальное состояние может происходить двумя путями: 1) путем заполнения образовавшегося пустого места в группе К электроном

из соседней оболочки (например L); этот процесс сопровождается выделением избытка энергии в виде кванта рентгеновых лучей и является обычным способом возникновения рентгеновых лучей флуоресценции и 2) путем своеобразного процесса спонтанной ионизации, при которой атом возвращается в нормальное состояние без излучения, а избыток энергии заграчивается на

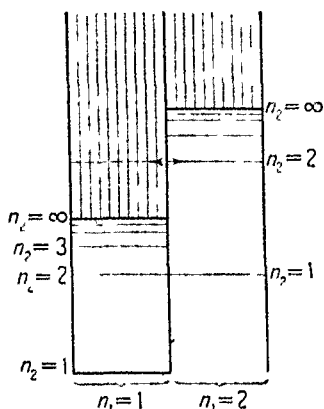


Рис. 3. К объяснению эффекта Оже.

выбрасывание из того же атома другого электрона, принадлежащего к более слабо связанной оболочке. На вильсоновских фотографиях этот процесс становится заметным благодаря тому, что видно, как в некоторых местах из одного атома берут начала одновременно пути двух или четырех электронов.

Количественная теория этого явления на основе волновой механики была впервые дана Венцелем, вычисления которого основывались на следующей физической картине. Пусть n_1 и n_2 — главные квантовые числа двух электронов атома гелия. На рис. 3 представлены уровни энергии второго электрона, когда первый находится в различных состояниях возбуждения ($n_1 = 1$ и 2).

Рассмотрим теперь случай, когда один из дискретных уровней какой-либо системы термов совпадает со сплошной областью другой системы. Как видно из рисунка, это имеет место, например, для уровня $n_1 = 2, n_2 = 2$. В этом случае между обеими системами термов возникают резонансные биения, при которых атом из первоначального состояния ($n_1 = 2, n_2 = 2$) перейдет в состояние с равной энергией из другой системы термов ($n_1 = 1, n_2 = \infty$ соответствующие значения из континуума), т. е. первый электрон вернется в нормальное состояние без излучения, а второй вылетит за пределы атома с кинетической энергией тем большей, чем выше над местом сгущения системы $n_1 = 1$ лежит уровень $n_1 = 2, n_2 = 2$.

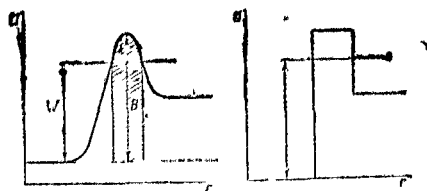


Рис. 4. Прохождение сквозь потенциальный барьер.

6. Прохождение сквозь потенциальный барьер. Последнее специфически квантово-механическое явление, которое необходимо напомнить есть прохождение сквозь потенциальный «барьер». Явление это было открыто Фаулером и Нордгеймом при построении квантово-механической теории эффекта Ричардсона и, особенно, Гамовым в связи с теорией радиоактивных процессов.

Согласно классической механике частица может совершать переходы между областями равной энергии, разделенными потенциальным барьером, как на рис. 4, лишь при условии, если ее полная энергия больше высоты бугра. Какая-нибудь частица энергии W , по классической механике, не может преодолеть барьер, так как в заштрихованной области ее потенциальная энергия должна бы быть больше полной, т. е. ее кинетическая энергия сделалась бы отрицательной, а, следовательно, скорость — мнимой. Однако в действительности такие переходы все-таки наблюдаются. Известно, например, что существуют группы α -частиц урана I, которые вылетают с энергией, недостаточной для преодоления потенциального барьера вокруг ядра. Аналогичные факты известны и для освобождения электронов из металла под влиянием интенсивного электрического поля.

Все эти факты, совершенно непонятные с точки зрения классической механики, являются вполне естественными с точки зрения механики волновой. В самом деле, по волновой механике частица имеет конечную вероятность — пройти сквозь потенциальный барьер и в том случае, когда ее энергия меньше высоты барьера. Эта особенность представляет полную аналогию с оптическим явлением полного внутреннего отражения, при котором, как известно, свет все же проникает во вторую среду, хотя и с весьма быстро убывающей (по экспоненциальному закону) с расстоянием интенсивностью.

По образному замечанию Франка, частицы могут не только переходить через потенциальный барьер, поднимаясь над его вершиной, но и проезжать через туннель сквозь самый барьер. Как мы увидим, эти волновые особенности частиц объясняют целый ряд особенностей диффузных спектров, — особенностей, интересных с химической точки зрения. На рис. 5 приведены различные формы потенциальных барьеров.

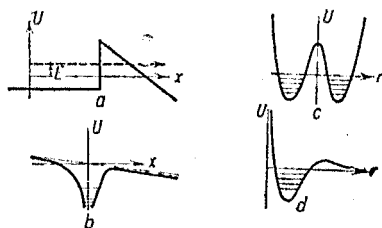


Рис. 5. Различные виды потенциальных барьеров.

a — выход электрона с поверхности металла, b — атом в электрическом поле, c — двуатомная молекула, d — преддиссоциация.

7. Принцип Франка и Кондона. Дж. Франк высказал важный принцип, регулирующий переходы между колебательными уровнями различных электронных состояний молекулы. Кондон дал этому принципу количественную формулировку и квантово-механическое обоснование. Сущность принципа Франка—Кондона сводится к следующему. Пусть нижняя потенциальная кривая на рис. 6 отвечает нормальному состоянию молекулы, а верхняя — возбужденному. Рассмотрим сначала вопрос с точки зрения старой квантовой теории. Процесс возбуждения молекулы

обусловлен переходом электрона в высшее энергетическое состояние. Этот процесс протекает весьма быстро, так что относительно тяжелые ядра в момент, когда переход уже завершен, практически занимают свои прежние положения. Мы можем, следовательно, сказать, что в первый момент после возбуждения молекула переходит с нижней потенциальной кривой в ту точку верхней потенциальной кривой, которая отвечает неизменному расстоянию ядер, т. е. лежит непосредственно над ее прежним положением в невозбужденном состоянии. Теперь мы должны еще принять во внимание, что колеблющиеся ядра большую часть времени должны пребывать около мест поворота при колебаниях, где они обладают наименьшей скоростью. Поэтому наи-

более вероятными будут переходы, исходящие от точек поворота колеблющихся ядер и ведущие к тем точкам верхней кривой, которые лежат с ними на одной вертикальной линии, т. е. переходы, происходящие без изменения расстояний и скорости движения ядер.

Квантово-механическая трактовка принципа Франка² не только дает ему строгое обоснование, но и вносит некоторые принципиально новые черты. Если мы имеем два какие-нибудь состояния m и n , то вероятность перехода между этими состояниями, по квантовой механике,³ определяется интегралом:

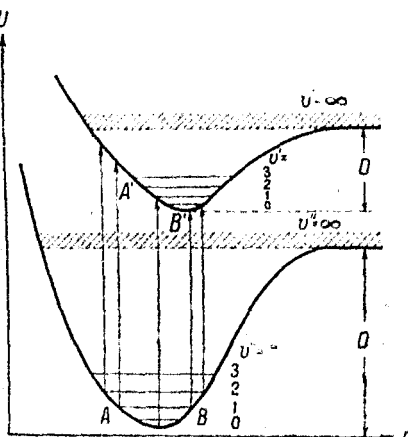


Рис. 6. Принцип Франка — Кондона.

$$q_{mn} = \int q \psi_m' \psi_n^{*''} d\tau, \quad (1)$$

где q — означает координату, ψ_m и ψ_n — собственные функции, т. е. решения уравнения Шредингера для соответствующих состояний, $d\tau$ — элемент объема в фазовом пространстве; значок * указывает, что берется величина комплексно сопряженная ψ . (Например, для линейного осциллятора вероятность перехода выразится интегралом:

$$X_{mn} = \int x \psi_m \cdot \psi_n^* dx.)$$

Рассмотрим два электронных состояния молекулы E' и E'' , и пусть каждому из них отвечает своя система колебательных уровней с квантовыми числами v' и v'' . Для нахождения вероятностей переходов между различными состояниями, характеризующимися параметрами E', v' и E'', v'' , мы должны образовать интегралы типа (1).

Совокупность численных значений всех этих интегралов,

вычисленных для всевозможных комбинаций уровней энергии, образует целую таблицу, или „матрицу“ вероятностей переходов между соответствующими уровнями. Если какой-либо из элементов этой матрицы равен нулю, то это значит, что переход между соответствующими состояниями невозможен.

Таким именно путем и получаются в квантовой механике различные „правила отбора“, найденные полуэмпирически при помощи принципа соответствия Бора.

Пусть E_e и E_v будут соответственно электронная энергия и энергия колебаний, а ψ_e и ψ_v — составляющие собственной функции, зависящие соответственно только от электронного и только от колебательного состояния молекулы. Тогда в первом приближении можно положить:

$$E = E_e + E_v, \quad \psi = \psi_e \cdot \psi_v.$$

Подставив эти произведения вместо ψ и ψ' в интеграл (1) и, произведя некоторые упрощения, получим для вероятности перехода между колебательными уровнями верхнего и нижнего состояния выражение, наиболее существенной частью которого является интеграл

$$\int \psi_v \cdot \psi_v'^* dr, \quad (1a)$$

где r — расстояние между ядрами. Если потенциальные кривые верхнего и нижнего состояния имеют в точности одинаковую форму, то колебательные собственные функции ψ_v и ψ_v' в том и другом состоянии будут одинаковы и, в силу условия ортогональности, интеграл (1a) будет равен единице при $v' = v$ и нулю — во всех остальных случаях. Но этого и требует принцип Франка — Кондона.

Если же при электронном возбуждении вид потенциальной кривой существенно меняется, то дело обстоит несколько сложнее. Мы рассмотрим этот случай лишь качественно. На рис. 7, на ряду с потенциальными кривыми и уровнями энергии, даны графики значений собственных функций ψ_v в зависимости от расстояния r для двух состояний колебания: $v' = 0$ (пунктирная кривая) и какого-нибудь более высокого (сплошная кривая). Видно, что для „нулевого колебания“ функция ψ_v имеет широкий максимум с вершиной, приходящейся над минимумом потенциальной кривой. Для любого более высокого уровня ψ_v имеет максимумы у классических мест поворота при колебаниях, а во всех остальных точках она проходит через ряд

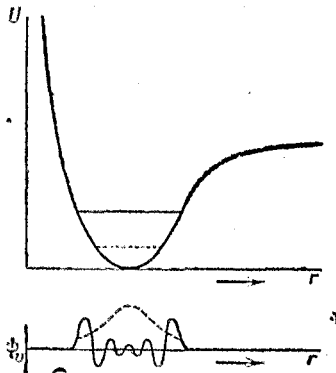


Рис. 7. Уровни энергии и собственные функции колебания.

быстро сменяющихся и близких к оси максимумов и минимумов. Совершенно такой же характер имеют собственные функции для возбужденного состояния. Ясно, что интеграл $\int \psi'_v \cdot \psi''_v dr$ будет иметь большие значения только тогда, когда при одинаковых r совпадают или почти совпадают максимумы функций ψ . Во всех остальных случаях он будет близок к нулю. Но это и значит, что наиболее вероятными будут переходы, удовлетворяющие принципу Франка — Кондона (ср. рис. 6). Существенно новое в квантово-механической трактовке то, что максимумы имеют заметную ширину (иногда — значительную), вследствие чего имеется определенная нерезкость расстояний, при которых переходы совершаются с наибольшей вероятностью: положение колеблющихся ядер для таких переходов определяется целой

кривой вероятности. Эта особенность, как мы увидим, совершенно определенно сказывается в структуре диффузных спектров.

В дальнейшем мы будем пользоваться преимущественно первоначальной формулировкой Франка, в виду ее наглядности и простоты, и лишь в отдельных случаях будем прибегать к квантово-механической формулировке.

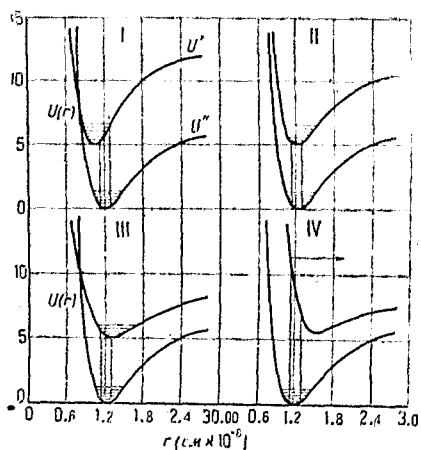


Рис. 8. Принцип Франка и строение полосатых спектров.

потенциальных кривых в нормальном и возбужденном состоянии, можно теоретически обосновать многие особенности полосатых спектров. На рис. 8 представлены четыре характерных случая. В случае I при возбуждении происходит упрочнение связи; положение равновесия смещается влево по отношению к кривой нормального состояния. Примеры молекул, относящихся к этому случаю, будут даны ниже. В случае II прочность связи при возбуждении не меняется, минимумы потенциальных кривых нормального и возбужденного состояний лежат на одной вертикальной прямой. Очевидно, что в этом случае с наибольшей вероятностью происходят переходы без изменения состояния колебания, например переходы $0 \rightarrow 0$ ($v' = 0, v'' = 0$) $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ и т. д. Примерами могут служить полосы SiN и фиолетовые полосы молекулы CN.

Случай III встречается наиболее часто: здесь потенциа-

8. Принцип Франка — Кондона и структура полосатых спектров. Нетрудно видеть, что при помощи принципа Франка — Кондона, на основании взаимного расположения

ная кривая возбужденного состояния смещается вправо относительно кривой нормального состояния. Это значит, что расстояние ядер при равновесии в возбужденном состоянии больше, нежели в нормальном, молекула при возбуждении разрыхляется. Примеры: молекулы галогидов, молекула кислорода. Принцип Франка—Кондона показывает, что во всех таких случаях при возбуждении значительная часть энергии электронного возбуждения превращается в энергию колебаний, так как наиболее вероятными будут переходы из „неколеблющегося“ состояния $v''=0$ или состояния с малым числом квантов колебания ($v''=1,2$) в состояния с большим числом квантов колебания или даже — в континуум. Еще более крайним является случай IV. Здесь верхняя потенциальная кривая смещена вправо настолько, что наиболее вероятные переходы из состояния $v''=0$ ведут в область, лежащую выше границы диссоциации, т. е. в континуум.

В случае III нередко получают длинные серии квантов, которые можно проследить вплоть до перехода их в континуум. Таков спектр паров J_2 ; у брома смещение потенциальной кривой возбужденного состояния вправо более значительно; поэтому здесь с заметной яркостью появляются лишь немногие дискретные полосы перед континуумом. Наконец, у хлора смещение настолько значительно, что дискретных полос не получается вовсе, а максимум интенсивности лежит далеко в континууме.

Рассмотрим, наконец, случай, когда одному из комбинирующихся состояний отвечает кривая отталкивания (рис. 9). Очевидно, что в этом случае мы будем иметь дело всегда со спектрами диффузного характера, так как переход на кривую отталкивания всегда влечет за собою диссоциацию молекулы. Мы можем, однако, применять и к этому случаю принцип Франка—Кондона в его расширенной формулировке. Пусть мы имеем случай, изображенный на рис. 9, когда между двумя потенциальными кривыми Ia и II располагается кривая Ib, отвечающая неустойчивому состоянию. Тогда при возбуждении молекула может перейти из состояния Ia в состояние II, но при обратном возвращении в нормальное состояние молекула может попасть на кривую отталкивания Ib. В результате, часть энергии возбуждения будет отдана в виде кванта излучения, а оставшаяся часть пойдет на диссоциацию молекулы плюс кинетическая энергия продуктов распада. Если в верхнем состоянии моле-

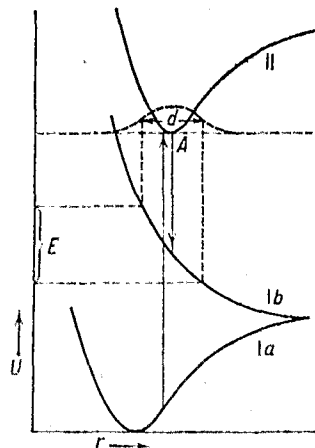


Рис. 9. Возникновение диффузного спектра.

кула находилась, например, на нулевом уровне ($v' = 0$), то — согласно квантово-механической трактовке принципа Франка, — это означает, что расстоянию ее ядер не может быть приписано точно определенное значение (благодаря наличию „нулевого колебания“ $\frac{1}{2} h\omega$), но оно характеризуется кривой вероятности,

представленной на рис. 9 пунктиром. Очевидно, что для получения ширины континуума, излучаемого в элементарном акте, достаточно спроектировать „половинную ширину“ кривой вероятности на кривую отталкивания Ib , как это и показано на рис. 10. Ясно, что континуум будет тем шире, чем 1) больше неопределенность в начальном положении ядер и 2) чем круче идет кривая отталкивания. Применение этих общих соображений к конкретному случаю спектра водорода дано в § 14.

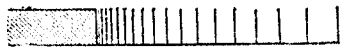


Рис. 10. Схема спектра абсорбции мода.

9. Определение энергии диссоциации. Франк ⁴ впервые показал, каким образом по спектрам абсорбции можно определять энергию диссоциации молекул. Как уже было указано, при определенном взаимном расположении потенциальных кривых основного и возбужденного состояний, получаются длинные серии кантов, которые иногда можно проследить вплоть до места слияния и примыкающего к этому месту сплошного спектра. Подобные благоприятные условия имеются у молекулы J_2 , где Прингсгеймом и Мекке было выделено и анализировано несколько серий кантов в спектре абсорбции. На рис. 10 схематически представлена наиболее коротковолновая из этих серий (для упрощения рисунка даны только одни положения квантов без ротационной структуры). Канты полос постепенно сближаются до полного слияния у $\lambda = 4995 \text{ \AA}$; далее в сторону коротких волн идет сплошная область. Происхождение этого места слияния ясно из рассмотрения левой половины рис. 11. Предполагается, что поглощающие молекулы находятся при низкой температуре, так что все переходы происходят от начального состояния $v' = 0$. Ясно, что место слияния ν_k свидетельствует о диссоциации молекулы, а величина кванта $h\nu_k$ характеризует энергию диссоциации. Для того чтобы, однако, по этой величине $h\nu_k$ найти самую энергию диссоциации в основном состоянии, нужно еще принять во внимание, что лишь в относительно редких случаях молекула распадается на два невозбужденных атома. В большинстве случаев по крайней мере один из продуктов распада оказывается возбужденным. Следовательно, как правило, величина $h\nu_k$ включает энергию диссоциации плюс энергия возбуждения продуктов распада. Эти соотношения ясно видны из рис. 12. Здесь D'' и D' — энергия диссоциации в основ-

ном и в возбужденном состоянии, $h\nu_k$ — квант, отвечающий месту слияния, $h\nu_e$ и $h\nu_a$ — кванты электронного возбуждения молекулы и продукта ее распада. Ясно, что квант $h\nu_k$ больше интересующей нас величины. Мы можем получить величину $h\nu_k$ следующими двумя способами: 1) молекуле сообщается энергия D'' и вслед за этим одному из продуктов диссоциации сообщается энергия возбуждения $h\nu_a$ или 2) электронная оболочка молекулы возбуждается квантом $h\nu_e$, после чего возбужденной молекуле сообщается энергия диссоциации D' . В том и

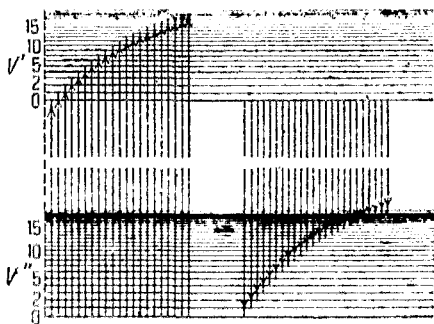


Рис. 11. К определению работы диссоциации.

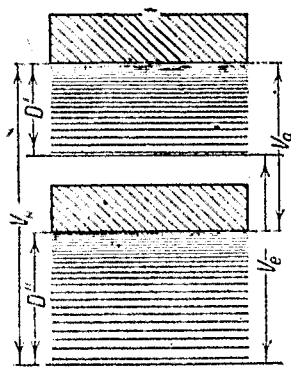


Рис. 12. К определению работы диссоциации из спектров поглощения.

другом случае мы приходим к одинаковому результату $h\nu_k$, откуда, выражая D' и D'' прямо в спектроскопических единицах см^{-1} , получаем соотношение:

$$D' + \nu_e = D'' + \nu_a = \nu_k.$$

В рассмотренном случае молекулы J_2 месту слияния отвечает квант $2,4 \text{ V}$ (2050 см^{-1}). Каково энергетическое состояние продуктов диссоциации? Из физико-химических измерений с довольно большой точностью известна энергия диссоциации J_2 — около $1,5 \text{ V}$ ($34,5 \text{ кг-кал}$). Следовательно, на долю энергии возбуждения атома J остается около $0,9 \text{ V}$. Такой уровень у атома J известен; ему отвечает метастабильное состояние 2^3P_1 , расположенное над нормальным состоянием 2^2P_2 на $0,94 \text{ V}$. Итак, если предположить, что оптическая диссоциация молекулы J_2 ведет к одному нормальному атому J и одному возбужденному в состоянии 2^3P_1 , то для D'' получаем:

$$D'' = 2,4 - 0,94 = 1,06 \text{ V} = 34,2 \text{ кг-кал},$$

что хорошо сходится с приведенной выше величиной энергии

диссоциации J_2 из физико-химических измерений (34,5 кэ-кал).

Определение места слияния для других галогидов Br_2 и Cl_2 также позволило точно найти соответствующие работы диссоциации. В нижеследующей таблице приводятся полученные результаты.

ТАБЛИЦА 1

Молекула	Граница слияния \AA	$h\nu_k$	Состояние продуктов распада	D спектроскопич.	D химич.
Cl_2	4785	3,58	$2P_1 = 0,11$	$2,47 \pm 0,02 \nu = 57$ кэ-кал	57 кэ-кал
Br_2	5107	2,41	$2P_1 = 0,45$	$1,96 \pm 0,02 = 45,2$ "	46 "
J_2	4995	2,47*	$2P_1 = 0,94$	$1,53 \pm 0,1 = 35,2$ "	34,5 "

Как видим, совпадение всюду получается удовлетворительно, и так как величины энергий возбуждения известны со спектроскопической точностью, то с той же точностью получается и величина работы диссоциации, если конечно ν_k может быть непосредственно измерено. К сожалению, непосредственное нахождение места слияния возможно лишь в сравнительно редких случаях. Гораздо чаще наблюдается или небольшая группа дискретных полос, или один континуум. В первом случае для нахождения места слияния можно пользоваться линейной экстраполяцией по методу Берджа и Шпонер.* Во втором — ориентировочные данные получаются из оценки положения длинноволновой границы континуума.

Наконец, в тех случаях, когда один из продуктов оптической диссоциации получается в возбужденном состоянии, можно пользоваться методом флуоресценции, предложенным и разработанным А. Н. Терениным. Метод состоит в следующем. Исследуемые пары освещаются рядом частот, и находится та частота, начиная с которой получается атомная флуоресценция. Зная величину возбуждающего кванта и энергию возбуждения получающегося флуоресцирующего атома, можно непосредственно найти D ; например, для NaJ , начиная с $\lambda = 2460 \text{ \AA}$ при освещении получается желтая флуоресценция паров Na $\lambda = 3800/96$. Отсюда вычисляется $D = 2,9 \text{ V}$ или 69 кэ-кал.

В заключение следует указать, что можно себе представить и процесс, обратный рассмотренному в этом параграфе, а именно соединение двух атомов в молекулу, испускающую избыток энергии в виде граничного континуума в эмиссии. Таким именно образом Кондратьев и Лейпунский⁶ истолковывают

* См статью Мекке, Успехи физич. наук, IX, 620, 1929; Броун дал в последнее время точное значение для $h\nu_k$, а именно $h\nu_k = 2,472 \pm 0,001 \text{ V}$ (173 Rpt., 33, 7 09, 1931).

сплошные спектры, исчезающие при нагревании, примерно, до 1000° паров галондов (Cl_2 , Br_2 , I_2).

10. Оптическая диссоциация и тип химической связи. Простое представление Аббега и о двух типах химической связи — гомеополарной и гетерополарной — за последнее время претерпело ряд существенных осложнений. В ряде случаев оказалось, например, что молекулы, которые должны бы быть типично гетерополарными, т. е. быть построенными из противоположно заряженных ионов, на самом деле таковыми не являются. Признак, которому первоначально придавалось решающее значение — наличие или отсутствие электрического момента у молекулы, — оказался далеко не окончательным. Очень существенную роль в уточнении понятия о типе химической связи сыграло изучение оптической диссоциации.

Так как электрический момент утратил свое значение в качестве единственного критерия типа химической связи, то целесообразно, вместе с Франком, говорить не о гомо- и гетерополарных молекулах, но о молекулах ионных и атомных. Франк дает тому и другому типу химической связи следующие определения. Ионными называются такие молекулы, которые при постепенном усилении колебаний в основном состоянии адиабатически распадаются на противоположно-заряженные ионы. Атомными называются молекулы, адиабатически распадающиеся в основном состоянии на незаряженные атомы.

Относительно того и другого типа связи изучение оптической диссоциации приводит к результатам, излагаемым в следующих параграфах.

11. Ионные молекулы. В ионных молекулах связь обусловлена электростатическими взаимодействиями образующих молекулу ионов.* По определению Франка, характерным признаком таких молекул служит распад в основном состоянии на противоположно-заряженные ионы. Следовательно, состояние, которое ведет в пределе к незаряженным нормальным атомам, будет уже возбужденным состоянием. Мы можем себе представить это возбуждение как переход электрона от аниона к катиону. Очевидно, что результатом такого перехода должно быть сильное ослабление связи в возбужденном состоянии, так что соответствующая потенциальная кривая будет обнаруживать лишь слабо выраженный минимум (рис. 13). Но так как в основном состоянии имеется весьма сильная связь (глубокий минимум), то кривые нормального и возбужденного состояния, как правило, должны пересекаться.

* Ср. сводку, посвященную электростатической природе связи: A. van Arkel und J. H. de Boer, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Leipzig 1931.

Опыт показывает, что и на самом деле, в первой стадии возбуждения, ионные молекулы обычно распадаются на нейтральные невозбужденные атомы. То, что мы разумеем под энергией диссоциации молекулы, с химической точки зрения есть работа, которую необходимо затратить для того, чтобы молекулу MX разделить на нормальные незаряженные атомы M и X . Поэтому

$$D_{\text{хим.}} = D(y) + Ay.$$

Таким образом величина $D(y) + Ay$ характеризующая место схождения кантов в спектре абсорбции, или — так как дискретная часть в спектрах абсорбции ионных молекул обычно отсутствует, — положение начала континуума и дает нам искомую $D_{\text{хим.}}$.

Наиболее характерными представителями ионных молекул являются молекулы щелочно-галогидных солей. Спектры их абсорбции детально изучены Зоммермейером, выводы которого

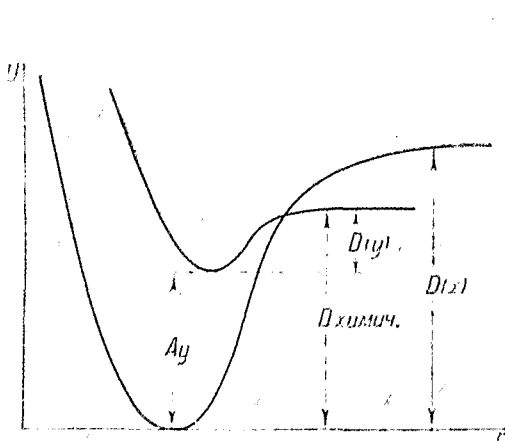


Рис. 13. Потенциальные кривые для ионных молекул.

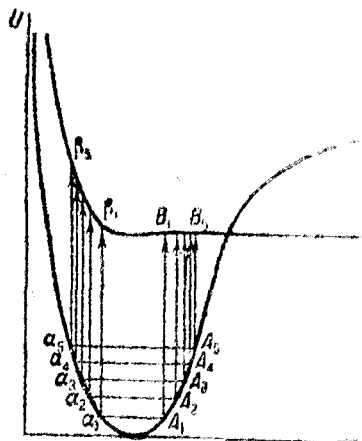


Рис. 14. Потенциальные кривые щелочно-галогидных солей.

были впоследствии уточнены Куном. Спектры эти при достаточной плотности пара или при большой толщине слоя имеют своеобразный вид: континуум с рядом максимумов, постепенно сгущающихся в красную сторону до полного слияния.

На рис. 14 даны типичные потенциальные кривые щелочно-галогидных солей, построенные на основании изучения этих спектров абсорбции. Здесь характерен вид верхних кривых. В них минимум выражен настолько слабо, что он практически трудно различим. Левая ветвь кривой поднимается очень круто вверх, тогда как правая идет почти параллельно оси абсцисс. Этот вид потенциальных кривых вполне объясняет описанный характер спектров абсорбции. При высоких температурах, при которых ведутся эти опыты, в парах всегда имеются в доста-

точном числе молекулы с возбужденными колебательными уровнями. По принципу Франка — Кондона переходы из точек A_0 , A_1 , A_2 нижней потенциальной кривой с наибольшей вероятностью происходят так, как показано вертикальными стрелками на чертеже. Длины этих стрелок пропорциональны поглощаемой частоте.

Так как верхняя потенциальная кривая идет с малым наклоном к оси абсцисс, то небольшая нерезкость в величине r вблизи A_0 , A_1 , ... ведет лишь к малым колебаниям в длине стрелок. Поэтому максимумы абсорбции выражены настолько резко, что они имеют вид последовательности узких спектральных полосок. Если, кроме того, верхняя потенциальная кривая в правой части идет параллельно оси абсцисс, то, как видно из чертежа, расстояние узких полосок в спектре абсорбции должно прямо давать кванты колебания основного состояния.

Действительно, величины основного кванта колебаний, найденные Зоммермейером, на основании его потенциальных кривых удовлетворительно совпадают с соответствующими значениями, вычисленными Борном и Гейзенбергом⁶ по старой квантовой механике и ван-Лейвеном⁷ по новой (см. табл. 2).

Иные условия имеют место, когда молекула поглощает свет в момент наибольшего сближения ядер (точки α_1 , α_2 , ... на рис. 14). Так как левая часть верхней потенциальной кривой круто поднимается вверх, то здесь уже небольшие вариации в величине r ведут к весьма значительному изменению длины стрелок. Поэтому вместо узких полосок мы получаем целые области абсорбции, которые друг друга

ТАБЛИЦА 2

Соль	Основной колебательный квант	
	экспер.	по Борну и Гейзенбергу
CsJ	140	153
BbJ	179	188
KJ	246	252
NaJ	279	384
CsBr	192	189
KBr	283	300
RbCl	253	296

перекрывают и в совокупности создают широкий континуум. Этот обширный континуум является одной из самых характерных особенностей спектра абсорбции щелочно-галогидных солей. Интересно, что в этом континууме также имеются широкие максимумы, расстояния между которыми отвечают различным ступеням возбуждения продуктов распада молекулы, откуда следует, что потенциальные кривые различных возбужденных состояний идут приблизительно друг другу.

В качестве примера мы приводим в следующей таблице, на ряду с расстояниями максимумов в континууме CsJ, также разности частот для атомных термов продуктов распада в соответствующее истолкование процессов распада, отвечающих различным максимумам.

ТАБЛИЦА 3

	Положение максимумов (эксп.) Å	Интерпретация	Δν		Δν	
			максимумов см ⁻¹ (эксп.)		атомных термов см ⁻¹	
1	3240	Cs (1S) + J (2P ₂)	1 - 2	7 900	J (2P ₂) - (2P ₁)	7 800
2	2580	Cs (1S) + J (2P ₁)	1 - 3	10 900	Cs (1S - 2P ₁ , 2P ₂)	11 450
3	2195	Cs (2P ₁ , 2P ₂) + J (2P ₂)	1 - 4	16 200	Cs (1S - 3D ₁ , 3D ₂)	14 550
4	2125	Cs (3D ₁ , 3D ₂) + J (2P ₂)	1 - 5	19 400	Cs (1S - 2S)	18 550
5	1990	Cs (2S) + J (2P ₂)	1 - 6	23 200	Cs (1S - 1P ₁ , 3P ₂)	21 850
6	1850	Cs (3P ₁ , 3P ₂) + J (2P ₂)				

12. Атомные молекулы. Силы связи в атомных или, по-старому, гомеополарных молекулах имеют квантово-механическое происхождение и являются „обменными“ или резонансными силами.* (Согласно определению Франка, для атомных молекул

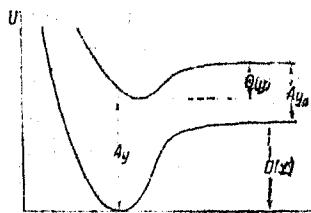


Рис. 15. Потенциальные кривые для атомных молекул.

характерен распад в невозбужденном состоянии на незаряженные атомы. При поглощении света (фотохимическая диссоциация) атомная молекула распадается на атомы, из которых в первой ступени возбуждения один обычно бывает возбужденным. Нормально соотношения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний таковы, как показано на рис. 15. Здесь, как правило,

$$D(X) < D(Y) + A_y,$$

и кривые не пересекаются.

Изложенные принципы были применены к исследованию природы химической связи ряда молекул, и при этом оказалось, что некоторые молекулы, несмотря на наличие у них электрического момента, являются (в газообразном состоянии) не ионными, но атомными. Таковы галогидные соли таллия и серебра. Сюда же относятся и молекулы галогидоводородных кислот HCl, HBr, HI.** Существуют, однако, исключения из указанного общего правила. Так, в некоторых случаях нормальная атомная молекула является соединением нормального и возбужденного атома. В этих случаях распад в первой ступени возбуждения может вести к двум невозбужденным, нейтральным атомам. Та-

* Ср. статьи по вопросу о квантово-механической природе химической связи.

** Весьма интересно, что при исследовании инфракрасного спектра абсорбции твердого HCl Геттнер („Z. Physik“ 78, 141, 1932), пришел к выводу, что решетка твердого HCl атомная, а не ионная.

кими молекулами, повидимому, являются SiN , CN . * Наконец, Терениным ** был найден любопытный случай, когда атомная молекула при фотохимической диссоциации в первой ступени возбуждения распадается на противоположно-заряженные ионы. Такой случай наблюдается в парах хлористого таллия, обнаруживших аномальную фотоионизацию.

13. Поляризационные (ван-дер-ваальсовы) молекулы. На ряду с рассмотренными двумя основными типами молекул существуют еще „рыхлые“, слабо связанные молекулы, у которых связь поддерживается за счет взаимной поляризации. Очень поучительным примером таких молекул являются „неистинные молекулы“, открытые Куном ¹⁰ в парах щелочных металлов. Атомы щелочных металлов обладают одним валентным электроном, и потому они могут между собою взаимодействовать теми же способами, что и водородные атомы: когда спины электронов антипараллельны, возможно образование истинных молекул с атомной связью, — соответствующая потенциальная кривая имеет резко выраженный минимум (кривая 1, рис. 2); если же спины параллельны, атомы на всех расстояниях испытывают отталкивание, потенциальная кривая непрерывно поднимается вверх, и устойчивые молекулы возникнуть не могут. Все это рассуждение, однако, было бы справедливо совершенно строго, если бы атомы были неизменяемыми системами. На самом деле они характеризуются определенной способностью к смещению зарядов, к поляризации. Поэтому при сближении таких атомов с одинаково направленными спинами (триплетное состояние) на ряду с отталкиванием, обусловленным квантово-механическими обменными силами, возникает еще притяжение, так как деформированные поляризацией молекулы действуют друг на друга как диполи. И так как обменные силы убывают с расстоянием значительно быстрее, нежели силы поляризационные, *** то на больших расстояниях последние берут перевес, и на потенциальной кривой появляется слабо выраженный минимум, делающий возможным образование молекул. В случае взаимодействия двух водородных атомов этот минимум настолько незначителен, что он практически никакой роли не играет: по подсчету Лондона и Эйзенштита ¹¹ поляризационные силы здесь составляют всего $\frac{1}{4000}$ обменных. Напротив, в случае

* Верджем высказано сомнение в правильности экстраполяции квантов возбужденного состояния CN , выполненной Герцбергом (ср. Шюнер, Leipzig. Vorles.).

** „Sow. Phys.“, 2, 209, 1932.

*** По Лондону и Эйзенштиту ¹¹ поляризационные силы убывают с увеличением расстояния r как $\frac{1}{r^7}$, тогда как обменные силы убывают пропорционально $e^{-\alpha r}$.

щелочных металлов, обменные силы, ведущие к образованию истинных молекул, значительно меньше, нежели у водорода. тогда как электрическая поляризуемость — во много раз больше. В результате — минимумы на потенциальных кривых истинной связи (антипараллельные спины, сингулетное состояние — $D^{(1)}$ на рис. 16) и связи неистинной, поляризационной (параллель-

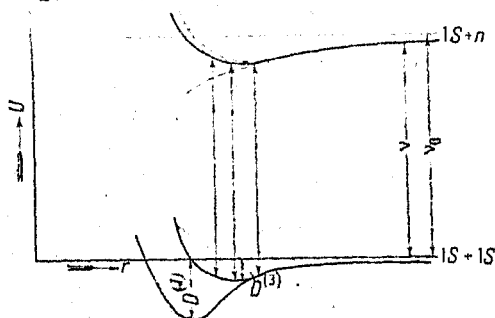


Рис. 16. Потенциальные кривые поляризационных молекул.

ные спины, триплетное состояние $D^{(3)}$ на рис. 16) оказываются одного порядка величины. Особенно резко выражена эта картина у цезия, где работа диссоциации „истинных“ молекул $D^{(1)}$ составляет всего 0,25 V, тогда как работа диссоциации поляризационных молекул $D^{(3)}$, повидимому, превосходит 0,1 V^{8, 9}.

Таким образом, повышая упругость пара щелочного металла, мы можем ожидать, такую последовательность состояний: при низких давлениях атомы существуют в свободном состоянии, — спектр абсорбции представляет собою главную серию атомного спектра; при более высоких давлениях появляются истинные (сингулетные) молекулы, дающие типичный полосатый спектр абсорбции. При еще более высоком давлении появляются в достаточном числе неистинные, поляризационные молекулы — вместе с тем в спектре абсорбции обнаруживаются диффузные полосы, характеризующиеся тем, что вследствие малой величины работы диссоциации $D^{(3)}$ они тесно примыкают к атомным линиям главной серии и имеют весьма незначительную (для полос) ширину. Наконец, при еще более высоких давлениях в спектре появляются целые диффузные области, происхождение которых будет ясно из дальнейшего.

Несколько иные условия для возникновения поляризационных молекул представляются в случае паров ртути. Как известно, эти пары одноатомны. В нормальном состоянии атомы их взаимодействуют по кривой отталкивания, т. е. при соударениях испытывают упругое отражение. Эта кривая отталкивания в нормальном состоянии лишь в незначительной степени деформируется поляризационными силами, как это показано на рис. 17 (кривая I). Если, однако, неустойчивая система двух атомов в момент соударения испытывает поглощение света, то атом, поглотивший световой квант, вследствие нарушения симметрии в распределения электрических зарядов, приобретает сильный дипольный момент, благодаря которому рыхлая молекула значительно упрочняется, и соответствующая потенциальная кривая приобретает резко выраженный минимум (кривая II на рис. 17).

Мы имеем здесь, таким образом, интересный случай, когда связь в возбужденном состоянии оказывается значительно больше, чем в нормальном, — молекула при возбуждении не разрыхляется, но, наоборот, упрочняется.

Спектроскопически образование таких молекул как Hg_2 , Zn_2 , Cd_2 , сказывается в появлении диффузных областей в спектре абсорбции. Так, у ртути известна полоса, близко примыкающая к резонансной линии 2537 \AA (резкая граница полосы расположена у 2540 \AA). Полоса эта, однако, не является бесструктурной: в ней наблюдаются флуктуации ¹² такого же характера, как и в случае паров щелочно-галогидных солей (см. стр. 342). Сопоставляя рис. 15 с рис. 18, легко видеть, что объяснение

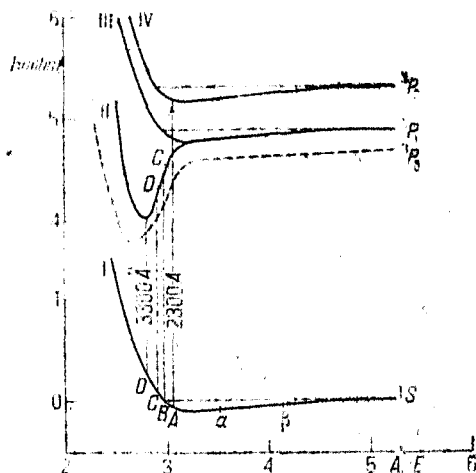


Рис. 17. Происхождение сплошного спектра паров ртути.

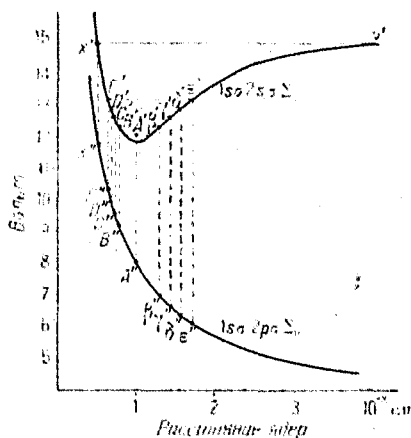


Рис. 18. Происхождение сплошного спектра молекулярного водорода.

этих флуктуаций в том и другом случае должно быть одинаковым; только у Hg_2 , Cd_2 , Zn_2 , в отличие от щелочно-галогидных солей, нижняя кривая идет почти параллельно оси абсцисс, и, следовательно, в этом случае расстояние флуктуаций характеризует кванты колебания возбужденного состояния, которое здесь является более устойчивым.

Из наблюдения зависимости интенсивности полосы от температуры можно было вычислить теплоту диссоциации молекулы Hg_2 . Для нормального состояния, как и следовало ожидать, получаются весьма малые значения $D_I = 1,4 - 1,6 \text{ ккал}$ ^{13, 14}. Мы имеем, следовательно, в нормальном состоянии весьма непрочные молекулы; зато возбужденное состояние оказывается значительно более устойчивым: для D_{II} получается значение в $0,84 \text{ V}$, т. е. около 19 ккал . ^{13, 14}

Упомянутые выше сплошные области абсорбции в спектрах абсорбции паров щелочных металлов при высоких давлениях объясняются так же, как и полосы Hg. При высоких давлениях помимо синглетных и триплетных молекул центрами абсорбции должны являться „квазимолекулы“, т. е. совокупность двух атомов в момент соударения. Они и дают обширные области абсорбции на ряду с узкими полосками, принадлежащими триплетным молекулам.

14. Неустойчивые состояния. Сплошной спектр водорода. Рассмотрим теперь случай, когда конечное состояние при испускании спектра является неустойчивым, т. е. таким, которому отвечает потенциальная кривая, не имеющая минимума. В этом случае, очевидно, весь спектр будет сплошной, так как переход всегда завершается диссоциацией молекулы, части которой разлетаются с кинетической энергией. Превосходным примером таких переходов может служить хорошо известный сплошной спектр молекулярного водорода, имеющий огромное протяжение (начинается в видимой части у $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, достигает максимума у $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ и идет далеко в ультрафиолетовую часть, заканчиваясь примерно у $\lambda = 1500 \text{ \AA}$). Принцип Франка — Кондона может быть применен и к таким переходам, однако здесь целесообразно пользоваться расширенной квантово-механической трактовкой этого принципа.

Рассмотрим с этой точки зрения возникновение сплошного спектра водорода. Верхнее состояние, отвечающее этому спектру, по Уайнансу и Штюкельбергу, ¹⁵ есть устойчивое состояние $1s\sigma\ 2s\sigma\ ^3\Sigma_u$; нижнее состояние — $1s\sigma\ 2p\sigma\ ^3\Sigma_u$ характеризуется кривой отталкивания и является неустойчивым. На рис. 18 представлены потенциальные кривые обоих этих состояний. По принципу Франка — Кондона наиболее вероятными будут переходы $F''E''$, $D'D''$, $C'C''$, ... Так как кривая $^3\Sigma_u$ падает очень круто и так как, с другой стороны, положение электрона вблизи E'' , D' , C' не является точно фиксированным, но существует определенная вероятность найти электрон внутри целой области (см. рис. 7 и 9), то в результате переходов мы получаем вместо линий сплошные интервалы частот, которые, налагаясь друг на друга, дают обширный континуум. Рассматривая потенциальные кривые, мы можем вывести ряд следствий из очерченного представления:

1. Континуум должен иметь границу со стороны длинных волн. Действительно, переход XU' отвечает наименьшей возможной частоте, так как при возбуждении выше уровня $X'U'$ молекула диссоциирует, т. е. перестает существовать как целое

* По поводу применяемой здесь символики см. статью Рабиновича „Успех. физич. наук“, 13, 1933.

также и в верхнем состоянии. Этой предельной длине волны должна отвечать наивысшая энергия возбуждения (12,6 V).

2. По мере уменьшения энергии возбуждения область испускаемых частот должна сменяться в сторону коротких волн.

Рассматривая ход потенциальных кривых относительно друг друга, мы видим, что постепенное уменьшение испускаемой длины волны (возрастание отрезков $E'E''$ и т. д.) отвечает последовательности переходов $E'E''$, ... $A'A''$, $\beta'\beta''$... Для осуществления этих переходов энергия возбуждения должна сначала убывать с тем, чтобы у A' достигнуть минимума, а затем снова начать возрастать.

Все эти выводы вполне подтверждаются экспериментом,¹⁶ так что истолкование сплошного спектра водорода можно считать законченным.

15. Спектры „преддиссоциации“. Мы обращаемся теперь к рассмотрению особого типа диффузных спектров — так называемых спектров „преддиссоциации“. В 1923 г. В. Анри¹⁷ показал, что в целом ряде случаев при прослеживании полос в сторону коротких волн обнаруживается, что, начиная с некоторой длины волны, иногда — внезапно, в других случаях — постепенно, исчезает ротационная структура полос. Полосы, как таковые, продолжают существовать, но приобретают совершенно диффузный характер. В некоторых случаях при прослеживании дальше в ультрафиолетовую часть исчезают и отдельные полосы, сливаясь в обширные области сплошного спектра. Иногда наблюдается, напротив, что исчезнувшая ротационная структура в области более коротких длин волн появляется вновь.

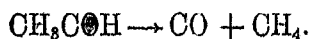
Анри показал, кроме того, что при освещении паров вещества длинами волн, при которых наблюдается размывание структуры полос, молекулы приобретают особую химическую активность; вместе с тем, если под действием более длинных волн наблюдалась флуоресценция, то при переходе к рассматриваемым областям флуоресценция исчезает совершенно или очень сильно тухнет. Явления эти были обнаружены как у сложных молекул (бензол, пиридин, нафталин и др.), так и у простых (S_2 , P_2 , SO_2 , NH_3 и др.).

Все описанные факты дали повод Анри высказать предположение, что найденное им явление свидетельствует о том, что молекула, под влиянием определенных длин волн, переходит в особое разрыхленное состояние, предшествующее диссоциации, в виду чего явление это было им названо „преддиссоциацией“. Это название сохранилось за соответствующими спектрами и в настоящее время, хотя объяснение Анри оказалось неправильным.

16. Несколько примеров. Опишем кратко несколько случаев преддиссоциации.¹⁸

Ацетальдегид CH_3CHO . Спектр абсорбции ацетальдегида состоит из большого числа резких полос с отчетливой ротационной структурой между $\lambda = 3484 \text{ \AA}$ и 3050 \AA . При 3050 \AA полосы довольно быстро размываются и можно еще промерить около 60 диффузных полос до $\lambda = 2823 \text{ \AA}$. Кроме того, примерно у 3080 \AA налагается широкая область сплошной абсорбции с максимумом у 2850 , которая постепенно спадает в сторону коротких волн.

Исследование фотохимических свойств ацетальдегида показало, что при 3050 \AA никакого разложения не происходит, тогда как, начиная с 3050 , ацетальдегид количественно распадается на окись углерода и метан:



Таким образом у ацетальдегида начало фотохимической реакции совпадает с исчезновением тонкой структуры полос, т. е. с появлением спектра преддиссоциации.

Аммиак. Спектр абсорбции аммиака состоит из ряда полос, расположенных между 2360 и 1935 \AA . Начиная с полосы 2167 \AA , тонкая структура исчезает, и полосы становятся все более размытыми по мере дальнейшего продвижения в ультрафиолетовую область.

Фотохимическое исследование дало следующие результаты: при комнатной температуре линии Cd (2329 , 2321 , 2813 , 2307 , 2288 , 2265 , 2195) не оказывают никакого действия; линии Zn (2025 , 2062 , 2100 и 2139) дают фотохимический эффект. Таким образом фотохимическая реакция начинается при тех же длинах волн ($\lambda < 2140$), что и преддиссоциация.

Сера. Полосатый спектр абсорбции паров серы очень сложен и не получил еще исчерпывающего истолкования. Анри различает в нем четыре области: 1) От видимой до ближней ультрафиолетовой области $\lambda = 8000 - 3175 \text{ \AA}$. Анри приписывает этот участок абсорбции молекулами S_4 . 2) Сплошной спектр в далекой ультрафиолетовой области. Его Анри приписывает молекулам S_2 и S_8 . 3) Область от 4100 до крайнего ультрафиолета (промерена Анри до 2300). В этой области при $2793,2 \text{ \AA}$ наблюдается внезапное изменение спектра. До этой длины волны полосы резки и обнаруживают ротационную структуру; после нее полосы сразу становятся размытыми. В области от $2793,2$ до 2614 \AA наблюдается значительное число узких, но совершенно сплошных полос без всякой тонкой структуры. При 2614 \AA происходит новое изменение спектра: отдельные полосы исчезают и заменяются сплошной областью, которая тянется до 2591 \AA , после чего вновь появляются отдельные полосы. Все эти измене-

ния можно проследить по микрофотограммам, приводимым на рис. 19. 4) У 2580 \AA начинается новая область абсорбции, налагающаяся на предыдущую и состоящая из ряда узких полос. Эта область еще не интерпретирована.

Таким образом, несмотря на взаимное наложение различных областей спектра, затрудняющее интерпретацию, спектр абсорбции паров серы совершенно ясно обнаруживает два места преддиссоциации у $2798,2 \text{ \AA}$ и у 2614 \AA .

Что касается химической активности, то наблюдения Тейлора и Анри показали, что при освещении $\lambda\lambda > 2800$ в смеси паров серы с водородом не возникает H_2S , тогда как при освещении смеси лучами первой области преддиссоциации сразу наблюдается образование H_2S . Таким образом и здесь преддиссоциация связана с повышенной химической активностью.

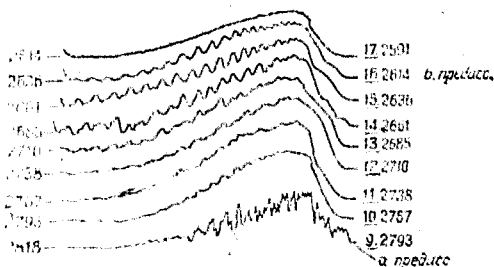


Рис. 19. Микрофотограммы спектра абсорбции серы.

17. Объяснение преддиссоциации. а) *Сокращение времени жизни молекулы.*

Полное объяснение явлений преддиссоциации дано рядом исследователей, — главным образом Борном и Франком, Герцбергом, Бонгефером и Фаркасом, де-Кронигом. Сущность этого объяснения, коротко говоря, сводится к тому, что преддиссоциация обусловлена очень сильным сокращением времени существования возбужденной молекулы.

Из классической оптики хорошо известно, что идеально монохроматическую линию мог бы дать лишь бесконечно-длинный пучок волн. Реальный атом или молекула излучают ограниченный промежуток времени и дают поэтому пучок волн органиченной длины, который всегда можно представить при помощи интеграла Фурье как суперпозицию волн определенного конечного интервала частот. Это и есть причина „естественной“ ширины линий (на самом деле естественная ширина увеличивается еще, примерно, в 100 раз вследствие доплеровского эффекта излучающих молекул). Далее, можно строго показать, что чем короче пучок волн, тем больше тот интервал частот, на который должен быть распространен интеграл Фурье для того, чтобы представить этот пучок волн, и, следовательно, чем меньше время испускания спектральной линии, тем менее „монохроматична“ эта линия.

Если теперь время жизни возбужденной молекулы сокращается, например, вследствие спонтанной диссоциации, то это должно вести к расширению соответствующих линий тонкой

структуры, которое может быть, в конце концов, настолько значительным, что соседние линии между собой сольются, тонкая структура исчезнет, и полоса сделается сплошной.

Все предшествующее рассуждение было построено на классической аналогии. Крониг¹⁹ показал точными вычислениями, основанными на квантовой механике, что, при соблюдении определенных условий, о которых речь будет ниже, слияние линий тонкой структуры должно произойти тогда, когда время жизни молекулы делается меньше ее периода вращения. Таким образом мы получаем совершенно наглядную картину: квантование вращения при преддиссоциации становится невозможным, именно потому, что молекула распадается, прежде чем она успеет совершить хотя бы один оборот. Квантование же колебательных движений продолжает быть возможным, так как даже в течение укороченного времени жизни возбужденной молекулы она успевает совершить, примерно, 100 колебаний.

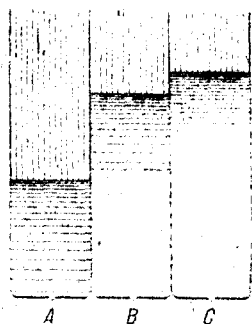


Рис. 20. К происхождению преддиссоциации.

В заключение этого параграфа мы еще покажем, что размывание уровней энергии вследствие сокращения времени жизни возбужденной молекулы непосредственно вытекает из основных принципов квантовой теории. Согласно „принципу неопределенности“ Гейзенберга интервал времени Δt и нерезкость определения энергии ΔE связаны соотношением:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h.$$

Отсюда прямо следует, что сокращение Δt ведет к увеличению ΔE , т. е. создает размывость уровня энергии.

б) *Спонтанная диссоциация.* До сих пор мы сосредоточивали внимание на сокращении времени жизни возбужденной молекулы и оставляли в стороне физическую причину этого сокращения. Теперь мы обратимся к рассмотрению последней.

Построим системы вибрационных уровней для различных состояний возбуждения электронной оболочки. Если мы в первом приближении положим, что между движениями электрона и колебаниями ядер не имеется связи, то мы получим независимые системы термов *A, B, C...* (рис. 20). Во втором приближении должна быть принята во внимание связь между электронными и ядерными колебаниями; эта связь обуславливает возникновение резонансных переходов между каким-нибудь дискретным уровнем системы *B* и отвечающим ему континуумом системы *A*. Но результатом перехода с уровня *B* в континуум и является диссоциация молекулы. Венцель под-

считал, что число Z таких переходов в единицу времени равно

$$Z = \frac{4\pi^2}{h} N \cdot v_{dk} v_{kd} = \frac{4\pi^2}{h} N \cdot [v_{dk}]^2,$$

где N означает число молекул, находящихся в состоянии, отвечающем дискретной системе термов, значки d и k относятся соответственно к дискретной и сплошной системе, v_{dk} и v_{kd} — вероятности перехода от одной системы к другой. Последняя вероятность может быть вычислена по волновой механике, если известны собственные функции ψ_d и ψ_k обоих состояний и, кроме того, „функция возмущения“ W , характеризующая взаимодействие движений в молекуле, а именно:

$$v_{dk} \cong \int \psi_d W \psi_k d\tau,$$

где $d\tau$ — элемент объема в фазовом пространстве.

Для экспериментального доказательства правильности изложенного объяснения преддиссоциации можно воспользоваться следующими критериями:

а. Затухание флуоресценции. Возбужденная до некоторого дискретного уровня молекула имеет двоякую возможность вернуться в нормальное состояние, а именно, она может: а) вернуться в него непосредственно, отдавая избыток энергии в виде излучения; б) перейти в состояние, где ее уровень энергии окажется в континууме, и использовать свой избыток энергии для диссоциации. В первом случае мы будем наблюдать молекулярную флуоресценцию, во втором — переход совершается без излучения.

Таким образом, если переход от дискретной системы термов к сплошной разрешается соответствующими правилами отбора (см. § 18), то наступление преддиссоциации должно сказаться не только в расширении линий абсорбции, но и в уменьшении интенсивности эмиссии, т. е. в затухании флуоресценции преддиссоциирующей молекулы. Такое затухание флуоресценции наблюдается на самом деле и является одним из самых характерных признаков преддиссоциации. Мало того, нетрудно видеть, что этот признак является более чувствительным, нежели исчезновение тонкой структуры в абсорбции.²⁰ Действительно, для того чтобы можно было обнаружить расширение линий абсорбции, последнее должно, во всяком случае, превосходить ширину спектральных линий; но так как естественная ширина линий увеличивается в 100 раз вследствие доплеровского расширения, то эффект преддиссоциации должен превзойти это расширение для того, чтобы быть обнаруженным. Между тем затухание флуоресценции может быть обнаружено сразу и, следовательно, является соответственно более чувствительным признаком.

б. Наличие и спонтанный характер фотохимической диссоциации. Необходимо убедиться в том, что наблюдаемая диссоциация не зависит от возможных соударений, что и является доказательством ее спонтанного характера.

Бонгефер и Фаркас²¹ впервые применили эти критерии к преддиссоциации аммиака. Они показали, что при освещении аммиака лучами из области преддиссоциации: 1) никаким образом не удастся возбудить флуоресценцию NH_3 и 2) происходит диссоциация NH_3 , которая совершенно не зависит от давления и наблюдается вплоть до самых низких давлений. Таким образом данное выше объяснение преддиссоциации на примере аммиака получило совершенно убедительное экспериментальное доказательство.

Аналогичные наблюдения были позднее сделаны над парами серы^{22, 23, 24} и NO_2 ²⁵.

18. Условия возможности преддиссоциации. Единственное условие преддиссоциации, о котором у нас до сих пор шла речь, состояло в совпадении дискретного уровня одной системы со сплошной областью другой системы уровней. В действительности такое совпадение у молекул осуществляется очень часто, так что, если бы это условие было не только необходимым, но и достаточным, — преддиссоциация наблюдалась бы гораздо чаще, нежели это есть на самом деле. Если этого нет, прежде всего, потому, что, — как уже указывалось раньше, — для осуществления преддиссоциации должны удовлетворяться некоторые специальные условия.

Эти условия сводятся как к ограничению возможности электронных переходов, так и к некоторым специальным ограничениям, относящимся к состоянию колебания ядер. Ограничения возможности электронных переходов формулируются в виде некоторых правил отбора, найденных Кронигом¹⁹; условия, налагаемые на состояние колебаний ядер, даются принципом Франка — Кондона, видоизмененным для данного случая. Ниже мы даем правила Кронига без особых комментариев. Видоизмененный для случая преддиссоциации принцип Франка — Кондона излагается в следующем параграфе. Правила Кронига гласят: 1) Оба уровня одинаковой энергии должны обладать одинаковым полным импульсом вращения J (т. е. при переходе должно выполняться условие $\Delta J = 0$). 2) Они должны принадлежать таким электронным состояниям, у которых моменты вращения электронов относительно линии, соединяющей ядра (величины Δ), отличаются не больше, чем на единицу ($\Delta\Delta = 0$ или ± 1). 3) Они должны принадлежать электронным состояниям одинаковой мультиплетности ($\Delta S = 0$). 4) Они должны обладать одинаковой симметрией для отражения в начале координат. 5) У молекул, состоящих из двух одинаковых ядер, они должны также обладать одинаковой симметрией в отношении ядер.

19. Принцип Франка—Кондона при преддиссоциации. Квантово-механическая трактовка процессов спонтанной диссоциации аналогична приведенной в § 7 трактовке вероятности переходов с излучением. Вероятность спонтанного перехода без излучения по приведенной на стр. 353 формуле Венцеля зависит от интеграла от произведения собственных функций состояний, между которыми происходит переход, и фактора W — „функции возмущения“, характеризующей взаимную связь движений в молекуле:

$$v_{ak} \sim \int \psi_a^* W \psi_k dr.$$

Этот интеграл имеет заметную величину лишь в тех случаях, когда ψ_a и ψ_k при одинаковых значениях r имеют максимум. В этом проще всего можно убедиться, рассматривая рис. 21, где одновременно с потенциальными кривыми дискретного и диссоциированного состояний нанесены кривые хода собственных функций того и другого состояния для некоторого уровня энергии; сплошные кривые относятся к дискретному состоянию, пунктирные — к континууму. Мы видим, что вероятность спонтанной диссоциации будет наибольшей в случае, представленном на рис. 22, т. е. тогда, когда обе кривые пересекаются на высоте рассматриваемого уровня или несколько ниже его. Другими словами, переходы без излучения будут происходить чаще всего тогда, когда они могут совершаться без изменения расстояния и кинетической энергии ядер молекулы. Но это и есть принцип Франка—Кондона для интересующего нас случая.

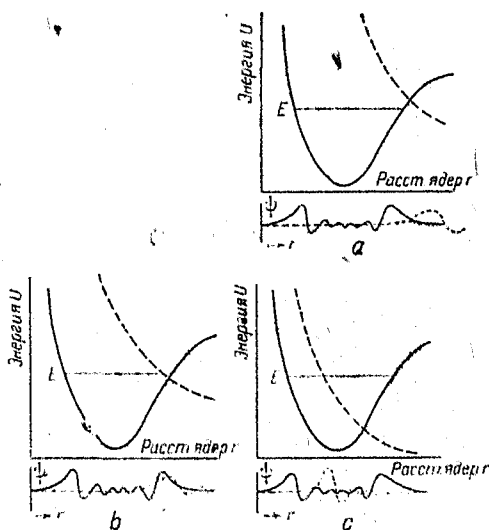


Рис. 21. Принцип Франка при преддиссоциации.

20. Рассмотрение различных случаев преддиссоциации при помощи принципа Франка—Кондона. Принцип Франка—Кондона позволяет разобраться в различных случаях преддиссоциации. Применение этого принципа к истолкованию явления преддиссоциации было сделано Франком и Шпонер²⁶ и, впоследствии, особенно Герцбергом^{27, 28}.

На рис. 22 приведены различные случаи, при которых возможна преддиссоциация. Во всех этих случаях n есть потенциальная кривая нормального состояния, α и α' — кривые различных возбужденных состояний. По принципу Франка, пере-

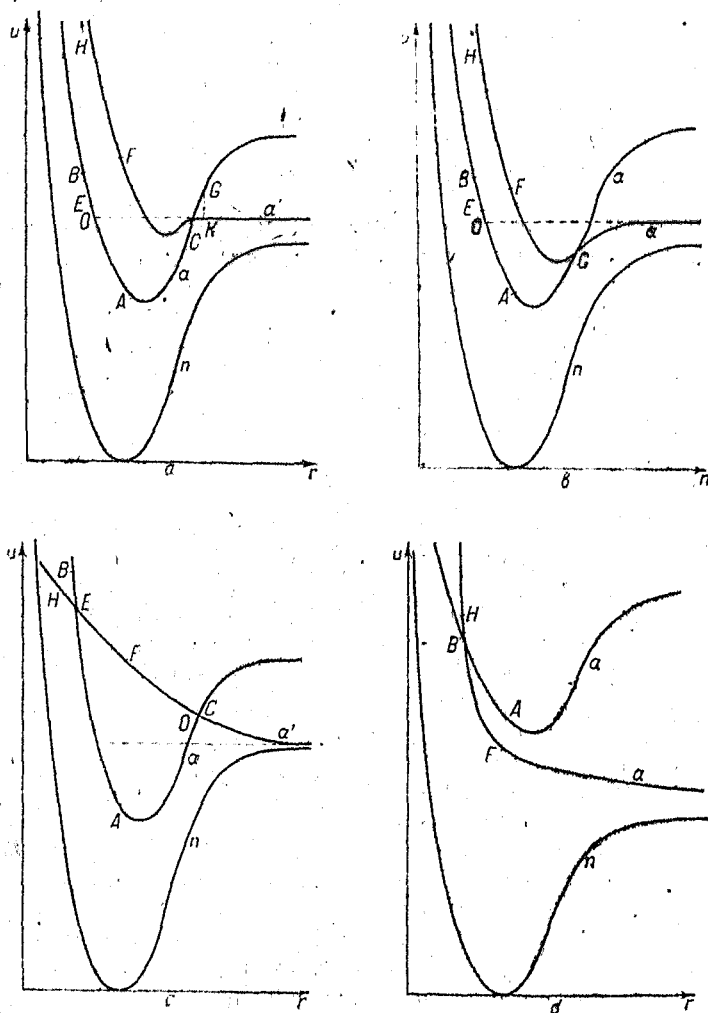


Рис. 22. Различные случаи преддиссоциации.

ходы от нормального состояния с $v'' = 0$ ведут в область $A-B$ кривой α и в область $F-H$ кривой α' . Так как уже F лежит выше асимптоты кривой α' , то последние переходы дают сплошную область абсорбции, расположенную где-нибудь далеко в ультрафиолетовой части. Что же касается переходов на кривую α , то им отвечают полосы совершенно нормального вида,

до тех пор пока верхний колебательный уровень лежит ниже D . Начиная с этого уровня и выше его, вид спектра резко меняется. В самом деле, пусть, например, при возбуждении молекула попадает на уровень E . Колебания ядер молекулы, находящейся в этом состоянии, могут быть наглядно представлены движением тяжелого шарика, положенного в седловину в форме потенциальной кривой α . Шарик, поднятый на уровень E и предоставленный самому себе, будет двигаться со всей возрастающей скоростью и, пройдя низшую точку потенциальной кривой с максимальной кинетической энергией, вновь поднимается до точки E' , лежащей на уровне E . При обратном движении в точке C шарику предоставляются две возможности: или катиться вниз по прежней кривой, или перейти на кривую α' без изменения своего положения и кинетической энергии, т. е. в согласии с принципом Франка—Кондона. Если осуществится последняя возможность, то шарик, катясь по α' , поднимется выше уровня асимптоты кривой α' и потому при обратном движении выскочит за пределы α' , — другими словами: молекула испытает диссоциацию, причем ее составные части разлетятся с некоторой кинетической энергией. Так как в течение среднего времени жизни молекулы, находящейся в состоянии преддиссоциации (10^{-18} сек), она все же успевает совершить, примерно, 100 колебаний, то понятно, что молекула имеет в своем распоряжении достаточное количество случаев, когда описанный переход с одной кривой на другую может осуществиться.*

Обратим теперь внимание на следующее существенное обстоятельство. Если молекула при возбуждении попадает на уровень D , то, при преддиссоциации, продукты распада молекулы обладают нулевой кинетической энергией. Чем выше лежит верхний уровень над D , тем больше кинетическая энергия, с которой разлетаются части молекулы. Но одновременно, чем выше расположен уровень над D , тем большей скоростью обладают колеблющиеся ядра при прохождении точки пересечения потенциальных кривых, и потому — тем больше шансов, что молекула „проскочит“ эту опасную точку и останется на прежней кривой. Отсюда — естественное объяснение уже упомянутого явления, состоящего в том, что на некотором расстоянии от границы преддиссоциации полосы вновь приобретают тонкую структуру. Следует также отметить, что в рассматриваемых случаях граница преддиссоциации должна быть совершенно резкой, так как ниже D преддиссоциация невозможна из энергетических соображений.

Случай (рис. 22, a) существенно отличается от рассмотренных. Здесь кривая α' есть кривая чистого отталкивания, не

* Точнее говоря, — самое это среднее время жизни или, еще лучше, его обратная величина есть мера вероятности перехода с одной кривой на другую.

имеющая минимума. Поэтому переход на эту кривую всегда влечет за собой распад молекулы: шарик, положенный в любом месте кривой, скатывается вниз и приобретает кинетическую энергию. Принцип Франка—Кондона требует однако, чтобы переход с кривой α на кривую α' происходил только в точке C и несколько выше ее. В этих точках распад сопровождается уже разлетанием продуктов со значительной кинетической энергией, так как точка C расположена всегда выше асимптоты кривой α' .

Квантово-механическая трактовка этого случая приводит к выводу, что известная вероятность распада существует и ниже точки C . В самом деле, ясно, что молекула, возбужденная до какого-нибудь уровня D , имеет известную вероятность „просочиться“ под потенциальным барьером C , т. е. перейти на кривую α' и, следовательно, испытать распад.

Далее, из тех же квантово-механических соображений следует, что вероятность этого „просачивания“ будет тем больше, чем ближе к вершине C лежит уровень энергии D . * Из этого следует, что размывание тонкой структуры полос здесь должно начинаться ранее границы преддиссоциации C и должно постепенно усиливаться, так что тонкая структура исчезает не сразу ²⁹. Такое постепенное размывание действительно наблюдается в случае первого места преддиссоциации NO_2 . Есть основание предполагать аналогичный характер пересечения потенциальных кривых также и в случае S_2 ³⁰. **

21. Диссоциация путем вращения. В некоторых полосатых спектрах испускания (гидриды AlH , CaH , HgH) наблюдается своеобразное явление: при прослеживании тонкой структуры такой полосы оказывается, что, начиная с некоторого значения ротационного квантового числа, полоса неожиданно обрывается. Иногда этому обрыванию предшествует размывание линий ротационной структуры. Явление это первоначально приписывалось исключительно диссоциации вследствие вращения. Увеличение ротационного квантового числа означает увеличение скорости вращения, и можно было думать, что при некоторой предельной скорости вращения молекула должна разорваться на части под действием центробежной силы. Более детальный анализ показал, однако, что в большинстве случаев это обрывание полос

* Подобные переходы противоречат принципу Франка—Кондона в его классической формулировке. Однако расширенная квантово-механическая трактовка этого принципа допускает конечную вероятность и для таких переходов. В самом деле, фундаментальные функции ψ_v' и ψ_v'' обнаруживают, хотя и очень незначительные, максимумы и минимумы и за пределами классических мест поворотов колеблющихся ядер. Поэтому интеграл $\int \psi_v' \cdot \psi_v''^* dr$ может иметь конечную величину и для переходов, исключаемых жестким принципом Франка—Кондона.

** В самое последнее время высказаны сомнения по поводу правильности этого толкования, см. Herzberg, Ann. d. phys.

имеет тот же механизм, что рассмотренное явление преддиссоциации (ср. затухание флуоресценции в области преддиссоциации). Однако существуют случаи, когда мы действительно имеем дело с диссоциацией вследствие вращения: таков с полной определенностью случай HgH . Так как обрыв полосы вследствие преддиссоциации ничего нового по сравнению с изложенным не дает, то мы и ограничимся одним упоминанием о его возможности. На диссоциации же под действием вращения мы несколько остановимся.

Рассмотрим, какое влияние оказывает вращение на вид потенциальной кривой. Условие равновесия для вращающейся молекулы будет:

центробежная сила = силе притяжения

или

$$\frac{\mu\omega^2}{r^3} = \frac{p^2}{\mu r^3} = U'(r),$$

где p — импульс и μ — приведенная масса молекулы. Если кроме вращения молекула совершает еще и колебания, то условие равновесия соответственно изменяется:

$$\frac{p^2}{\mu r^3} = U'(r) + \text{восстанавл. сила.}$$

Легко видеть однако, что написанное, равенство может быть представлено в следующем виде:

$$\text{восстанавл. сила} = \frac{p^2}{\mu r^3} - U'(r).$$

Из этого следует, что выражение $\frac{p^2}{2\mu r^2} - U(r)$ для вращающейся молекулы

играет роль потенциала; минимум этой функции отвечает устойчивому равновесию, а производная по r дает силу. Если построить графическое изображение для этой функции при различных p , то получится семейство кривых, представленное на рис. 23. Все эти кривые в области больших r стремятся к одной общей асимптоте. Но при переходе к малым значениям r , в отличие от потенциальных кривых не вращающейся молекулы, мы сначала встречаем максимум, а затем уже — минимум, отвечающий устойчивому состоянию. При увеличении p вид кривых изменяется, как это можно проследить по рис. 24. Наконец, при некотором значении ротационного квантового числа, максимум и минимум сливаются в одну точку перегиба L . Следующая кривая уже не будет иметь ни максимума, ни минимума, т. е. будет кривой отталкивания. Молекула, пере-

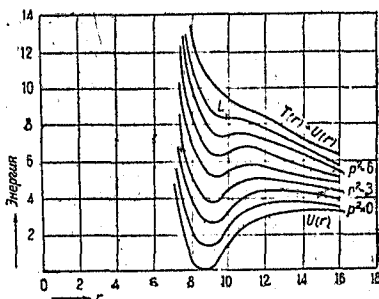


Рис. 23. Потенциальные кривые вращающейся молекулы.

шедшая на эту кривую, неизбежно должна распасться: она диссоциирует вследствие одного только увеличения скорости вращения.

Легко видеть, что, в отличие от потенциальных кривых не вращающейся молекулы, здесь ордината каждой точки кривой равна сумме потенциальной энергии $U(r)$ и кинетической энергии $T(r)$. При диссоциации этот запас энергии $U(r) + T(r)$ расходуется на самое разрывание молекулы (энергия D), а остаток превращается в кинетическую энергию продуктов распада. По закону сохранения энергии:

$$U(r) + T(r) = D + K,$$

и так как $U(r) + T(r)$, вообще говоря, значительно больше D , то K при этом способе диссоциации всегда имеет заметную величину. Поэтому делать заключения об энергии диссоциации по непосредственно доступной определению величине $U(r) + T(r)$ затруднительно.

Вычисления, сделанные Ольденбергом²¹ для случая HgH , показали, что обрывание полос в этом случае вполне удовлетворительно объясняется изложенными соображениями. Экспериментально обнаружено, что полоса обрывается при $J = 31$. По Ольденбергу кривая с точкой перегиба получается лишь для немного больших значений J . Согласие можно считать удовлетворительным, так как последние кривые уже обладают весьма нерезко выраженными максимумами и минимумами, и потому для высоких колебательных уровней диссоциация может наступить ниже предельной кривой.

Весьма интересно, что перед обрывом полосы наблюдается расширение линий. Это расширение представляет собою квантово-механический эффект, аналогичный постепенному наступлению преддиссоциации. Выберем какой-нибудь колебательный уровень и проследим за его положением на кривых, отвечающих последовательно увеличивающимся величинам скорости вращения. Мы увидим, что с возрастанием I будет подниматься и наш уровень J , наконец, поднимется выше общей асимптоты всех кривых. Тогда диссоциация делается энергетически возможной, однако по классической теории она еще была бы невозможна, так как уровень v лежит ниже потенциального барьера. По квантовой же механике имеется определенная вероятность прохождения под потенциальным барьером („туннельный переход“), т. е. — определенная вероятность диссоциации молекулы. Вследствие этого, как только уровень энергии поднимается выше асимптоты, становятся возможными процессы диссоциации молекулы, — время жизни ее сокращается, и уровни размываются.

22. Магнитное тушение флуоресценции. Во всех рассмотренных случаях переход из устойчивого состояния в не-

устойчивое происходил спонтанно. Совсем недавно было обнаружено, что иногда такой переход может быть и вынужденным. Это значит, что, если молекула обладает двумя состояниями равной энергии, из которых одно является устойчивым, а другое неустойчивым, и если спонтанные переходы между этими состояниями запрещаются каким-либо правилом отбора, то это правило может быть нарушено, если молекула будет поставлена в какие-либо особые условия, — например, помещена в магнитное поле. Рассмотрим эти явления вынужденной преддиссоциации, чрезвычайно важные для понимания химических явлений.

Штейбинг³³⁻³⁴ уже давно открыл, что флуоресценция паров йода, возбуждаемых зеленой ртутной линией, может быть потушена достаточно интенсивным магнитным полем. Эффект этот оставался совершенно загадочным до тех пор, пока Тернер³⁵ не обратил внимание на то, что это магнитное тушение может быть истолковано как преддиссоциация, которая в обычных условиях не происходит, так как переход с устойчивой потенциальной кривой на неустойчивую запрещается одним из правил Кронига (см. стр. 354), — напр. правилом, требующим постоянства момента количества движения $\Delta J = 0$, между тем как появление магнитного поля может вести к снятию этого запрета. Тернер детально исследовал это явление и показал, что оно весьма сильно зависит от частоты возбуждающего света. Так, при $\nu = 17\,800\text{ см}^{-1}$ эффект совсем не наблюдается, между тем как уже при $18\,500\text{ см}^{-1}$ он достигает максимальной величины и затем довольно медленно уменьшается при дальнейшем увеличении возбуждающей частоты. Если проследить, исходя из этих данных, условия возникновения магнитного тушения флуоресценции, то оказывается, что оно внезапно наступает при достижении молекулой определенного колебательного уровня возбужденного состояния ($\nu' = 17$ или 18), а затем уменьшается при возбуждении до более высоких колебательных уровней. Но именно такой характер имеет при преддиссоциации вероятность перехода между различными состояниями, как это указано в § 21.

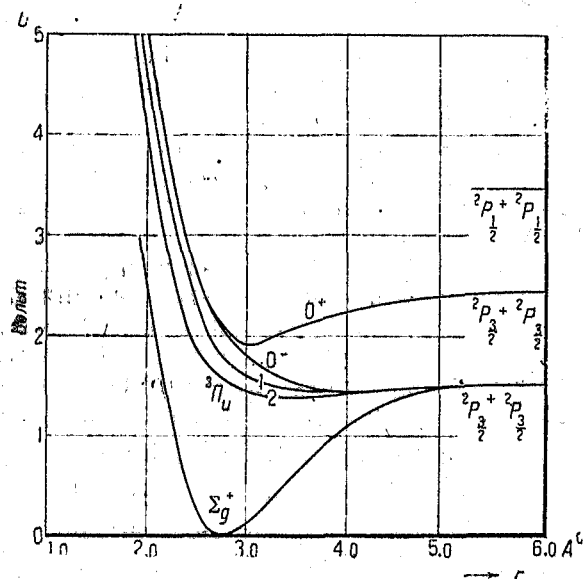


Рис. 24. Потенциальные кривые молекулы йода.

Рис. 24. Потенциальные кривые молекулы йода. с устойчивой потенциальной кривой на неустойчивую запрещается одним из правил Кронига (см. стр. 354), — напр. правилом, требующим постоянства момента количества движения $\Delta J = 0$, между тем как появление магнитного поля может вести к снятию этого запрета. Тернер детально исследовал это явление и показал, что оно весьма сильно зависит от частоты возбуждающего света. Так, при $\nu = 17\,800\text{ см}^{-1}$ эффект совсем не наблюдается, между тем как уже при $18\,500\text{ см}^{-1}$ он достигает максимальной величины и затем довольно медленно уменьшается при дальнейшем увеличении возбуждающей частоты. Если проследить, исходя из этих данных, условия возникновения магнитного тушения флуоресценции, то оказывается, что оно внезапно наступает при достижении молекулой определенного колебательного уровня возбужденного состояния ($\nu' = 17$ или 18), а затем уменьшается при возбуждении до более высоких колебательных уровней. Но именно такой характер имеет при преддиссоциации вероятность перехода между различными состояниями, как это указано в § 21.

Для того чтобы установить возможность подобной вынужденной предиссоциации, необходимо, прежде всего, разобраться в энергетических состояниях молекулы. Такой анализ для молекулы J_2 был произведен ван-Флекком³⁶, который основывался на ряде предварительных работ, главным образом Мелликена. На рис. 24 приведены потенциальные кривые различных возможных энергетических состояний молекулы J_2 . Видно, что кривые, обозначенные 0^+ и 0^- , из которых первая отвечает устойчивому состоянию $^3P_0^+$, а вторая — неустойчивому $^3P_0^-$, начиная с некоторого значения r , весьма близко подходят друг к другу. При обычных условиях, однако, переход с устойчивой кривой на неустойчивую запрещается правилами отбора.* Появление магнитного поля создает такие возмущения, при которых становится возможным динамическое взаимодействие между этими состояниями и, следовательно, переход из одного в другое.

23. Индуцированная предиссоциация. Еще интереснее с химической точки зрения те случаи, когда предиссоциация индуцируется взаимодействиями между молекулами. Тернер³⁷ обнаружил, что в присутствии атомов аргона молекулы J_2 спонтанно диссоциируют при освещении, как частотами из области сплошного поглощения, так и частотами из области дискретного спектра абсорбции ($\lambda > 5100 \text{ \AA}$). Поглощая свет в области, близкой к месту слияния кантов ($\lambda = 5100 \text{ \AA}$) молекула J_2 переходит в возбужденное состояние, обладая избытком энергии, значительно превосходящим работу диссоциации этой молекулы. Однако, если $\lambda > 5100 \text{ \AA}$, то в обычных условиях эта энергия сохраняется в виде энергии электронного возбуждения и по истечении времени τ вновь излучается в виде света флуоресценции. Опыты Тернера показывают однако, что в возбужденных молекулах J_2 в присутствии аргона происходит такое перераспределение энергии по степеням свободы, которое завершается диссоциацией. Так как однако энергия возбуждения атомов аргона лежит много выше уровня возбуждения молекулы J_2 при поглощении $\lambda_2 = 5100$, то трудно допустить, чтобы такое перераспределение могло быть простым результатом ударов второго рода. Гораздо вероятнее, что атомы аргона своим присутствием, быть может, влиянием своего электрического поля, каким-то образом помогают возникновению спонтанной диссоциации, т. е. переходу с устойчивой кривой (ср. рис. 24) на неустойчивую. Действительно, исследуя спектр флуоресценции паров J_2 в присутствии Ar, Тернер показал, что в этих условиях, начиная с известного места, происходит обрыв полос, т. е. молекула, возбужденная до

* Доказательство и детальный анализ условий см. в цитированной работе ван-Флекка. Там же показано, что возмущения, создаваемые вращением молекулы, также не могут повести к нарушению правил отбора.

некоторого уровня, на этом и более высоких уровнях испытывает спонтанную диссоциацию. Такая картина, как мы неоднократно видели, характерна именно для явления преддиссоциации. Таким образом под влиянием атомов аргона происходит нарушение правил отбора и, следовательно, вынужденная или индуцированная преддиссоциация.

Аналогичное явление было обнаружено Лумисом и Фуллером³⁸, а также Кондратьевым и Полаком³⁹. Именно оказалось, что прибавление кислорода к парам иода или брома очень сильно увеличивает абсорбцию этих паров, — эффект настолько значителен, что при известных условиях можно просто на-глаз заметить изменение цвета паров иода. Характерно при этом, что усиление абсорбции наблюдается лишь начиная с некоторой определенной полосы. Так, для иода оно начинается при $\nu > 12$ (ν — квантовое число колебаний в возбужденном состоянии), и кривая интенсивности эффекта совершенно аналогична соответствующей кривой Тернера для магнитного тушения флуоресценции. Отсюда естественно предположить, что увеличение абсорбции есть результат сильного расширения линий абсорбции вследствие преддиссоциации, индуцированной присутствием молекул O_2 . Кондратьев и Полак (l. c.) показали также, что в присутствии O_2 уже имеющаяся преддиссоциация NO_2 испытывает значительное усиление.

24. Химические применения. Явления преддиссоциации, рассмотренные в последних параграфах, без сомнения играют большую роль в различных химических процессах. Мы рассмотрим сейчас те химические выводы, которые можно сделать из изложенных фактов и теорий, причем, как и в случае граничных континуумов, ограничимся применением к фотохимии и к определению работ диссоциации.

Элементарные фотохимические процессы сводятся или к первичному электронному возбуждению молекулы, испытывающей распад при последующем соударении или к спонтанной фотохимической диссоциации⁴⁰. В случае обычных полосатых спектров с граничным континуумом при освещении молекулы из области дискретной абсорбции могут наблюдаться лишь процессы первого типа, при освещении же $\lambda\lambda$ из континуума — процессы второго типа.

Фотохимическим критерием того или другого типа процессов может служить применимость фотохимического закона эквивалентности. Для процессов первого типа квантовый выход меньше единицы и зависит от давления; для процессов второго типа — он равен или больше единицы (в случае цепных реакций) и от давления не зависит.

Спектры преддиссоциации имеют как бы промежуточный характер. Здесь полосатая структура сохраняется, но самые полосы лишены ротационной структуры. Мы знаем, что физи-

ческая причина явления преддиссоциации есть спонтанная диссоциация. Мы видели также, что Бонгефером и Фаркасом и на самом деле была обнаружена спонтанная фотохимическая диссоциация в случае NH_3 . Как сказано выше, здесь лучи Cd-искры (λ 2339, 2321, 2313, 2307, 2288, 2265 и 2198) не вызывают вовсе фотохимической реакции, лучи Zn-искры (λ 2025, 2062, 2100, 2139) вызывают фотохимическую диссоциацию. То, что продуктами этой диссоциации являются атомы водорода, было обнаружено Фаркасом, Габером и Гартеком ⁴¹ весьма остроумным способом.

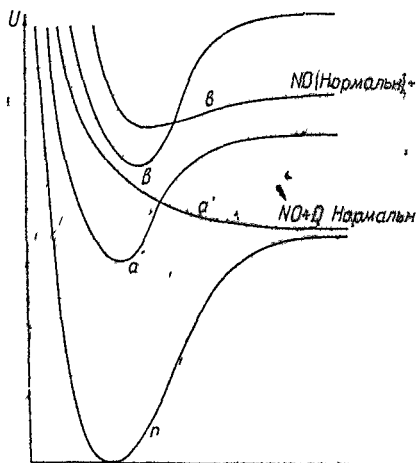


Рис. 25. Потенциальные кривые NO_2 .

Если взять смесь аммиака с $\text{H}_2 + \text{O}_2$, нагреть немного ниже температуры взрыва $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и осветить лучами области преддиссоциации NH_3 , то немедленно получается взрыв. Возникающие при диссоциации атомы водорода дают начало цепной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$, так что гремучая смесь в данном случае является чувствительным реактивом на атомы водорода.

Очень детально исследована с фотохимической точки зрения преддиссоциации NO_2 ⁴². Здесь, как мы знаем, наблюдаются два места преддиссоциации: у $\lambda = 3800$ с предварительным постепенным размытием линий и у $\lambda = 2450$. В первом случае диссоциация ведет к NO и нормальному атому

O, причем затрачивается энергия на 4—6 кэ-кал большая необходимой для отделения от NO_2 первого атома кислорода *. Во втором — получаются NO и атом кислорода в состоянии 'D'. Потенциальные кривые NO_2 с указанием продуктов диссоциации приведены на рис. 25.

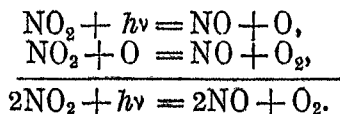
Фотохимические данные, относящиеся к NO_2 , собраны в следующей таблице:

Для лучей 5790—4358	реакция отсутствует	квантовый выход
" " 4050	слабая реакция	$\gamma = 0$
" " 3650	интенсивная реакция	$\gamma = 0,74$
" " 3131—2967	" "	$\gamma = 2,10$
		$\gamma = 2,07$

Таким образом при $\lambda >$ начала преддиссоциации реакция не наблюдается вовсе. В промежуточной области, где уже стано-

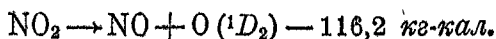
* По Мекке („Z. Physikal. Ch.“) для отделения от NO_2 первого атома кислорода требуется 71 кэ-кал, для отделения второго — уже 160 кэ-кал. В соответствии с этим структурная формула NO_2 должна быть такова $\text{O} = \text{N} - \text{O}$.

вится заметным размывание линий, реакция наблюдается с неполным выходом. Здесь однако флуоресценция имеет вполне заметную интенсивность; следовательно, только часть возбужденных молекул возвращается в нормальное состояние с излучением, а остальные испытывают диссоциацию вероятно путем последующего соударения с невозбужденной молекулой NO_2 . В области преддиссоциации флуоресценция тухнет совершенно, а фотохимическая реакция идет с полным квантовым выходом 2. В соответствии с этой величиной γ -реакция имеет следующий механизм:

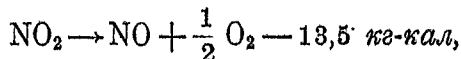


Определение работы отщепления атома O от NO_2 по первому месту диссоциации может дать заведомо лишь верхний предел искомой величины. Это совершенно ясно из рассмотрения потенциальных кривых рис. 26 и сказанного в § 21: исчезновение ротационной структуры полос происходит при энергиях, лежащих выше асимптоты нижней потенциальной кривой, и избыточная затраченная энергия превращается в кинетическую энергию продуктов распада.

Второе место преддиссоциации NO_2 характеризуется внезапным исчезновением структуры полос. Место преддиссоциации поэтому может быть найдено очень точно, и оно расположено у $\lambda = 2459 \text{ \AA}$. Этой длине волны отвечает квант 116,2 ккал, примерно на 45 ккал больший энергии отщепления атома O от NO_2 , вычисленной теоретически из теплоты сгорания NO в NO_2 . А так как уровень $\text{O}(^1D_2)$ лежит как раз на 45,4 ккал выше нормального, то можно считать достоверной схему:



Отсюда спектроскопическое значение для энергий отщепления первого атома O от NO_2 : $116,2 - 45,4 = 70,8 \text{ ккал}$. Пользуясь этим значением и термохимическим уравнением



получаем для энергии диссоциации молекулы O_2 следующую величину:

$$2(70,8 - 13,5) = 114,6 \text{ ккал.}$$

Из более сложных молекул с фотохимической точки зрения изучена преддиссоциация у бензальдегида, ацетальдегида, формальдегида. На результатах мы здесь однако останавливаться не будем, так как ничего принципиально нового они не дают.

В заключение следует еще раз отметить, что преддиссоциация дает полную возможность спектроскопически точно определять энергии диссоциации, однако лишь при условии, что граница преддиссоциации резка. В случае постепенного размывания линий, по изложенным выше причинам, мы можем оценить лишь верхний предел искомой энергии диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Morse, „Phys. Rev.“ 34, 57, 1928.
2. E. U. Condon, „Phys. Rev.“ 32, 858, 1928.
3. См руководства по квантовой механике, например, A. Sommerfeld, *Atombau, Ergänzungsband*, S. 45.
4. J. Franck, „Trans. Farad. Soc.“ 1925; „Z. Physikal. Ch.“ 120, 144, 1921.
5. V. Kondratjew u. A. Leipunsky, „Z. Physik“ 50, 366, 1928.
6. M. Born u. W. Heisenberg, „Z. Physik“ 28, 408, 1924.
7. H. J. van Leeuwen, „Z. Physik“ 66, 241, 1930.
8. G. Herzberg, „Ann. d. Phys.“ 85, 189, 1928.
9. G. Herzberg u. W. Heitler, „Z. Physik“ 53, 58, 1929.
10. H. Kuhn, „Naturwiss.“ 18, 382, 1930; „Z. Physik“ 76, 782, 1932.
11. F. London u. W. Eissenschitz, „Z. Physik“ 60, 491, 1930.
12. Lord Rayleigh, „Proc. Roy. Soc.“, London, A. 116, 702, 1927.
13. E. Koernicke, „Z. Physik“ 33, 219, 1925.
14. H. Kuhn u. K. Freudenberg, „Z. Physik“ 76, 88, 1932.
15. Winans a. Stueckelberg, „Proc. Nat. Acad. U. S. A.“ 14, 867, 1928.
16. Finkelburg u. Weizel, „Z. Physik“ 68, 577, 1931.
17. V. Henri, C. r. 177, 1037, 1928; „Structure des molécules“, pp. 82 — 103, Paris 1925. Наиболее обстоятельный обзор и полная литература: см. G. Herzberg, *Ergebn. d. Exakt. Naturwiss. Bd. X*, 1931.
18. Ср. особенно V. Henri, „Leipz. Vorträge 1931“, p. 180.
19. R. de L. Kronig, „Z. Physik“ 50, 347, 1928.
20. G. Herzberg, „Ergebn. d. Exakt. Naturwiss.“, Bd. X.
21. Bonhoeffer u. Farkas, „Z. Physikal. Ch.“ 134, 337, 1927.
22. Van Iddekinge, „Nature“ 125, 858, 1930.
23. Christy a. Naudé, „Phys. Rev.“ 37, 903, 1931.
24. Huber, „Phys. Rev.“ 37, 471, 1931.
25. Norrish, „J. Chem. Soc.“, London 1929, 158, 1611.
26. J. Franck u. H. Sponer, „Götting. Nachr.“, 1928, S. 241.
27. G. Herzberg, „Z. Physik“ 61, 604, 1930; „Z. physikal. Ch.“ B. 9, 43, 1930; 10, 189, 1930.
28. G. Herzberg u. G. Scheibe, „Z. Physikal. Ch.“ B. 7, 390, 1930.
29. L. A. Turner, „Z. Physik“ 68, 178, 1931.
30. G. Herzberg, „Ergebn. d. exakt. Naturwiss.“, X, S. 244.
31. O. Oldenberg, „Z. Physik“ 56, 563, 1929.
32. W. Steubing, „Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.“ 15, 1181, 1913; „Ann. d. Physik“ 58, 55, 1919; 64, 673, 1921.
33. R. W. Wood a. G. Ribaud, „Phil. Mag.“ 27, 1009, 1914.
34. O. Oldenberg, „Z. Physik“ 57, 186, 1929.
35. L. A. Turner, „Z. Physik“, 65, 464, 1930.
36. I. H. Van Vleck, „Phys. Rev.“ 40, 544, 1932.
37. L. A. Turner, „Phys. Rev.“ 41, 627, 1932.
38. Loomis a. Fuller, „Phys. Rev.“ 39, 180, 1932.
39. Kondratjew u. Polak, „Z. Physik“ 76, 386, 1932.
40. Ср., например, Э. В. Шпольский, „Успехи физ. наук“ 7, 483, 1927.
41. Farkas, Haber u. Harteck, „Z. Elektrochem.“
42. Norrish, „J. Chem. Soc.“, London 1929, 1158, 1161.

ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

Н. Н. Малов, Москва

І. Введение

Быстрое развитие радиотехники, применение сверхмощных установок в технике сильных токов, а также целый ряд исследовательских задач из различных областей физики настоятельно требовали создания аппарата, способного регистрировать очень кратковременные (миллионные доли секунды и меньше) электромагнитные процессы. Никакая механическая конструкция в силу своей инерции не способна удовлетворить подобному требованию, но решение этой задачи может быть осуществлено при помощи электронного пучка, получающегося в той или иной разрядной трубке, так как этот пучок, во-первых, не обладает практически никакой инерцией и, во-вторых, может быть управляем при помощи электрического или магнитного поля. В сравнительно короткое время трубка Брауна, впервые примененная для регистрации электромагнитных процессов еще в 1897 г., была значительно усовершенствована, и в настоящее время довольно широко распространились катодные осциллографы, прекрасно разработанные с конструктивной стороны¹ и позволяющие регистрировать процессы, имеющие длительность порядка 10^{-8} сек.

Электроны, вылетающие из катода осциллографа, имеют, вообще говоря, различно направленные скорости, взаимно отталкиваются друг от друга и рассеиваются, сталкиваясь с молекулами газа, находящегося в трубке. Вследствие этого сечение электротонного пучка постепенно расширяется по мере удаления от катода, и при падении электронов на флуоресцирующий экран, служащий для визуального наблюдения, или фотопластинку, они дают на нем след, представляющий собою более или менее размытое пятно.

Вследствие этого, во-первых, записываемая кривая оказывается очень размытой, во-вторых, яркость пятна сильно ослабляется, что влечет за собой уменьшение возможной скорости записи, т. е. ухудшает качество осциллографа.

При многочисленных попытках сконцентрировать электронный пучок для получения яркого пятна возможно малой пло-

щади выяснилось, что, при наличии подходящих условий, существует чрезвычайно далеко идущая аналогия между распространением пучка световых лучей в какой-либо оптической системе и ходом электронного пучка в электрическом или магнитном полях, которые могут быть выбраны таким образом, что будут собирать или рассеивать электронный пучок аналогично тому, как линзы собирают или рассеивают световые лучи. Далее, оказалось возможным настолько разработать методику управления электронным пучком, что удалось получить „электронные“ изображения источника электронов или предмета, стоящего на пути электронов („освещаемого“ электронами), причем увеличение изображения можно делать чрезвычайно большим. Таким образом удалось, в конце концов, сконструировать „электронный микроскоп“, уже теперь дающий „электронотрамы“ (Elektronenabbildungen), не уступающие по качеству обычным микрофотографиям, и имеющий, как мы увидим ниже, значительно большую разрешающую способность, чем обычный микроскоп.

Изменение направления светового луча в обычной оптической системе получается либо при отражении его, причем скорость распространения остается неизменной, либо при преломлении, когда скорость луча изменяется. „Электронное отражение“ может быть получено при помощи отрицательно заряженной пластины или надлежащим образом выбранного магнитного поля, причем в первом случае величина скорости электронов непрерывно изменяется. Преломление электронного луча получается при прохождении его через соответствующий конденсатор, либо через магнитное поле. Первый случай соответствует оптическому преломлению в среде с непрерывно меняющимся показателем преломления, второй, где скорость электронов не изменяет своей величины, не имеет аналогии в обычной оптике. Таким образом в электронной оптике резкой границы между отражением и преломлением провести нельзя. Впрочем, и в обычной оптике иногда это различие исчезает: например, отражение электромагнитного луча от слоя Хивисайда, в сущности говоря, является результатом многократного преломления его.

Аналогия между геометрической и электронной оптикой может быть продолжена и дальше. Параболическое зеркало соответствует венельтовскому цилиндру брауновской трубки, с успехом применяемому для создания параллельного пучка электронов. Явлению полного внутреннего отражения световых лучей, обуславливающему, в частности, распространение луча вдоль узкой стеклянной трубки, может быть противопоставлено явление ван-дер-Били (наблюдающееся при определенных соотношениях между давлением газа и скоростью электронов в разрядных трубках и заключающееся в самопроизвольной концентрации электронного пучка благодаря действию положительных ионов

газа, концентрирующихся по оси пучка, и образованию вокруг пучка оболочки из отрицательных зарядов), а также, повидимому, способность электронного пучка распространяться вдоль узкой металлической трубки, обнаруженная недавними опытами Брюхе². На рис. 1 и 2 изображены электронные пучки, создаваемые в левом стеклянном шаре и проникающие в правый

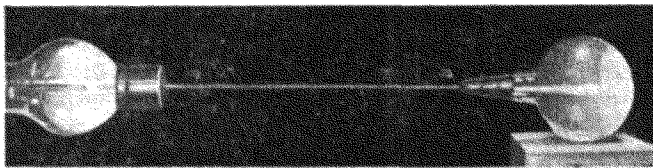


Рис. 1. Прохождение электронного пучка через прямую медную трубку ($l = 80$ см, $d = 2,5$ мм).

шар, стенки которого покрыты флуоресцирующим слоем, через медную трубку длиной 80 см, имеющую внутренний диаметр 2,5 мм. Шары наполнены водородом при давлении 10^{-2} — 10^{-1} мм ртут. Интересно отметить, что явление отражения электронов от заряженных слоев, созданных объемным зарядом внутри трубки, настолько резко выражено, что внешнее магнитное поле порядка нескольких гаусс не влияет заметным образом на прохождение электронов вдоль трубки.

Если принять во внимание, что можно легко изменять „преломляющую способность электромагнитных линий“, изменяя знак и величину электрического и магнитного поля, воздействующего на электронный пучок, и что скорость электронов, влияющая на показатель преломления, также удобно регулируема, то становится ясным, что применение „электронной оптики“ открывает перед научным исследованием чрезвычайно широкие перспективы, все значение которых едва ли может быть в настоящее время оценено с достаточной полнотой. Например, Брюхе³ допускает возможность создания „электронного телескопа“, который будет собирать пучок электронов, летящих с поверхности солнца (конечно, для этого придется подняться с телескопом за пределы слоя Хивисайда) и даст возможность изучить детали строения солнечных пятен.

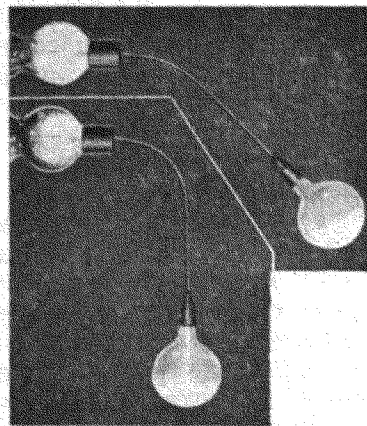


Рис. 2. Прохождение электронного пучка через изогнутую медную трубку.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНО-ОПТИЧЕСКОГО ПУЧКА

При попытках получить неискаженное изображение источника электронов или освещаемого электронами предмета с помощью электронных линз необходимо принять во внимание ряд возможных помех, отсутствующих в обычной оптике световых лучей.

Прежде всего необходимо принять меры к устранению влияния на электронный пучок посторонних электрических и магнитных полей, аналогичные тем мерам, которые принимаются при работе с обычным катодным осциллографом (устранение магнитного поля земли и питающих проводов, предохранение от образования на стенках трубки и фотопластинке или флуоресцирующем экране статических зарядов и т. д.). Далее, ускоряющее электроны поле, расположенное между катодом и анодом должно быть, по возможности, однородным и обладающим симметрией относительно оси трубки⁴. Поверхность излучающего катода целесообразно делать в виде плоскости, размеры которой несколько превышают размеры снимаемого электронным микроскопом объекта. Анод может быть осуществлен в виде трубки, охватывающей катод и снабженной диафрагмой. При этом поле вблизи катода оказывается почти однородным, но постепенно ослабевает по мере удаления от катода, благодаря чему силовые линии несколько искривляются, создавая незначительное рассеяние электронного пучка; это рассеяние происходит до попадания пучка в „линзу“ и, как показал Буш⁵, не искажает получаемого изображения, а лишь несколько изменяет масштаб изображения.

Следующей причиной, могущей вызвать искажения получаемого изображения, является постепенное расширение электронного пучка под действием сил электростатического отталкивания электронов, превышающих (поскольку скорость электронов меньше скорости света) силы взаимного притяжения линий тока, созданного электронами. Расчет показывает⁶, что даже при относительно низких ускоряющих электронах напряжениях рассеяние пучка не играет сколько-нибудь заметной роли, если плотность тока не слишком велика; опыты Кнолля и Русски⁷ показали, что при плотностях тока, потребных для получения достаточно ярких изображений, расширения пучка не наблюдается.

Наконец, последней возможной причиной искажений является частичное рассеяние электронного пучка при столкновениях электронов с молекулами газа, имеющимися в разрядной трубке. Подобные искажения будут проявляться только при относительно многочисленных соударениях электронов с молекулами газа. При уменьшении давления газа и увеличении скорости электронов длина пути свободного пробега электрона легко может быть сделана соизмеримой с длиной трубки, благодаря чему

рассеяние пучка делается незаметным* (при длине трубки около 1 м и ускоряющей разности потенциалов $V=100$ В давление в трубке, в случае воздуха, не должно превышать 5×10^{-4} мм ртутного столба, при $V=100$ В давление может быть увеличено до 5×10^{-1} мм).

ТАБЛИЦА 1
Обзор электроно-оптических систем

Способ получения изображения	Под электронооптической системы	Положение изображения	Увеличение	
Без электрического или магнитного поля	Диафрагма с малым отверстием	обратное	произвольное	
Электрическое поле	Магнитное поле	Длинная катушка	прямое	I
	поле пространственного заряда	Длинный столб (собственная ионизация)	прямое	I
		Короткий столб (собственная ионизация)	обратное	произвольное
		Короткий столб (ионизация посторонним источником)		
	электростатическое поле	Сферические электроды с сеткой	обратное	произвольное
		Плоские электроды с отверстием		
		Комбинация обеих предыдущих систем		
Магнитное поле	Короткая катушка	обратное	произвольное	
Комбинированный	Комбинация нескольких систем	произвольное	произвольное	

При соблюдении всех вышеуказанных условий никакого искажения прямолинейных путей электронов не возникнет, и электронный пучок, созданный в какой-либо точке трубки, будет распространяться вдоль трубки аналогично пучку световых лучей.

Перейдем теперь к рассмотрению электромагнитных систем, применяемых для получения изображений при помощи подобного электроно-оптического пучка.

3. ОБЗОР ЭЛЕКТРОНО-ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В табл. 1 сопоставлены различные методы получения электронограмм при помощи электромагнитных „оптических“ систем. На рис. 3 дано схематическое изображение этих же систем. Займемся изучением их свойств.

Простейшим методом получения электронограмм является метод диафрагмы с отверстием, размеры которого должны быть значительно меньше размеров изучаемого объекта (рис 3, а).

В этом случае, собственно говоря, электромагнитная оптическая система отсутствует. Увеличение полученного изображения

$$M = \frac{b}{a}, \quad (1)$$

где b и a — расстояния изображения и предмета от диафрагмы.

Если размеры отверстия диафрагмы слишком велики относительно размеров источника электронов, то на экране уже не получится изображения источника, но спроекти-

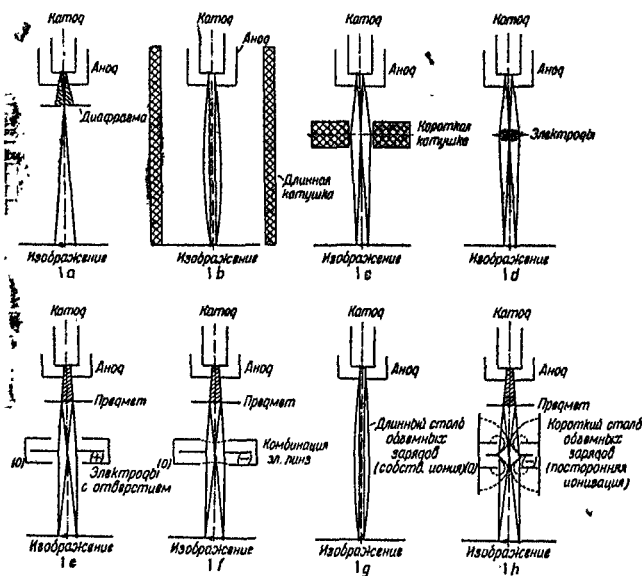


Рис. 3. Различные способы получения электронограмм.

руется отверстие диафрагмы. Получаемые этим методом снимки оказываются не вполне удовлетворительными, так как края изображений выходят не особенно резкими (см. рис. 6, а).

Другим давно известным простым способом получения изображений является концентрирование электронного пучка коаксиальным однородным магнитным полем, созданным катушкой, охватывающей разрядную трубку по всей длине пути электронного пучка⁹ (рис. 3, б). Так как увеличение изображения в этом случае равно единице, то этот метод не представляет большого интереса.

Изображенный на рис. 3, г метод самостоятельного концентрирования электронного пучка при помощи столба пространственного заряда, образующегося при подходящем давлении вдоль всей длины электронного пучка¹⁰ (эффект ван-дер-Билия), также не дает возможности получить увеличенное изображение; этот и предыдущий методы пригодны для изучения структуры

эмиттирующей поверхности, проектирующей на экране в натуральную величину, так как отклонение каждого электронного луча в поле пространственного заряда (или в магнитном поле) оказывается пропорциональным удалению этого луча от оси пучка.

Если создать столб пространственного заряда не по всей длине пути луча, а лишь на небольшом его отрезке, то, благодаря изменению направления отдельных электронных лучей лишь на этом небольшом участке пути, можно получить на экране увеличенное изображение излучающего или освещаемого электронами предмета, так как такой ограниченный пространственный заряд будет действовать как линза, фокусное расстояние которой можно изменять, варьируя скорость электронов и величину поля пространственного заряда. Получение короткого столба пространственного заряда возможно двумя методами ¹¹: в первом трубка перегораживается тремя электродами, имеющими отверстия, расположенные на оси трубки; среднему электроду сообщается вспомогательный отрицательный потенциал, а наружные заземляются или соединяются с анодом.

При подходящем разряджении между электродами наступает разряд, причем распределение его имеет вид, изображенный на рис. 3, б. В зависимости от величины вспомогательного потенциала преломление пучка электронов, летящего от катода, будет более или менее сильно, и на экране получится изображение какого-либо сечения электронного пучка. Во втором методе в разрядную трубку помещают две диафрагмы с отверстиями. Эти диафрагмы выделяют в трубке небольшой объем, в который при помощи специального вентиля выпускают воздух. По бокам полученной камеры в стенках разрядной трубки делаются два отверстия, соединенные с мощным разряжающим насосом. Таким образом удастся поддерживать во всем объеме трубки (кроме камеры) достаточно высокое разряджение, препятствующее образованию пространственного заряда, внутри же камеры давление увеличивается ¹² (благодаря дросселирующему действию отверстий диафрагм) и возникает пространственный заряд, вызывающий преломление электронных лучей.

Оба эти метода позволяют получить произвольное увеличение объекта. Экспериментальное исследование такой электронной линзы показало, что изображение получается искаженным; это, повидимому, объясняется трудностью получения необходимого распределения вспомогательного разряда и влиянием медленных электронов этого разряда на проходящий электронный пучок. Впрочем эксперименты такого рода пока еще очень немногочисленны, так что в настоящее время трудно сделать окончательное заключение о пригодности этого метода.

Значительно лучшие результаты получают при управлении электронным пучком при помощи электростатического поля. Основные методы изменения направления лучей электронного


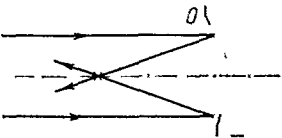


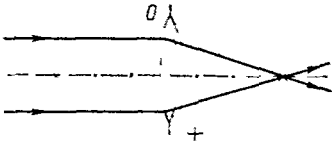
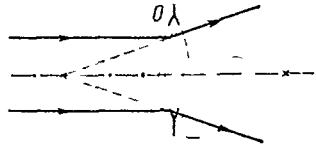
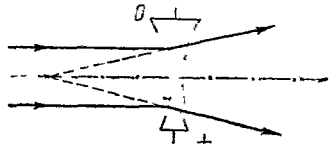
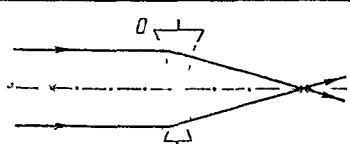
		Тип двойного электрического слоя		
		а) Плоскость		Плоское зеркало
		Эллипсоид б) Параболоид Шар		Вогнутое зеркало
Призма, преломляющая к основанию		в) Призма		Призма, преломляющая к вершине
Собирающая линза		г) Выпуклая линза		Рассеивающая линза
Рассеивающая линза		д) Вогнутая линза		Собирающая линза

Рис. 4. Электростатические системы электронной оптики.

пучка при помощи электрического поля изображены на рис. 4. Действие их понятно без дальнейших пояснений. Необходимо отметить возможность изменения преломляющей способности электронооптических систем путем регулировки напряжения между обкладками конденсаторов; при изменении же направления электрического поля собирающая система делается рассеивающей и наоборот.

При прохождении электронного пучка, имеющего скорость V вольт через бесконечно-тонкий двойной электрический слой, обладающий разностью потенциалов V_0 вольт показатель преломления слоя

$$n = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (2)$$

где α и β — углы падения и преломления¹³.

Так как V_0 может принимать всевозможные значения (от $-\infty$ до $+\infty$), то возможны следующие электронооптические явления (табл. 2), схематически изображенные на рис. 5.

При практическом осуществлении электростатических электронных линз в электродах приходится делать отверстия для пропускания электронного пучка (рис. 3, *d*). В целях уменьшения искажений поля отверстия затягиваются мелкоячеистой сеткой. При этом частичное оседание электронов на сетке и не вполне равномерное распределение поля около проволок сетки несколько искажает изображение.

Если электронную линзу выполнить в виде сферического конденсатора, в обкладках которого сделаны небольшие отверстия, затянутые сеткой, то, как показывает расчет⁴, фокусное расстояние такой линзы

$$f \approx r \frac{V}{V_0}, \quad (3)$$

где r — радиус линзы. Изображение объекта получается, конечно, обратное и может быть произвольно увеличено, а при изменении фокусного расстояния (изменением V_0) можно получать изображения различных сечений электронного пучка. Кнолль и Руска⁸ (рис. 3, *d*) поместили между анодом и линзой диафрагму с Т-образным отверстием, размеры которого превышали размеры катода и, изменяя V_0 от нуля до некоторого значения, получили снимки, представленные на рис. 6. Снимок 6, *a* получен при

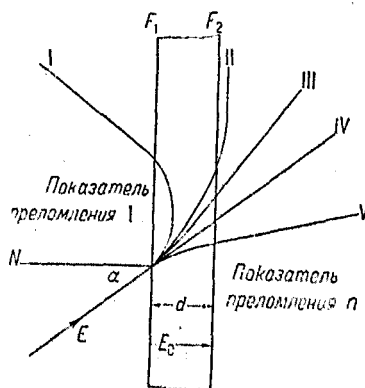


Рис. 5. Пути электронов в двойном электрическом слое.

$V_0 = 0$ и соответствует проекционному изображению диафрагмы. При увеличении V_0 начало сказываться действие линзы и получились изображения катода (снимок 6, б), а затем и диафрагмы (рис. 6, с), повернутые, как и следовало ожидать, на 180° (рис. 6 а, б и с см. вклейку). Благодаря указанным выше искажениям электронограммы получаются не особенно резкими.

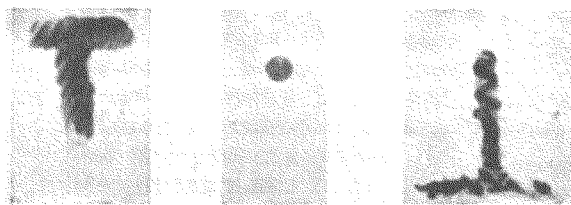
Брюхе и Иоганнсон³ применяли в качестве линзы конденсатор, состоящий из стержневого электрода, расположенного по оси электронного пучка и двух полусферических электродов, помещенных по обе стороны центрального электрода и электрически соединенных между собой. Меняя V_0 , они получили снимки, изображенные на рис. 7, на которых ясно видно преломление и фокусирование электронного пучка. Существенным недостатком этой линзы являются выпадение центральной части изображения и невозможность избавиться от сферической аберрации линзы, так как не удастся вполне строго соблюсти условие изменения направления луча, пропорционального его отклонению от оси.

ТАБЛИЦА 2

Преломляющая способность двойного электрического слоя

№ пути на рис. 5		V_0/V	Показатель преломления n	Оптическое действие поля
I	\uparrow $V_0 < 0$ \downarrow	$\infty > \left \frac{V_0}{V} \right > \cos^2 \alpha$	$n < \sin \alpha$ (или мнимо)	Полное внутреннее отражение
II		$\left \frac{V_0}{V} \right = \cos^2 \alpha$	$n = \sin \alpha$	Граница полного внутреннего отражения
III		$\cos^2 \alpha > \left \frac{V_0}{V} \right > 0$	$\sin \alpha < n < 1$	Преломленный луч удаляется от перпендикуляра, проведенного в точку падения луча
IV	$V_0 = 0$	$\frac{V_0}{V} = 0$	$n = 1$	Луч проходит без преломления
V	$V_0 > 0$	$0 < \frac{V_0}{V} < +\infty$	$1 < n < \infty$	Преломленный луч приближается к перпендикуляру

Для устранения искажений, вносимых сеткой, обеспечивающей сферическую форму эквипотенциальных поверхностей в шаровом конденсаторе, можно воспользоваться изображенной на рис. 3, е комбинацией плоских электродов, снабженных отверстиями для пропускания электронного пучка. Так как у поверхности электродов эквипотенциальные поверхности имеют



a

b

c

Рис. 6. Электронограммы катода и Т-диафрагмы, полученные при помощи сферической электростатической линзы.

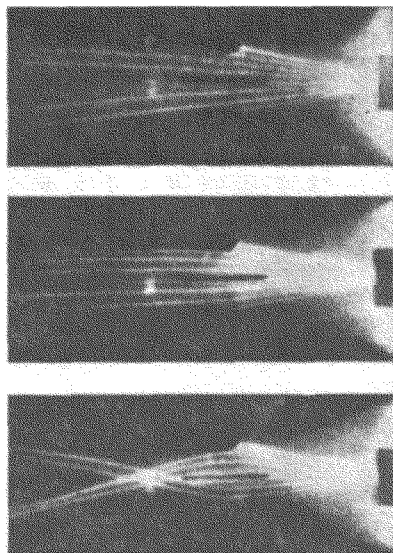


Рис. 7. Демонстрационная электростатическая линза Брюхе-Иогансона.

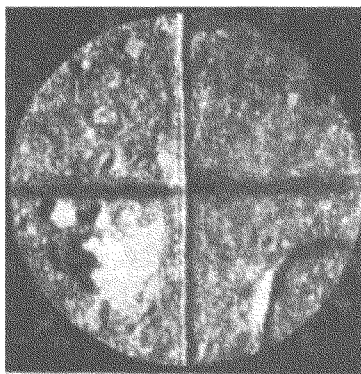
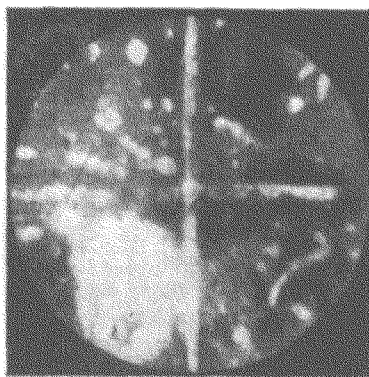


Рис. 9. Электронограмма (слева) и микрофотография (справа) поверхности оксидного катода (150-кратное увеличение).

почти сферическую форму ¹⁴ (рис. 8), то получается комбинация двух плосковыпуклых линз с фокусным расстоянием

$$f \approx 2r \frac{V}{V_0}, \quad (4)$$

где r — средний радиус эквипотенциальных поверхностей.

На рис. 9 приводится полученная таким образом электронограмма оксидного катода, полученная при относительно малом ускоряющем потенциале (650 В) Брюхе и Иоганнсоном ³. Для сравнения рядом изображена микрофотография того же объекта при одинаковом увеличении. Перекрещивающиеся прямые являются изображениями нацарапанной на поверхности катода сетки, служившей для определения увеличения.

Комбинируя оба вышеуказанных метода, мы получаем систему (рис. 3, f), в которой эквипотенциальные поверхности имеют более правильную сферическую форму благодаря чему устраняются искажения, поучаемые при работе с системой 3, e; в то же время оседание электронов на сетках меньше, чем в системе 3, d, так что резкость изображения увеличивается. На рис. 3, f вместо двояковыпуклой линзы изображена двояковогнутая, но с противоположно направленным электрическим полем.

Электронограмма, изображенная на рис. 9, достаточно ясно доказывает, что при помощи электростатических электронных линз можно получать превосходные снимки.

Последний метод, который нам осталось рассмотреть, — магнитная линза, — дает столь же хорошие результаты. В то время, как магнитное поле, коаксиальное электронному лучу и распространяемое по всей его длине, способствует концентрации электронного пучка, применение магнитного поля, ограниченного в небольшом пространстве, должно вызвать преломление электронных лучей на небольшом участке их пути, и может быть, при надлежащих условиях, использовано в качестве собирающей линзы (рис. 3, c). Впервые на это указал Буш ¹⁵, показавший, что достаточно короткая катушка ведет себя по отношению к электронному пучку так же, как обычная линза по отношению к световому, причем фокусное расстояние такой магнитной линзы определяется соотношением:

$$f = \frac{ab}{a+b} = \left(\frac{2v}{c/m} \right)^2 \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} H^2(z) dz}, \quad (5)$$

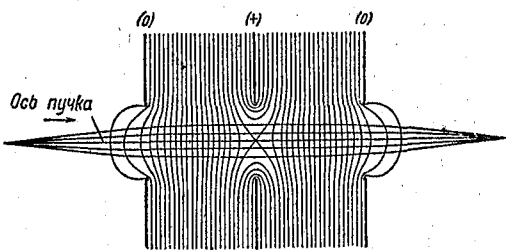


Рис. 8. Распределение электрического поля вблизи плоских электродов с отверстиями.

где v — скорость электронов, e/m — их удельный заряд, $H(z)$ — напряженность магнитного поля катушки в направлении ее оси; увеличение изображения определяется обычной оптической формулой:

$$M = \frac{L_{из}}{L_{пр}} = \frac{b}{a}, \quad (6)$$

где b и a — расстояния изображения и предмета от линзы.

Так как катушка имеет конечные размеры, то при желании получить очень большое увеличение может случиться, что расстояние a придется уменьшить настолько, что предмет окажется лежащим в области, где поле катушки имеет уже заметную величину. Тогда участок поля, лежащий за предметом, конечно, не будет принимать участия в преломлении электронных лучей, теоретическое соотношение (5) теряет силу, и расчет линзы для этого случая сильно усложняется.

Поэтому, в случае необходимости получить очень большое увеличение, нужно сконцентрировать поле катушки на возможно коротком отрезке; для этой цели катушка снабжается железным кожухом, вплотную примыкающим к стенкам разрядной трубки, благодаря чему поле сосредоточивается лишь в очень небольшом пространстве, лишенном железа. Теория Буша была подтверждена экспериментальной проверке Кноллем и Руска¹⁶, нашедшими вполне удовлетворительное совпадение теории с экспериментальными данными. Полученные снимки отличались большой резкостью и яркостью. Рис. 10 представляет электронограмму круглого отверстия диафрагмы, снятую при помощи магнитной линзы (13-кратное увеличение). Сравнение ее с соответственной электронограммой (рис. 6, б), полученной при помощи электростатической линзы со сферическими электродами, ясно показывает преимущества магнитной линзы. Изменяя ток в катушке и, следовательно, ее фокусное расстояние, Кнолль и Руска смогли получать изображения различных сечений электронного пучка и, в частности, различных диафрагм, поставленных друг за другом вдоль пучка, причем электронограммы получились весьма удовлетворительными.

Благодаря неодинаковой скорости отдельных электронов пучка возможны искажения изображения, аналогичные хроматической аберрации обычных оптических систем. Экспериментальным путем было установлено, что при достаточных ускоряющих потенциалах эти искажения не играют заметной роли. Колебания напряжения, питающего разрядную трубку, могут вызвать изменение резкости и интенсивности всего изображения в целом, так как оно несколько сместится из фокальной плоскости; это делается особенно заметным при больших плотностях тока, создаваемого электронным пучком. Постановка надежного фильтра в выпрямительной схеме, питающей разрядную трубку, позволяет избавиться от этих искажений.

Искажения, возникающие благодаря непропорциональному отклонению электронов, сравнительно далеко отстоящих от оси электронного пучка (сферическая аберрация), оказались лежащими за пределами точности наблюдений, так как сечение электронного пучка, вообще говоря, очень невелико, и электроны попадают в линзу очень близко к ее оси. По тем же причинам в электронограммах не наблюдается и других искажений, связанных с падением лучей на линзу под очень большими углами (астигматизм, кома и т. д.).

4. Электронный микроскоп

Поскольку возможность получения электронограмм при помощи тех или иных электромагнитных линз была экспериментально доказана, естественно возникла мысль объединить в одной разрядной трубке две или несколько оптических систем, которые позволили бы, не увеличивая чрезмерно длину трубки, получить сильно увеличенные изображения источника электронов или предмета, „освещаемого“ ими (электронный микроскоп).

Теоретически мыслимо объединение любых, рассмотренных выше, типов электронных линз. Практически до настоящего времени комбинированные электронные микроскопы, дающие большие увеличения (до 400-кратного), были сконструированы Кноллем и Руской⁴ и Кноллем, Гаутермансом и Шульце¹⁷, использовавшими комбинацию магнитных линз, выполненных в виде коротких катушек, снабженных железным кожухом.

Завершенная конструкция электронного микроскопа Кнолля, Гаутерманса и Шульце изображена на рис. 11; на рис. 12 приводится схема этого электронного микроскопа.

В стеклянную разрядную трубку на шлифу вводился накаливаемый эквипотенциальный катод, сделанный из массивной никелевой пластины, покрытой (на поверхности, обращенной к линзам) слоем эмиттирующего электроны вещества. На противоположной стороне катода помещалась нить накала. Для по-

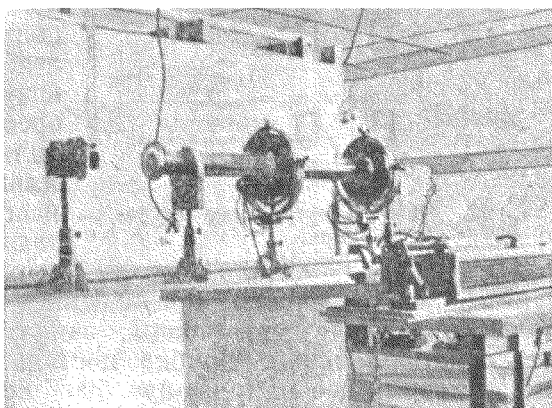


Рис. 11. Общий вид электронного микроскопа с магнитными линзами.

лучения по возможности параллельных эквипотенциальных поверхностей, катод снабжался охранным кольцом. Значительная толщина никелевой пластины уменьшала искажающее действие магнитного поля тока накала. Для определения получаемого увеличения на излучающей поверхности катода при помощи делительной машины была начерчена решетка. Анодная трубка охватывала катод и простиралась далеко по длине электронного пучка, предохраняя его от внешних электрических полей. Линзы были выполнены в виде катушек, расположенных снаружи трубки и подвешенных на карданных подвесах. При малых увеличениях работала только одна катушка (расположенная ближе к катоду). Для контроля за фокусировкой изображения, даваемого первой катушкой при больших увеличениях, вторая катушка снабжалась контрольной сеткой, служившей в то же время окулярным микрометром.

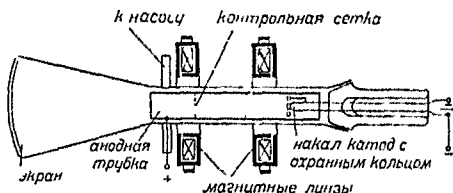


Рис. 12. Схема электронного микроскопа.

Влияние земного магнитного поля компенсировалось постоянным магнитом, расположенным вблизи трубки. При визуальных наблюдениях флуоресцирующий экран наносился прямо на стенку трубки, имевшую, как обычно, слегка изогнутую форму, обеспечивающую большую прочность трубки. При фотографиро-

вании электронограмм, производившемся фотоаппаратом, расположенным вне микроскопа, задняя стенка трубки делалась плоскопараллельной. Трубка постоянно находилась под откачкой. Ускоряющее напряжение было незначительно (до 2 kV), ток через трубку составлял (в зависимости от рода изучаемого объекта и увеличения) от 10^{-3} до 10^{-6} А, экспозиция составляла от 0,5 до 30 сек. Весь аппарат был смонтирован на оптической скамье, по которой при желании легко можно было перемещать магнитные линзы.

Так как незначительные механические сотрясения микроскопа вызывали при больших увеличениях и длительных экспозициях заметные искажения, пришлось принять специальные меры для их устранения.

Другой экземпляр электронного микроскопа, сконструированный Кноллем и Руской⁴, работал при высоких ускоряющих напряжениях (от 10 до 100 kV), причем в нем был использован не накаливаемый, а холодный катод и, кроме двух катушек — линз, установленных в первой конструкции и игравших роль объектива и окуляра, применялась еще третья катушка, расположенная между катодом и освещаемым объектом и концентрирующая электронный пучок на объекте (аналогично конденсору обычного микроскопа). В этой конструкции трубка была

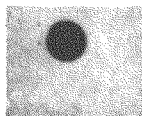


Рис. 10. Электронограмма круглого отверстия, снятая при помощи магнитной линзы (13-кратное увелич.).

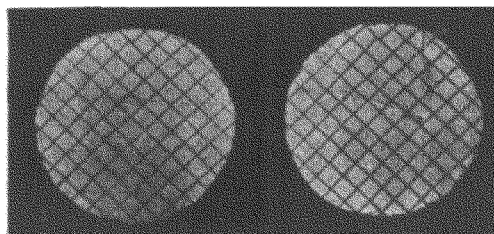


Рис. 13. Электронограмма (слева) и микрофотография (справа) сетки из молибденовой проволоки. Электронограмма снята при 70 kV ускоряющего напряжения, при помощи одной магнитной линзы (12-кратное увелич.).

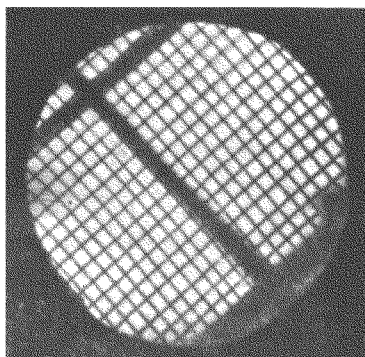
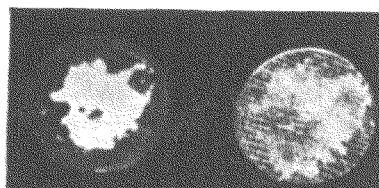


Рис. 14. Электронограмма сетки из молибденовой проволоки, снятая при 65 kV ускоряющего напряжения; (10-и и 150 кратное увеличение).



a

b

Рис. 16. Электронограмма (*a*) и микрофотография (*b*) катода, покрытого тонким оксидным слоем (13-кратное увеличение, 2000 V).

металлическая, а флуоресцирующий экран был сделан из тонкой стеклянной пластинки ($0,1$ мм), покрытой металлическим слоем (толщиной около 100 мк), полученным при помощи катодного распыления.

Изменяя токи, текущие по катушкам, можно было варьировать фокусные расстояния магнитных линз и получать изображения различных сечений электронного пучка при самых разнообразных увеличениях (до 400-кратного).

На рис. 13 изображена электронограмма молибденовой проволочной сетки, помещенной вблизи конденсорной линзы, снятая вторым микроскопом при 70 kV ускоряющего напряжения при помощи одной магнитной линзы (12-кратное увеличение). Для сравнения рядом помещена оптическая микрофотография того же объекта, которая оказывается гораздо менее контрастной.

На рис. 14 та же сетка снята электронным микроскопом дважды; один раз при 10-кратном увеличении (одна линза), другой раз (обе линзы) — при 150-кратном увеличении. Ускоряющее напряжение составляло в обоих случаях 65 kV. Размытость краев проволоки при большом увеличении объясняется сотрясениями микроскопа, вызывавшимися работой откачивающего насоса.

На рис. 15 воспроизводятся электронограммы диафрагмы с *T*-образным отверстием, полученные (при неизменном расстоянии между диафрагмой и экраном) путем изменения фокусных расстояний двух магнитных линз. Увеличение меняется от однократного до 13-кратного. Сравнение этих электронограмм с электронограммами той же диафрагмы, снятыми электростатической линзой со сферическими электродами (рис. 6, с), ясно доказывает преимущества магнитных линз.

Подбирая фокусные расстояния магнитных линз таким образом, чтобы на экране получалось изображение эмиттирующего катода, можно исследовать процессы, происходящие на нем при различных условиях температуры и давления окружающего газа.

На рис. 16, а изображена электронограмма накаливаемого катода, покрытого тонким оксидным слоем, снятая при 2000 V ускоряющего напряжения. На ней ясно видно, что, несмотря на равномерное покрытие катода, не все части оксидного слоя излучают одинаково интенсивно. Изображенная на рис. 16, б обычная оптическая микрофотография того же катода (снятая в отраженном свете), позволяет видеть „темные“ (в отношении

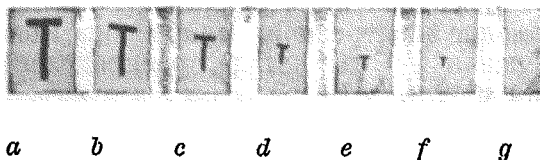


Рис. 15. Электронограммы *T*-образном диафрагмы, снятые при помощи двух магнитных линз при неизменном расстоянии между объектом и экраном. Увеличение от 1 до 13 раз.

излучаемых электронов) участки катода с нанесенной на них сеткой. Яркое, излучающее электроны, пятно электронограммы, на микрофотографии, конечно, значительно потеряло в яркости.

На рис. 17 приводится серия последовательных электронограмм тонкого оксидного слоя, излучавшего в вакууме в течение 8 час. (снимки производились первым микроскопом при 2000 V ускоряющего напряжения). На снимках ясно видны постепенные изменения интенсивности излучения в отдельных частях катода, образование островков излучения и их постепенное разрушение.

Та же картина еще более резко заметна при большом (100-кратном) увеличении (рис. 18). Особенно интересны яркие, сильно излучающие полосы, являющиеся трещинами, образовавшимися в толстом оксидном слое, работающем в условиях газового разряда.

Многочисленные снимки излучающего катода, сделанные при помощи электронного микроскопа, позволяют подробно изучить условия работы катода, распределение интенсивности излучения и т. д.

При увеличении тока накала катода, изображение, бывшее до того совершенно резким, оказывается частично завуалированным (рис. 19, а и б). Если слегка изменить установку электронного микроскопа, изменив ток в магнитной линзе, то снова появляется резкое изображение излучающего островка; таким образом доказывается, что вуалирование снимка создается облаком пространственного заряда, образующимся над интенсивно излучающей частью катода (рис. 19, с).

Не останавливаясь на дальнейших результатах изучения излучающего катода при помощи электронного микроскопа, так как они имеют в настоящее время лишь характер предварительных данных, рассмотрим вкратце возможности, которые электронный микроскоп открывает перед научными исследованиями.

Изучение структуры решеток, малых отверстий, определение размеров зерен и неравномерной плотности слоев веществ, полностью или частично пронизаемых для электронного пучка, можно производить в „проходящем электронном свете“, помещая исследуемое тело на пути пучка перед линзами.

Если поверхность тела способна отражать электроны, то изучение структуры поверхности может производиться в отраженном электронном свете, если однородный пучок, пущенный на поверхность тела, будет отбрасываться ею в электронооптическую систему.

Если поверхность тела излучает электроны, то возможно непосредственное изучение распределения эмиссии по поверхности тела. Этим способом можно изучать свойства холодных и накаливаемых катодов разрядных трубок, а также фотоэлементы.

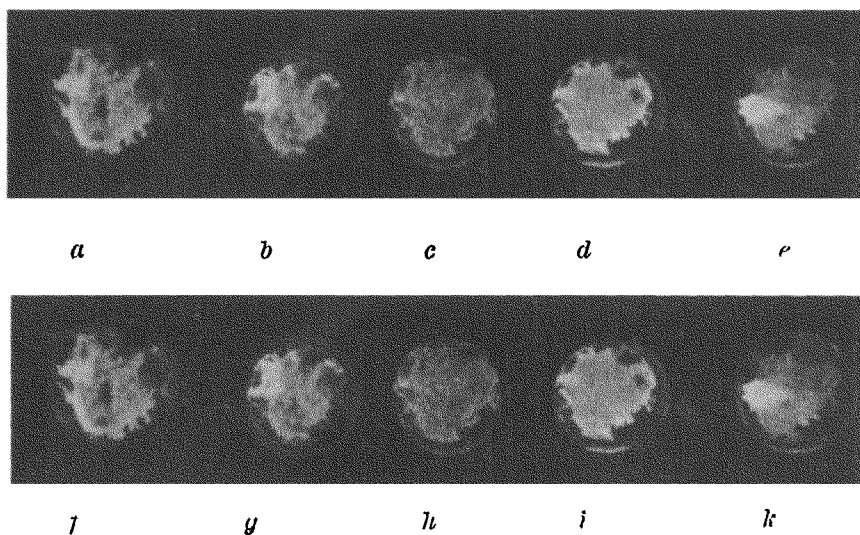


Рис. 17. Образование и изменение с течением времени излучающих островков на тонком оксидном слое, работающем в вакууме в течение 8 часов. Электронограммы сняты при 2000 V.

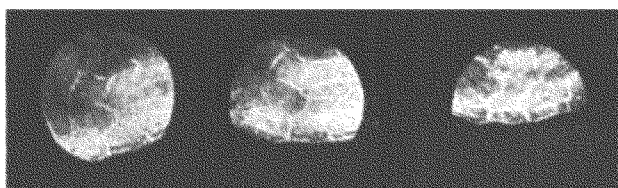


Рис. 18. Интенсивное излучение трещины в толстом оксидном слое (100 кратное увеличение, 2000 V).

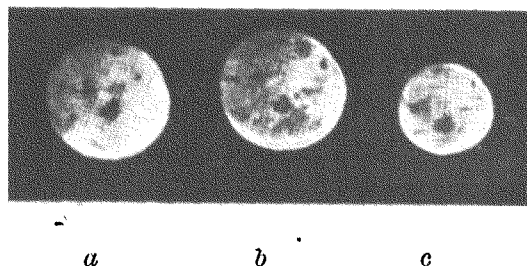


Рис. 19. Образование облака пространственного заряда у поверхности толстого оксидного слоя. *а*—пространственный заряд отсутствует; *б*—увеличение излучающего островка пространственным зарядом при увеличении накала катода, *с*—восстановление резкого изображения излучающего островка путем изменения фокусного расстояния электроно-оптической системы.

Изменяя в этом случае фокусное расстояние системы, можно получать изображения различных сечений электронного пучка, расположенных над излучающей поверхностью и изучать распределение в них пространственного заряда.

Наконец, комбинируя электронные линзы с обычными оптическими системами, можно надеяться получить весьма совершенный микроскоп, так как искажения, могущие возникнуть в электронограммах при слишком большом увеличении, могут быть в той или иной степени скомпенсированы обычной оптической системой, свойства которой в настоящее время нам известны более подробно, чем свойства электронных линз.

Вышеприведенная сводка не охватывает, конечно, всех возможных применений электронного микроскопа, свойства которого пока еще изучены далеко не полностью. Его несомненное преимущество перед оптическим микроскопом заключается в легкости, с которой можно менять фокусное расстояние электронных линз и увеличение получаемого изображения; кроме того, разрешающая сила электронного микроскопа значительно выше, чем обычного. Действительно, в обычной оптической системе разрешающая сила

$$d = \frac{\lambda}{A} \text{ см}, \quad (7)$$

где λ — длина волны, а A — апертура. Нормальный микроскоп обладает разрешающей силой около 0,2 μ ; при определении разрешающей силы электронного микроскопа нужно рассматривать волну де-Бройля, связанную с движущимся электроном, длина которой

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 1,22 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\sqrt{V}} \text{ см},$$

где h — постоянная Планка, m и v — масса и скорость электрона, V — ускоряющее напряжение, выраженное в вольтах. При $V = 2000 \text{ В}$ получаем $\lambda = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}$. При повышении ускоряющего напряжения волна, связанная с электроном, будет еще меньше.

Так как для получения неискаженных электронограмм при помощи магнитных линз приходится работать с электронами, пути которых образуют с осью линзы малые углы, то апертура электронного микроскопа оказывается значительно меньше, чем оптического. Кноль и Руска находят для своего микроскопа апертуру $A_1 = 0,02$. При этих данных разрешающая сила электронного микроскопа получается равной

$$d_1 = \frac{2,7 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 13,5 \text{ \AA}$$

что превышает разрешающую силу оптического микроскопа примерно, в 150 раз.

Апертура электронного микроскопа, по мнению его конструкторов, может быть еще значительно увеличена, так что дальнейшее повышение разрешающей способности, подводящее нас вплотную к границам молекулярного мира, представляется вполне возможным.

В заключение укажем, что теоретически возможна также конструкция ионного микроскопа, в котором освещение объекта производится не электронами, а ионами. Так как, однако, масса иона значительно превосходит массу электрона, то магнитная линза для ионов при том же фокусном расстоянии и ускоряющем напряжении должна иметь значительно большее (примерно в 100—200 раз) число ампервитков, что сильно усложняет конструкцию подобного микроскопа.

Более благоприятны в этом отношении электрические линзы, фокусное расстояние которых не зависит от массы частицы, испытывающей преломление. Однако, до последнего времени в литературе не было никаких сведений о конструкции ионного микроскопа.

Проблема конструкции электронного микроскопа разрешена всего несколько месяцев назад. Имеющиеся конструкции, конечно, еще очень далеки от совершенного типа электронного микроскопа, который, быть может, в недалеком будущем позволит нам видеть и регистрировать целый ряд явлений, бывших до настоящего времени недоступными непосредственному наблюдению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Альберти, Катодный осциллограф, перев. с немецкого Н. Ф. Головиной, Н. Н. Малова и С. Н. Ржевкина, М. 1933 (с указанием литературы до 1931 г.).
2. E. Brüche, „Z. Physik“ **78**, 177, 1932.
3. E. Brüche, „Naturwiss.“ **20**, 353, 1932.
4. M. Knoll u. E. Ruska, „Z. Physik“ **78**, 318, 1932.
5. H. Busch, „Arch. f. Elektrot.“ **13**, 588, 1927.
6. E. E. Watson, „Phil. Mag.“ **3**, 849, 1927.
7. M. Knoll u. E. Ruska, „Z. f. techn. Phys.“ **12**, 309, 1931.
8. M. Knoll u. E. Ruska, „Ann. d. Phys.“ **12**, 607, 64, 1932.
9. E. Wiechert, „Ann. d. Phys.“ **69**, 739, 1899; E. Riecke, „Ann. d. Phys.“ **13**, 191, 1881.
10. A. Wehnelt, „Ann. d. Phys.“ **14**, 463, 1904; B. Johnson, „Journ. Opt. Soc. Amer.“ **6**, 701, 1922; E. Brüche, „Z. Physik“ **64**, 186, 1930.
11. B. v. Borries u. E. Ruska, „Z. Physik“, **76**, 649, 1932.
12. W. Wien, „Ann. d. Phys.“ **78**, 117, 1925.
13. H. Bethe, „Naturwiss.“ **15**, 785, 1927.
14. F. Ollendorf, Potenzialfelder d. Elektrotechnik, S. 297, Berlin 1927, Verl. J. Springer.
15. H. Busch, „An. d. Phys.“ **81**, 974, 1926.
16. M. Knoll u. E. Ruska, „Z. f. techn. Phys.“ **12**, 448, 1932; см. также 7.
17. M. Knoll, F. G. Houtermans u. W. Schulze, „Z. Physik“ **78**, 340, 1932,

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ *

Ф. Никс, Нью-Йорк

ВВЕДЕНИЕ

Влияние света на прохождение тока через некоторые твердые тела было обнаружено уже много десятилетий назад, но особенно важные результаты были получены только после блестящих работ Гуддена, Поля и их сотрудников. Эти исследователи очень много выиграли, перейдя от изучения мелкокристаллических полупроводников, имеющих сравнительно большие проводимости в неосвещенном состоянии, к изучению монокристаллов изоляторов. Это дало им возможность изучать увеличение проводимости при освещении кристалла светом соответствующей длины волны в более простых и лучше контролируемых условиях, чем это могло бы быть сделано прежде. Во многих случаях они были в состоянии, применяя слабый свет и низкие напряжения, разбить явление на две части: „первичную“ и „вторичную“. Эта дифференциация явления носит фундаментальный характер и будет подробно изложена в этой статье.

Мы начнем с рассмотрения явления, выделенного Гудденом и Полем как „первичное“, называемого внутренним фотоэлектрическим эффектом в отличие от так называемого внешнего фотоэлектрического эффекта (т. е. вырывания электронов с поверхности вещества в окружающий газ или вакуум под действием падающего света). Затем мы перейдем к рассмотрению „вторичных“ явлений; сначала рассмотрим случаи, когда они сосуществуют с первичными, а затем случаи, когда они наблюдаются отдельно. В заключение мы обсудим вопрос возникновения в твердых телах электродвижущей силы при освещении их светом. Имеется весьма важная классификация кристаллов, принадлежащая Гуддену и Полю. Одни кристаллы обладают природной фоточувствительностью в своем естественном состоянии и чистом виде, другие обязаны своей фоточувствительностью наличию примесей или приобретают ее после облучения рентгеновыми лучами или после воздействия других факторов. Первые

* Rev. of Modern Physics, 4, 3273. 1932, перевод В. П. Жузе.

называются „идиохроматическими“, последние „аллохроматическими“ кристаллами. Показатель преломления (для света с очень большим коэффициентом поглощения в данном веществе) больше 2 для первых и меньше 2 для последних.

Типичными „идиохроматическими“ кристаллами являются: алмаз, цинковая обманка, киноварь, стибнит, сера и красная модификация селена. Из числа аллохроматических кристаллов можно назвать щелочные металлы, серебро и галоидные соединения таллия.

Фотопроводимость в изоляторах

Первичные фотоэлектрические токи в отдельных идиохроматических кристаллах изоляторов.

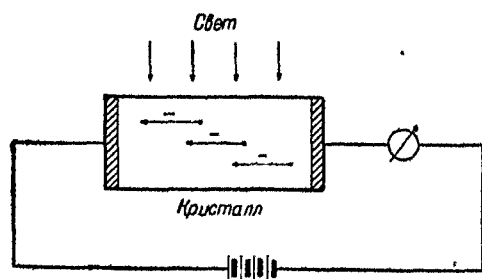


Рис. 1. Схема опыта. Стрелки указывают направления движения отрицательных зарядов в кристалле.

Метод наблюдения фотоэлектрического тока, возникающего при освещении отдельного кристалла изолятора светом соответствующей длины волны, хорошо понятен из рис. 1, представляющего схему опыта. Количество электричества, протекающее через кристалл при освещении его в течение короткого промежутка времени, может быть измерено гальванометром или другим подходящим измерительным

прибором, соединенным последовательно с источником напряжения и кристаллом.

По Гуддену и Полю ¹⁹ основное уравнение фотопроводимости, которое определяет наблюдаемое количество электричества, имеет вид:

$$Q = \frac{Ne(x_- + x_+)}{d}, \quad (1)$$

где N — число пар зарядов, образованных светом, e — заряд электрона; x_- и x_+ — длины свободного пути зарядов и d — толщина кристалла или расстояние между электродами.

Если все заряды каждого знака двигаются по направлению к соответствующим электродам, то уравнение (1) превращается в

$$Q_1 = Ne. \quad (2)$$

В этом случае мы должны были бы ожидать выполнения закона Эйнштейна (квантовый эквивалент). Если мы предположим, что заряды одного знака остаются неподвижными, в то время как заряды другого знака свободно передвигаются под действием приложенного электрического поля к соответству

ющему электроду, то тогда исходное уравнение (1) примет вид:

$$Q_2 = \frac{Ne}{2}. \quad (3)$$

Очевидно, что если заряды освобождаются по всему объему кристалла равномерно, то среднее расстояние, проходимое зарядами одного знака, будет равно $x = \frac{d}{2}$.

По достижении устойчивого (стационарного) состояния и при условии свободного перемещения зарядов обоих знаков уравнение (1) принимает вид:

$$i = \frac{ne(x_+ + x_-)}{d}, \quad (4)$$

где n — число пар зарядов, образуемых в секунду; x_+ и x_- — расстояния, проходимые зарядами соответственно.

Во многих кристаллах, обладающих достаточной чистотой и высокой степенью физического совершенства, наблюдаемые экспериментально токи подчиняются вышеописанным уравнениям. Найдено, что эти токи подчиняются следующим законам: а) ток строго пропорционален интенсивности падающего света при любом приложенном к кристаллу напряжении; б) кривая тока в зависимости от приложенного напряжения, в начале почти линейная, загибается потом вниз и, наконец, идет горизонтально (по отношению к оси напряжений), т. е. достигает насыщения; в) токи возникают непосредственно при начале освещения и прекращаются сразу же после его окончания.

Токи, подчиняющиеся этим законам, обозначены Гудденом и Полем как „первичные“ токи ^{9, 10, 15, 19, 22, 68}. Подобные токи наблюдались в алмазе, цинковой обманке киновари и в меньшем размере в сере, красном селене и стибните. Теперь рассмотрим эти законы подробнее.

а) Соотношение между фотоэлектрическим выходом и интенсивностью падающего света. Найдено, что первичный фотоэлектрический ток строго пропорционален интенсивности падающего света ²² для многих исследованных веществ при условии достаточно низкого приложенного напряжения, малой интенсивности света и короткого времени освещения. Методы, применяемые для исследования этой пропорциональности, сводятся либо к измерению изменения тока за короткий промежуток времени при резких изменениях интенсивности освещения, как это показано на рис. 2, либо к измерению полного количества электричества, протекающего через кристалл при постоянной интенсивности света, но при разной продолжительности освещения.

На рис. 2 приведены результаты, полученные на отдельном тонком кристалле цинковой обманки для двух значений напряжения; 1270 V дают ток весьма близкий к насыщению, в то время

как 280 V дают ток значительно ниже тока насыщения (рис. 8). Эта пропорциональность наблюдалась также на веществах, в которых ток насыщения не был получен, как, например, в сере, красном селене и стибните. В стибните для области спектра, сильно поглощающейся в нем, обнаружены легкие отклонения от пропорциональности.

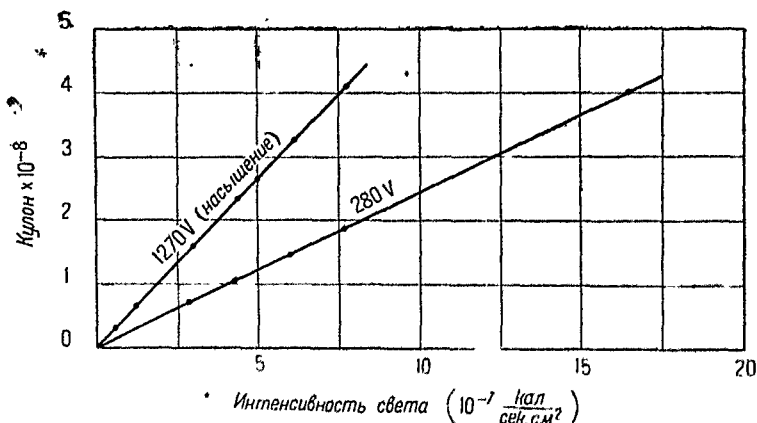


Рис. 2. Пропорциональность между интенсивностью падающего на кристалл цинковой обманки света и выделенным количеством электричества. Площадь освещаемой поверхности 25 мм², толщина кристалла 1,3 мм, $\lambda = 4360 \text{ \AA}$.

б) Соотношение между силой тока и напряжением. Когда отдельный кристалл цинковой обманки освещается в течение короткого промежутка времени монохроматическим светом постоянной интенсивности, то получаемый при этом ток изменяется в зависимости от приложенного к кристаллу напряжения по закону, изображенному на рис. 4²².

Поглощение в кристалле света двух указанных на кривой длин волн весьма различно. Данные, следовательно, показывают, что форма кривой и значение напряжения, при котором достигается насыщение, не зависят как от длины волны, так и от интенсивности света. С другой стороны, результаты, полученные автором при изучении первичных токов в отдельных кристаллах иодистой ртути, указывают на то, что это предположение не является универсально верным; наоборот, напряжения, вызывающие ток насыщения, и общая форма кривых зависят как от длины волны, так и от интенсивности падающего света.

Флехсиг специально исследовал форму вольт-амперных характеристик для каменной соли, окрашенной в желтый цвет облучением рентгеновыми лучами, и показал, что если отложить значения количества электричества, прошедшего через кристалл как функцию значений $\frac{V}{d^2}$ (V — напряжение, d — толщина кри-

сталла), то получаются кривые, обнаруживающие предсказанное насыщение.

Хорошее насыщение было получено в кристаллах цинковой обманки и желтой каменной соли, в то время как для серы,

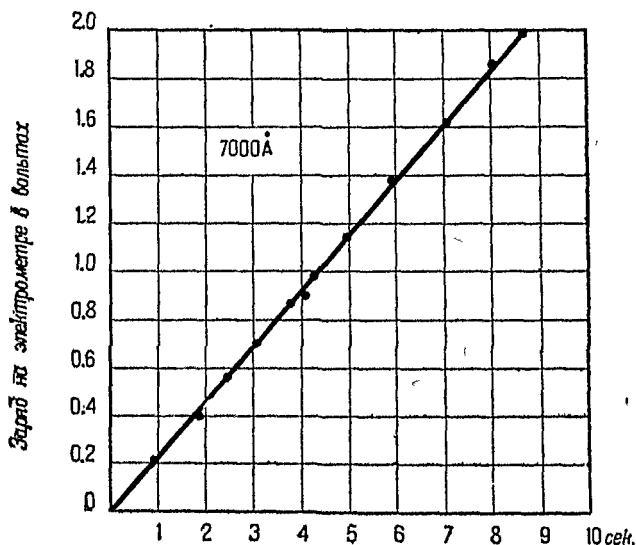


Рис. 3. Пропорциональность между продолжительностью освещения и количеством выделившегося электричества в стибните.

красного селена и стибнита никакого указания на существование насыщения первичного фотоэлектрического тока не было получено. Можно думать, что и для трех последних веществ насыщение тока могло бы быть получено, если бы были применены достаточно высокие напряжения.

Было найдено, что чем совершеннее кристалл, тем скорее достигается ток насыщения. Это обстоятельство, вместе с другими доказательствами, которые будут приведены далее, дало основание Гуддену и Полю принять, что вырываемые светом электроны не проходят свободно через кристаллическую решетку,

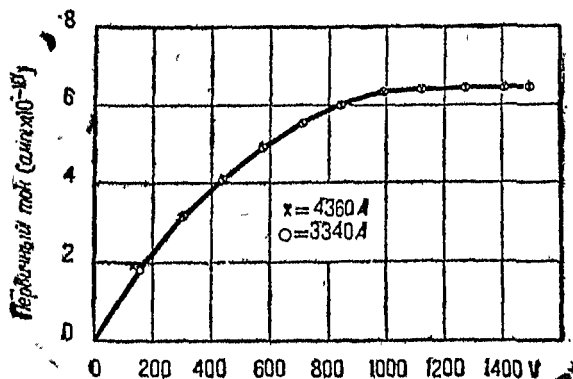


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика для кристалла цинковой обманки.

но задерживаются при своем движении несовершенствами решетки, субмикроскопическими трещинами или же атомами примесей, включенными в кристаллическую решетку. Расстояние, проходимое электроном до захвата, можно считать пропорциональным напряжению приложенного электрического поля. При малых напряжениях поля это расстояние во многих кристаллах мало по сравнению с расстоянием между электродами. При увеличении приложенного к кристаллу напряжения среднее расстояние, проходимое электроном, возрастает до тех пор, пока все освобождаемые в кристалле электроны не будут достигать анода, — в этот момент достигается ток насыщения. Приложение более высоких напряжений не дает дальнейшего увеличения тока. В настоящем рассуждении мы считали, что ток, проходящий через кристалл, весьма мал и не влияет существенным образом на распределение градиента потенциала в кристалле.

В последнем обзоре Гуддена⁶⁷ приведены неопубликованные результаты работы К. Гехта, получившего при исследовании (с помощью светового зонда) AgCl дальнейшее подтверждение этой точки зрения.

Имеется очень мало данных для подкрепления этого положения для случая алмаза и цинковой обманки. Между тем аналогичное изучение монокристаллов красной модификации селена, а также сообщаемые в следующем разделе данные относительно желтой каменной соли дают веское доказательство того, что происходит „захватывание“ электронов, предварительно освобожденных нагреванием или освещением инфракрасным светом.

Принимая во внимание это рассуждение, не будет удивительно то, что токи насыщения не были достигнуты для несовершенных кристаллов.

с) Мгновенность возникновения первичного фотоэлектрического тока. Связь явления со временем очевидно важна для теории. Флехсиг³¹ придумал коммутаторное устройство, позволяющее действовать на кристалл „квадратной“ волной напряжения, причем пучок света направлялся на кристалл в произвольно выбранный момент цикла. Результаты показали, что отрицательная составляющая (будет подробно рассмотрена ниже) первичного тока возникала в интервал времени, меньший чем 10^{-4} сек. после начала освещения. Принимая во внимание работу Лауренса и Бимса, показавших, что в случае внешнего фотоэлектрического эффекта возникновение свободных электронов начинается меньше чем через 10^{-9} сек. после начала освещения, можно ожидать, что то же самое имеет место и для случая внутреннего фотоэффекта.

„Составляющие“ первичного фотоэлектрического тока

До сих пор было мало сказано в отношении „составляющих“ первичного фотоэлектрического тока. Гудден и Поля^{10,44} счи-

тают, что первичный процесс, имеющий место при поглощении света в кристалле, состоит из вырывания электронов и их передвижения к аноду. Результатом подобного процесса будет то, что остающиеся сзади положительные заряды образуют объемный положительный заряд, который может привести к искажению поля в кристалле. Из уравнения (4) следует, что положительные ионы, образующиеся при вырывании электронов, должны быть нейтрализованы электронами, идущими от катода в том случае, если количество электричества, отмеченное гальванометром, будет равно полному заряду (каждого знака), освобождаемому в форме ионов светом.

В некоторых случаях, в частности в случае алмаза¹⁰, этот эффект наблюдался и отдельно. Было отмечено, что при освещении алмаза в течение короткого времени светом короткой длины волны, близкой к низкочастотному краю полосы поглощения, некоторое количество электричества протекает через гальванометр; если затем, после этого освещения, осветить кристалл красным светом (который не дает повышения фототока в кристалле, предвительно не освещенном светом короткой длины волны), то через цепь протечет добавочное количество электричества, которое в предельном случае равно количеству электричества, прошедшему через кристалл за время освещения светом короткой длины волны.

Заряд, протекающий через гальванометр за время освещения кристалла светом короткой длины волны, назван Гудденом и Полем „отрицательной частью первичного тока“; заряд, протекающий за время последующего освещения красным светом, они называли „положительной частью первичного фототока“. Эти

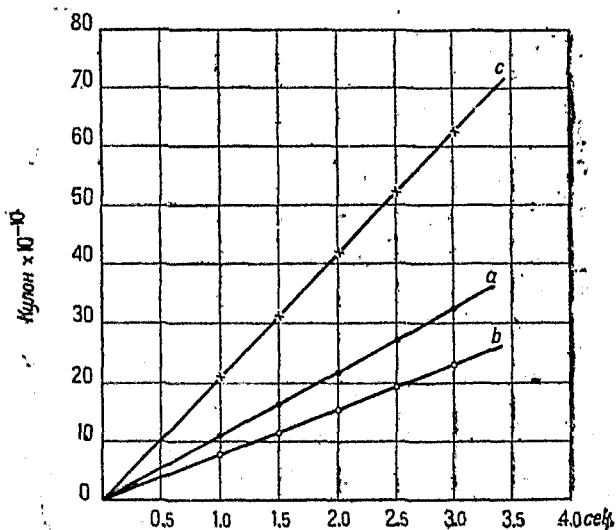


Рис. 5. Влияние „длинноволнового света“ на движение положительного первичного тока в алмазе. Толщина кристалла 1 мм, площадь освещаемой поверхности 3 мм², падение потенциала на кристалле 1200 V. *a* — освещение светом с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ ($2,16 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ккал}}{\text{сек/см}^2}$); *b* — освещение только „длинноволновым светом“ ($5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{ккал}}{\text{сек/см}^2}$) после освещения светом с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$; *c* — одновременное освещение „длинноволновым светом“ с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$.

названия до некоторой степени вводят в заблуждение; в то время как первый ток, вероятно, обусловлен вытягиванием электронов из кристалла к аноду, последний ток нельзя просто приписать движению положительных ионов. Вместо этого мы должны представить себе процесс таким образом: электроны, выходящие из катода, распространяются постепенно сквозь кристалл и нейтрализуют положительные заряды, оставшиеся в кристалле после продвижения возникающих под действием света электронов к аноду.

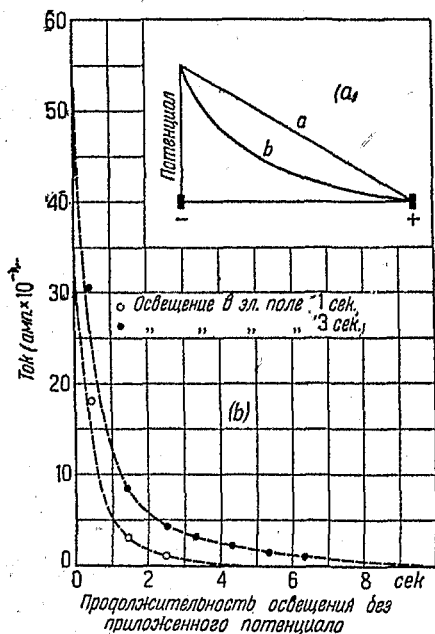


Рис. 6. (а) Распределение потенциала, *a* — перед освещением, *b* — после освещения.

(б) Обратный ток в цинковой обманке при освещении светом с $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ ($4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кал}}{\text{сек. см}^2}$) без приложенного поля. Кристалл был предварительно освещен в поле светом с $\lambda = 4360 \text{ \AA}$.

В некоторых опытах Гуддена и Поля, разделение этих двух составляющих было почти полным. Рис. 5 изображает результаты, полученные с алмазом¹⁹. Кривая *a* представляет ток, проходящий через гальванометр во время освещения светом малой длины волны, а *b* соответствует полному току, проходящему во время последующего освещения светом большой длины волны; *c* дает полный ток, проходящий через кристалл при одновременном освещении его светом как большой, так и малой длины волны.

Изучение цинковой обманки показало, что эти два заряда не равны по своей величине; на этом основании было сделано заключение, что часть положительных ионов нейтрализовалась в продолжение первого освещения, или, как думали Гудден и Поля, часть положительного тока протекала одновременно с отрицательным током. В некоторых случаях, как, например, у серы⁵⁵,

отделить эти две составляющих первичного фототока не представляется возможным.

Положительная составляющая лучше всего отделяется при употреблении длинноволнового света или тепла (те же агенты употреблялись Ленардом для восстановления его фосфора до начальных условий). Наиболее эффективным светом является длинноволновой конец той области спектра, к которой чувствителен кристалл в своем исходном или невозбужденном состоянии. Во многих наиболее ранних работах Гуддена и Поля они при-

писывали это действие красному свету, но в некоторых случаях это надо приписать скорее синему концу спектра.

Для получения воспроизводимых результатов при исследовании кристаллов безусловно необходимо перед повторением измерений осветить кристалл красным светом, нагреть его или оставить его в течение некоторого времени.

Пренебрежение этими предосторожностями ответственно за противоречивые данные в случае изучения алмаза.¹⁷ В голубой каменной соли освещение светом с длинной волной недостаточно для восстановления начальных условий, но это возможно и неудивительно, принимая во внимание исключительную сложность кривой поглощения^{45,48}. При увеличении величины фотоэлектрического тока могут быть наблюдаемы значительной величины объемные заряды¹⁰. По большей части нарушение распределения потенциала обусловлено именно положительным объемным зарядом; однако, данные Тартаковского⁶⁶ указывают на такое же действие и отрицательного объемного заряда в случае желтой каменной соли. Рис. 6а изображает распределение потенциала в кристалле цинковой обманки перед и после освещения. Дальнейшее доказательство существования противоположного внутреннего поля, обусловленного образованием пространственных зарядов, приведено на рис. 6, б.

Эта кривая была получена при протекании тока через кристалл в продолжение времени, достаточного для образования большой поляризации, после чего удалялся приложенный потенциал с последующим освещением, как и прежде.

Ток уменьшается со временем вплоть до исчезновения внутреннего поля.

Спектральное распределение чувствительности идиохроматических кристаллов

Кристаллы, принадлежащие к этому классу, обладают фотоэлектрической чувствительностью во всей области поглощаемого света, за исключением далеких инфракрасных лучей. Форма кривой спектрального распределения чувствительности представлена на примере кривой рис. 7, а для красного селена³⁴. Она характеризуется существованием максимума с последующим постепенным падением по направлению к длинным волнам и крутым спадением в сторону коротких волн.

Максимум локализован не в середине абсорбционной полосы, но смещен в сторону более коротких длин волн (измерения поглощения отсутствуют для красного селена, но этот факт показан на рис. 8 для чистого кристалла алмаза). Во многих случаях (например алмаза, цинковой обманки и киновари) максимум лежит в области длинных волн, для которых коэффициент поглощения равен $\sim 1 \text{ м}^{-1}$. Положение коротковолнового максимума в кривых спектральной чувствительности для молибденита

(MoS_2) находится в таком же положении по отношению к полосе поглощения, как и в случае алмаза и подобных материалов (молибденит, как я укажу в следующем разделе, является полупроводником, у которого фототок классифицируется как вторичный).

Все объяснения, предложенные до сего времени для разъяснения этого расхождения в кривой спектральной чувствительности для областей сильного оптического поглощения, были неудачными.

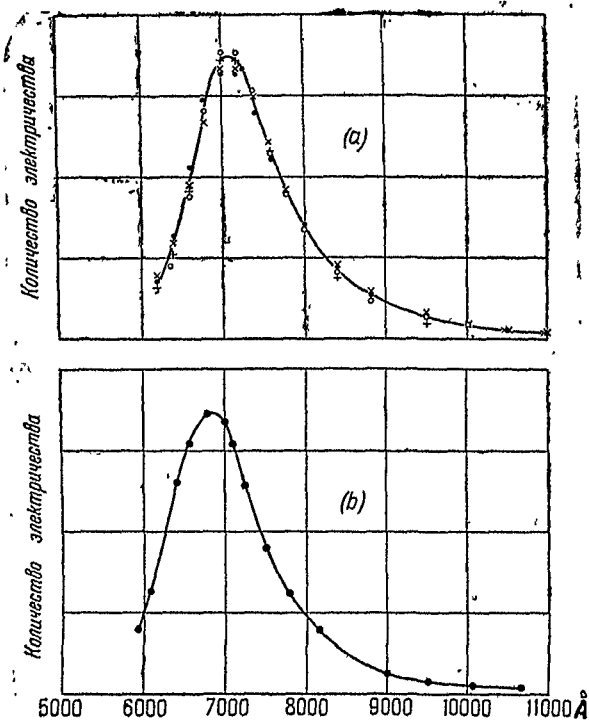


Рис. 7. Спектральное распределение первичного фотоэлектрического тока в монокристалле красного селена.

положение кривых спектральной чувствительности не зависят от напряжения и интенсивности света.

Они не меняются также и в том случае, когда направление светового пучка из перпендикулярного к линиям сил электрического поля („поперечное“ освещение) становится параллельным по отношению к ним („продольное“ освещение).

Поглощение света, вызывающее возникновение фотоэлектрических токов, обуславливает изменение оптических свойств кристалла^{46, 72}. Это проявляется в расширении области поглощения и увеличения коэффициентов поглощения, что можно обнаружить оптическими и фотоэлектрическими измерениями с длинноволновой стороны полосы поглощения.

Все описанные до сего времени соотношения для первичного тока перестают быть действительными в случае наличия в кристалле значительных примесей, очевидно потому, что поглощение света происходит без образования фотоэлектронов. Для случая красной непрозрачной модификации селена, не обнаруживающей заметного темнового тока, положение максимума спектральной чувствительности зависит от ориентации кристалла по отношению к пучку падающего света. Эта зависимость от ориентации обусловлена дихроичным поглощением кристалла³⁴ (ср. рис. 7, а и 7 б). Для этих первичных токов форма и

Начальные условия могут быть восстановлены при освещении кристалла светом с длинными волнами или нагреванием, или восстанавливаются сами собой через некоторое время.

Квантовые соотношения.

Ряд весьма плодотворных исследований Гуддена и Поля был предпринят с целью проверки закона Эйнштейна о квантовом эквиваленте.

Если каждый поглощенный фотон освобождает один электрон, то „выход“ был бы представлен формулой:

$$n = \frac{Q}{h\nu} = \left(\frac{Qc}{h}\right) \lambda,$$

где n — число электронов, освобожденных световой энергией Q с частотой ν ; h — постоянная Планка.

Это выражение является линейной функцией λ .

В многочисленных исследованиях внешнего фотоэлектрического эффекта, выполненных с тем же намерением, было показано, что фотоэлектрический выход был во много раз меньше, чем теоретическая величина, хотя в последней работе Зурманна с тонкими слоями щелочных металлов обнаружены „выходы“, доходящие до многих процентов от $\frac{Q}{h\nu}$.

Первая количественная проверка закона эквивалентности (Эйнштейна) для фотоэлектрического эффекта была проделана на отдельных кристаллах цинковой обманки и алмаза, а качественно для киновари. Фотохимические исследования В ар б у р г а показали еще прежде, что квантово-эквивалентный выход оправдывался для реакции фотохимического разложения HI и HBr .

Рис. 8 изображает результаты изучения прозрачного кристалла алмаза²². При получении данных напряжение было приложено достаточное для того, чтобы вызвать насыщение. Абсо-

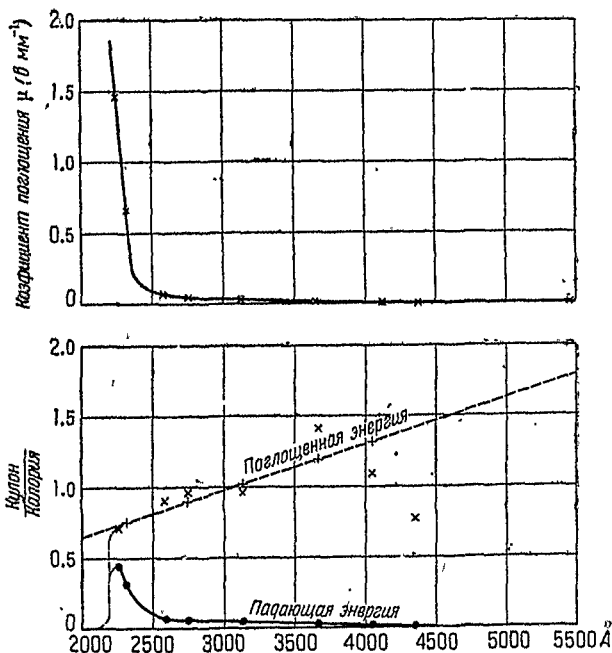


Рис. 8. Закон квантовой эквивалентности для алмаза.

плотные значения интенсивности падающего света измерялись с помощью линейного термостолбика и из них подсчитывались значения поглощенной энергии, пользуясь данными измерений поглощения, произведенных Петерсом.²⁵

Как видно между значениями квантового выхода $\left(\frac{\text{кулон}}{\text{кал}} \right)$ и длиной волны поглощенного света, в области малого поглощения света существует строгая пропорциональность. Эти результаты являются первым количественным доказательством правильности закона Эйнштейна. Каждый квант поглощенной световой энергии вырывает отрицательный и положительный элементарный заряд ($-e$ или $+e$), или, другими словами, на каждый поглощенный квант света по контуру начинает двигаться одним электроном больше. Как объяснено на стр. 391 для получения правильного результата следует измерять и складывать друг с другом обе составляющие первичного тока. Было обнаружено очевидное нарушение закона эквивалентности для серы⁵⁵ и каменной соли (предварительно окрашенной в желтый цвет лучами Рентгена). Эти измерения, однако, производились с напряжениями гораздо меньшими, чем напряжения насыщения, и поэтому не удивительно, что фотоэлектрический ток был значительно меньше теоретической величины, так как часть электронов не достигала электродов.

Последующие измерения вольт-амперных характеристик⁵⁹ для желтой каменной соли показали, что при употреблении достаточно высоких напряжений достигалось насыщение, и кажется основательным предположить, что если бы измерения были произведены с напряжением, достаточным для образования тока насыщения, то закон Эйнштейна был бы и в этом случае верен. Квантовый выход в желтой каменной соли увеличивается с увеличением длины волны вполне согласно требованиям закона Эйнштейна, однако количество электронов на один фотон поглощенного света было значительно ниже требуемой величины³⁸.

Влияние температуры на первичный ток

Влияние температуры на первичный фотоэлектрический ток в алмазе, цинковой обманке и желтой каменной соли исследовалось в широких пределах температур, вплоть до температуры жидкого водорода. Ранняя работа Ленца⁸⁰ (рис. 9) отметила значительное влияние температуры на величину стационарного тока, которое ошибочно объяснялось уменьшением отрицательного первичного тока. Гудден и Поль¹⁴⁰ предложили объяснение, основанное на влиянии объемного заряда положительных ионов; позднее это было подтверждено Ленцем⁵⁷. Этот резко выраженный температурный эффект в действительности обусловлен образованием положительного объемного заряда, благодаря

замедлению движения положительных ионов при этих низких температурах.

Образовавшийся объемный заряд при низких температурах достигал такой величины, что вполне компенсировал приложенное напряжение. Сужение и смещение полосы поглощения по направлению к более коротким длинам волн не было должным образом рассмотрено Ленцем. В последней работе, произведенной в лаборатории Поля, Ленц⁵⁷ смог показать, что при должном рассмотрении изменение в поглощении и образование нарушающих распределение потенциала пространственных зарядов „не зависит от начальной отрицательной части первичного тока до температур в -250°C “ Еще неизвестно также, меняются ли вольт-амперные характеристики с температурой. Измерения спектральной чувствительности, произведенные с кристаллами желтой каменной соли, указывают на то, что изменение фотоэлектрического тока происходит только в случае изменения оптического поглощения. Ленц³⁹ наблюдал, что когда электроны вводятся внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки при различных температурах (до -250°C), то ток не зависит от температуры. Гудден¹⁸⁵ рассматривал это явление и утверждал, что положительная часть первичного тока в действительности обусловлена смещением положения положительных зарядов.

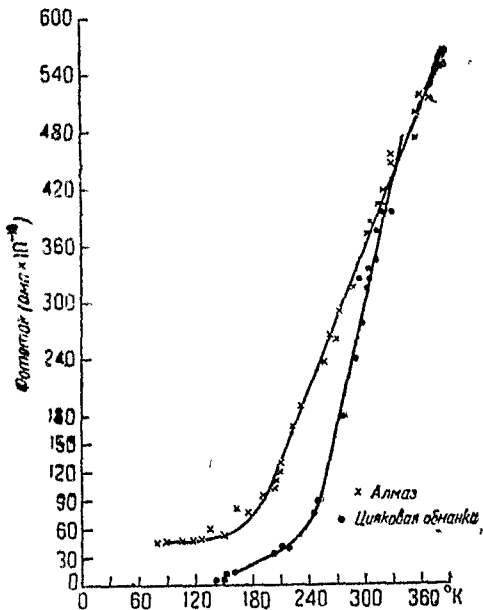


Рис. 9. Изменение фотоэлектрического тока с температурой.

Влияние магнитного поля на первичный ток

В 1916 г. Лукирский опубликовал результаты исследования эффекта Холла в желтой каменной соли, указывавшие на то, что электрический ток, возникающий в ней при освещении светом подходящей длины волны, является электронным по своей природе. Позднее, несколько расширенные опыты для изучения влияния магнитного поля на внутренний фотоэлектрический эффект были поставлены Ленцем³⁰ и Арсеньевой⁴¹. Измерения Ленца на цинковой обманке и алмазе показали, что ма-

гнитное поле не влияет на фотоэлектрический эффект. В случае алмаза эффект Холла был пропорционален напряжению магнитного поля и увеличивался пропорционально напряжению электрического поля (при малых напряжениях), достигая значения насыщения при 2500 В/см.

Знак эффекта Холла менялся нормальным образом при изменении направления магнитного поля и соответствовал отрицательно заряженным носителям.

Данные для цинковой обманки не были столь согласованными. Однако при расположении тригональной оси параллельно линиям электрического поля наблюдалось нормальное поведение эффекта Холла. В других кристаллографических направлениях знак эффекта Холла не изменялся при изменении направления магнитного поля.

Измерения эффекта Холла, произведенные с токами, полученными при введении электронов внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки, оказались идентичными с результатами, полученными при изучении фотоэлектрических токов. Эффект Холла, как было найдено, не зависит от температуры. Как указал Гудден,¹⁸ эти исследования интересны для изучения фотоэлектрического явления главным образом потому, что они доставляют лишнее доказательство того, что первичный ток является электронным.

Вторичные токи

Гудденом и Полем было показано, что явление внутреннего фотоэффекта перестает соответствовать вышеустановленным законам, когда напряжение или интенсивность света или, наконец, продолжительность освещения превосходят некоторые значения. Эффект перестает быть пропорциональным интенсивности света (или времени освещения), кривые спектрального распределения чувствительности зависят от напряжения и, наконец, с повышением напряжения фотоэлектрические токи достигают насыщения. Гудден и Поль⁹ приписали эти отклонения от простых закономерностей наличию так называемого „вторичного тока“.

Если взять, в частности, отношение величины освобождающегося заряда Q ко времени освещения t , мы для наиболее общего случая можем написать

$$Q = at + bt^2 + ct^3 + \dots$$

Если справа присутствует только первый член ($Q = at$), то говорят, что ток „первичный“. Наличие и других членов указывает на существование и „вторичных токов“⁹.

Рис. 10 изображает влияние напряжения на кривые, „время освещения — количество электричества“ для отдельного кристалла ZnS и двух длин волн.

Для потенциала до 1000 В количество электричества было

пропорционально времени освещения; для напряжений более высоких оно растет более быстро. Рис. 10 б, приведен в качестве примера для случая сильно поглощаемого света; здесь при потенциале в 2000 V наблюдается явное отклонение от пропорциональности между зарядом и временем, хотя для более длинных периодов освещения эта пропорциональность опять наступает. Рис. 11 б, изображает изменения первичного и вторичного токов с интенсивностью света. Значения токов пересчитаны на рис. 11 а. Как объяснялось в предыдущем параграфе, первичный ток дается первым членом в вышеприведенном уравнении, вторичный

же ток — вторым членом. Форма кривых спектральной чувствительности для вторичных токов зависит от приложенного напряжения (рис. 12, 13). Для отдельного кристалла киновари²³ (рис. 12) для напряжений до 100 V токи кажутся чисто первичными, дополнительные вторичные компоненты появляются при повышении напряжения и при 200 V, как будто бы преобладает вторичный ток. На рис. 13 приведены кривые спектральной чувствительности в координатах: ток — длина волны падающего света. Эти кривые вполне ясно показывают, что вторичный ток увеличивается при повышении напряжения и становится преобладающим при более высоких напряжениях. В случае полукристаллического ZnS, в котором наблюдаются только вторичные токи, форма кривых спектральной чувствительности зависит как от времени освещения, так и от приложенного напряжения. Из спектральных измерений на веществах, у которых наблюдаются только вторичные токи, следует, что кривые спектральной чувствительности ни в коем случае нельзя рассматривать как физические константы вещества, тогда как для веществ, у которых наблюдаются первичные токи, они могут рассматриваться как таковые. Фотоэлектрический выход для первичных токов пропорционален интенсивности света и времени

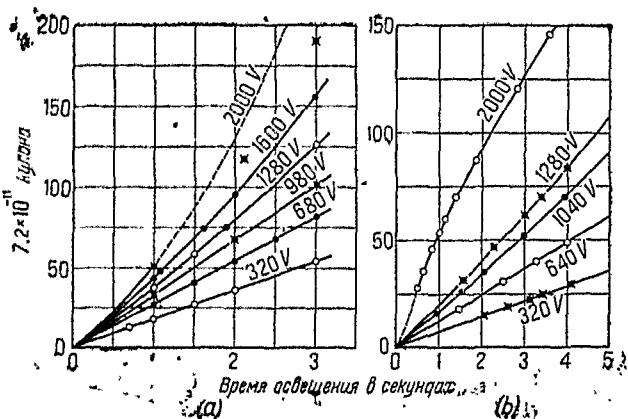


Рис. 10. Зависимость количества электричества от продолжительности освещения.

(а) Кристалл цинковой обманки, толщиной 1 мм, площадь освещаемой поверхности 1 см². Освещение светом с $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ интенсивностью $0,264 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$. (б) 3130 \AA интенсивностью $12,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$.

т — длина волны падающего света. Эти кривые вполне ясно показывают, что вторичный ток увеличивается при повышении напряжения и становится преобладающим при более высоких напряжениях. В случае полукристаллического ZnS, в котором наблюдаются только вторичные токи, форма кривых спектральной чувствительности зависит как от времени освещения, так и от приложенного напряжения. Из спектральных измерений на веществах, у которых наблюдаются только вторичные токи, следует, что кривые спектральной чувствительности ни в коем случае нельзя рассматривать как физические константы вещества, тогда как для веществ, у которых наблюдаются первичные токи, они могут рассматриваться как таковые. Фотоэлектрический выход для первичных токов пропорционален интенсивности света и времени

освещения, тогда как для вторичных токов, как это видно из рис. 14 и 15, токи возрастают вначале приблизительно пропорционально времени, а затем, при увеличении времени освещения, наступает постепенное насыщение. Форма кривых, изображающая зависимость фотоэлектрического выхода от времени освещения, зависит от предыдущей истории материала. Рис. 14 изображает такие кривые, полученные при изучении вторичных токов в гриноките.² Нижняя кривая была получена первой, затем снимались последовательно средняя и верхняя кривые.

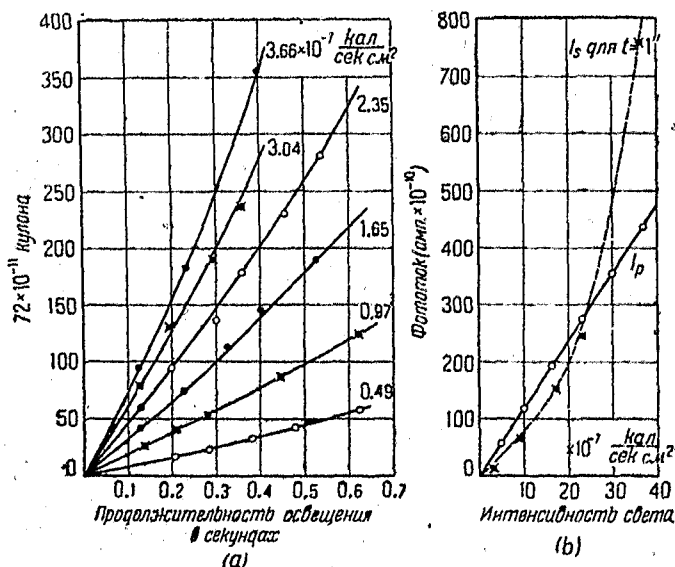


Рис. 11. Разделение первичного и вторичного токов в кристалле цинковой обманки.

(а) Изменение количества электричества при различной продолжительности освещения и различной интенсивности света.

(б) I_p — первичный ток, I_s — вторичный ток в зависимости от интенсивности света.

Поражает исключительное сходство между этими кривыми и кривыми, полученными для продажного селена и таллофидных элементов. Мы получали подобные же кривые для отдельных кристаллов металлического селена. На рис. 15 видно, как ток медленно возрастает со временем, достигает, наконец, предельной величины и затем медленно спадает при прекращении освещения²⁴.

Вторичный ток зависит как от способа освещения (поперечное или продольное), так и от длины волны света²³. Это изображено на рис. 16. Можно было ожидать из-за большого поглощения в поверхностных слоях, что вторичные токи будут особенно большими для случаев, изображенных на рис. 16, А и С; 16, А и D соответствуют случаям сильного поглощения света для

одного способа освещения, а 16 *C* и *D* соответствуют случаям среднего по величине поглощения света. Предполагается, что вторичный ток является результатом первичного тока. (Читатель должен вспомнить, что вырывание электрона при поглощении фотона вызывает возникновение отрицательной части первичного тока, сопровождающегося движением положительных зарядов.)

Он часто сопровождается постоянным уменьшением сопротивления кристалла. В своих прежних работах Гудден и Поль⁹ были склонны считать вторичный ток электролитическим по природе. Однако, судя по последним работам, они отказались от этого взгляда. По мнению автора, существующие данные недостаточны для развития теории вторичных токов. Часто бывает в случае проводимости диэлектриков, что настоящий перенос и отложение вещества дол-

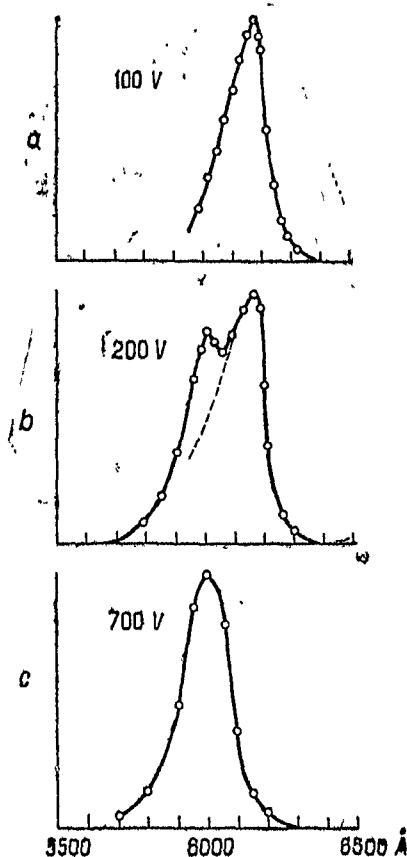


Рис. 12. Развитие вторичного тока с увеличением приложенного напряжения в монокристалле киновари. Масштаб по ординатам различен для кривых *a*, *b* и *c*. Толщина кристалла 1,35 мм.

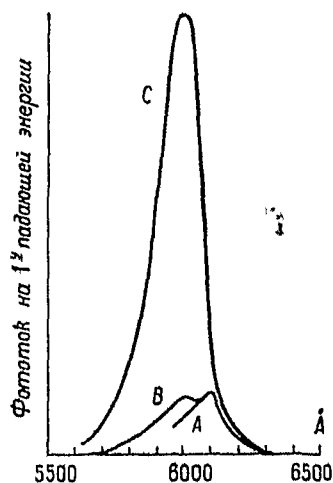


Рис. 13. Результаты, приведенные на рис. 12, в одном масштабе для различных приложенных напряжений.

жны наблюдаться прежде, чем ток может быть описан как электролитический по своей природе.

Вторичный ток наблюдался в алмазе. В этом случае, конечно,

трудно представить существование ионной проводимости. Приходит на ум аналогия между вторичным током в явлении фото-

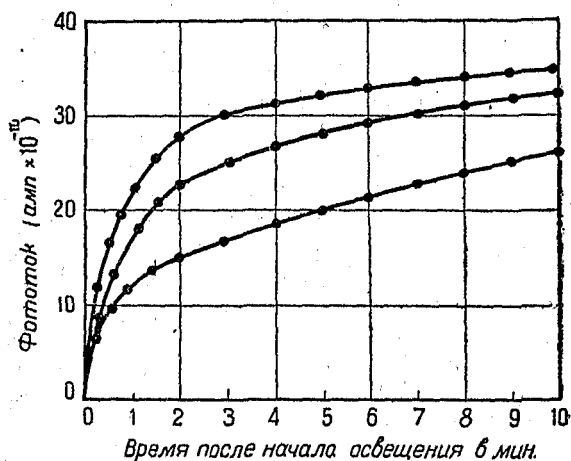


Рис. 14. Фотоэлектрический ток как функция продолжительности освещения для гринокита.

первичные же маскируются ими. Гудден и Поль часто утверждали, что междукристаллические границы препятствуют прохождению электронного тока, но облегчают прохождение электролитического тока (хорошо известно, что они ведут себя таким образом в обыкновенных электролитических проводниках).

Это, однако, не объясняет, почему первичные токи не наблюдаются в отдельных кристаллах серого металлического селена. Токи в этой модификации селена обладают теми же свойствами как для моно-, так и для поликристаллического состояния. Мы рассмотрим полупроводники в следующем разделе и попытаемся показать некоторые черты подобия между фототоками в них и вторичными токами в хороших изоляторах.

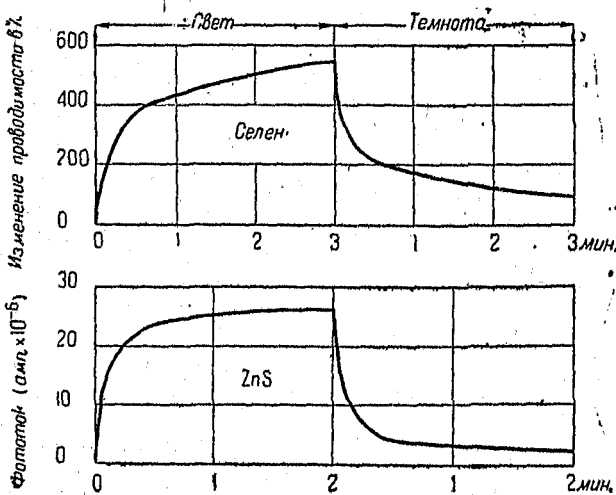


Рис. 15. Фототок как функция продолжительности освещения для селена и поликристаллического ZnS.

Внешнее сходство так резко выражено, что заставляет думать что токи, наблюдавшиеся до сего времени в полупроводниках, в действительности являются вторичными токами, рассмотренными в этом разделе.

Фотопроводимость в аллохроматических кристаллах

Иоффе и Рентген¹³ наблюдали, что солнечный свет оказывает значительное влияние на изменение проводимости каменной соли под действием рентгеновых лучей. Затем было установлено, что при облучении различных галогидных соединений щелочных металлов, как, например, каменной соли или сильвина, лучами Рентгена и последующем освещении их лучами видимого спектра, наблюдается резкое увеличение проводимости. Этот эффект находился в соответствии с другим: окрашиванием

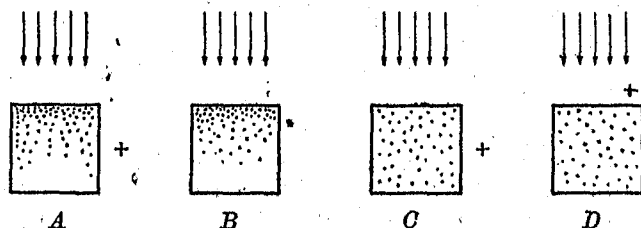


Рис. 16. Распределение абсорбционных центров. А и В — сильное поглощение, С и D — слабое поглощение света.

кристалла лучами Рентгена или под действием других агентов. Кристаллы принимали желтую окраску при умеренном освещении лучами Рентгена при комнатной температуре. Такая же окраска, по наблюдениям Ф. Гизеля и Зидентофа⁴⁹, наблюдалась при обработке прозрачных кристаллов каменной соли в парах натрия. Это осуществляется помещением кристалла в нагретый закрытый сосуд, содержащий пары натрия. Диффузия паров внутрь кристаллической решетки и сопровождается окраской кристалла. Гольдштейн наблюдал, что подобная же окраска прозрачных кристаллов каменной соли вызывается и ультрафиолетовыми лучами. С тех пор было найдено, что кристаллы галогидных соединений какого-либо из щелочных металлов окрашиваются под действием любого из вышеперечисленных агентов, т. е. при освещении их ультрафиолетовыми лучами, лучами Рентгена, а также при обработке в парах элемента, который образует катионы исследуемой соли; при этом такие кристаллы делаются фоточувствительными и обладают идентичными оптическими и фотоэлектрическими свойствами⁴⁷. Такие кристаллы были названы (как я уже отметил выше), кристаллами второго рода или аллохроматическими кристаллами.

Окрашивание приписывается наличию в них так называемых „центров“, образующихся под действием того или иного фактора. Кажется наиболее вероятным, что этими центрами являются нейтральные металлические частички, которые для случая желтой каменной соли могут быть индивидуальными атомами натрия. Основанием для предположения этой степени дисперсности служит установленный выше факт, заключающийся в том, что фотоэлектрические и оптические свойства окрашенных кристаллов совершенно одинаковы независимо от способа их окрашивания.

Также надо отметить, что для галоидных соединений щелочных металлов, энергия, соответствующая первой характеристичной полосе поглощения в крайней ультрафиолетовой области, хорошо совпадает с теоретическим значением энергии, необходимой для перемещения электрона от аниона к катиону^{82,71}. Галоиды серебра не обладают достаточно острыми характеристичными частотами для того, чтобы было возможно сделать подобное вычисление. Хорошо известно, что выцветание (bleaching) этих центров окрашивания сопровождается исчезновением их полосы поглощения. Спектр поглощения кристалла каменной соли после того как он обесцвечен, идентичен с спектром поглощения исходной бесцветной каменной соли, т. е. к кристаллу возвращаются исходные свойства. Это полное исчезновение полосы поглощения, обусловленной активными центрами, происходящими от освещения светом, не наблюдается для галоидных соединений серебра и таллия. Мы еще вернемся к этому вопросу позднее.

Оптические (поглощение) и фотоэлектрические свойства веществ зависят от степени коагуляции нейтральных металлических атомов. Это можно хорошо показать на примере желтой каменной соли, содержащей индивидуальные атомы натрия, диспергированные в кристалле и на голубой каменной соли, в которой атомы натрия собраны в большие группы. Размеры частичек, следовательно, меняются от размеров индивидуальных атомов до атомных групп коллоидальных размеров. До сих пор исследования были ограничены двумя крайними случаями, указанными выше (желтая и голубая каменная соль).

В первом случае было найдено простое соотношение между оптическим поглощением и фотоэлектрическими свойствами; для голубой каменной соли простой закономерности обнаружено не было⁴⁵. Мы еще вернемся в последующем разделе более детально к изучению этих центров и их отношения к скрытому фотографическому изображению. Рис. 17 изображает спектр поглощения и фотоэлектрический выход для кристалла каменной соли после освещения лучами Рентгена⁸³.

Сплошная кривая *E* изображает фотоэлектрический выход, а пунктирная кривая *a* изображает изменение константы поглощения в зависимости от длины волн.

Следует обратить внимание на поразительную разницу между соотношением оптического поглощения и фотоэлектрической спектральной чувствительности для этих аллохроматических кристаллов и таковым же соотношением для идиохроматических кристаллов, описанных на предыдущих страницах.

В идиохроматических кристаллах каждая кривая спектральной чувствительности имеет максимум, расположенный в полосе

поглощения со стороны длинных волн, и падает до неизмеримо малого значения внутри полосы; кривые же спектральной чувствительности для аллохроматических кристаллов совпадают с кривыми оптического поглощения. Изображенная на рис. 17 кривая спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности слегка смещена по отношению к другой в направлении к более длинным волнам, что можно было ожидать на основании квантовых соотношений. (Арсеньева⁴¹, с другой стороны, такого смещения не обнаружила, но отметила полное совпадение кривых оптического поглощения с кривыми фотоэлектрической чувствительности. Гудден¹⁸⁶ думал, что такое несогласие обусловлено тем обстоятельством, что Арсеньева не приняла во внимание поглощение света коллоидальными частичками.)

В желтой каменной соли при освещении подходящим светом возникает первичный ток, начальные значения которого пропорциональны интенсивности падающего света. Затем фототок постепенно спадает по причине образования положительного объемного заряда. Когда освещается весь кристалл полностью, достигается некоторое устойчивое значение первичного тока; при освещении только небольшой части кристалла, лежащей между двумя электродами, этот ток уменьшается постепенно до неизмеримо малой величины. Отрицательная часть первичного тока возникает, как и в случае идиохроматических кристаллов, менее

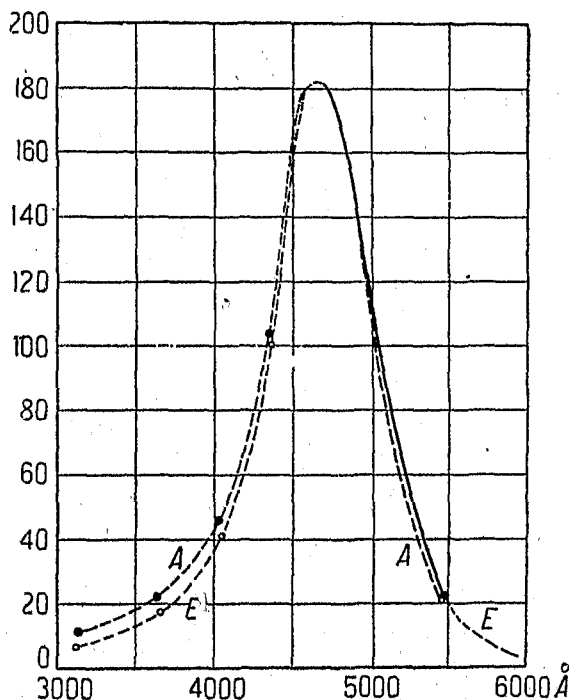


Рис. 17. Кривые спектрального распределения; E — фототока, A — коэффициента поглощения в желтой каменной соли.

чем через 10^{-4} сек. после начала освещения³¹. Первичный ток возрастает вначале пропорционально приложенной к кристаллу разности потенциалов, а затем наступает насыщение совершенно аналогично тому, что мы имели в случае идиоохроматических кристаллов. Поля, необходимые для получения тока насыщения в каменной соли, освещенной лучами Рентгена, гораздо выше, чем для цинковой обманки или алмаза. Действительно, вплоть до 1928 года такое насыщение в ней получено не было; в этом же году Флехсиг⁵⁹ получил насыщение, применяя исключительно тонкие пластинки, вырезанные по плоскости спайности, из кристалла каменной соли (толщиной в 0,1 мм).

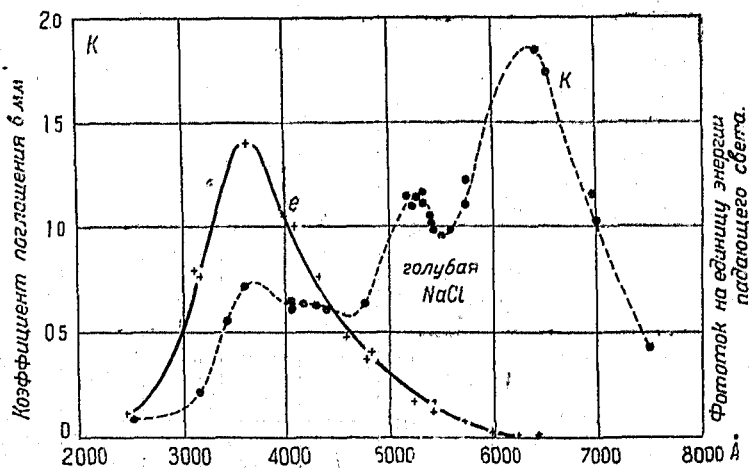


Рис. 18. Спектральное распределение фототока; e — коэффициента поглощения; K — в голубой каменной соли.

Более ранние исследования квантового выхода (quantum efficiency) в каменной соли (Джулай³⁸) дали для выхода значения $\sim \frac{1}{3000}$ эквивалентной величины, но так как эти измерения производились с напряжениями, при которых насыщение еще не было достигнуто, то было невозможно определенно решить: проходят ли электроны только $\frac{1}{3000}$ (среднее значение) всей толщины кристалла или же только часть поглощенного света идет на вырывание электронов. Напряжение насыщения, найденное Флехсигом, хорошо совпадало с значением, которое можно было ожидать из измерений Джулай*, так что это можно рассматривать как другую проверку закона Эйнштейна. Этот результат позволяет все до сих пор изученные процессы

* Джулай считал, что электроны продвигаются в среднем на $\frac{1}{3000}$ толщины кристалла. Экстраполированное значение напряжения насыщения совпадает со значением напряжения насыщения, найденным Флехсигом.

объединить одной общей схемой, не считающейся с природой активных центров. Опыты, опубликованные Подашевским^{62,64}, показали, что фототок уменьшается с увеличением пластической деформации. Это явление сопровождается смещением положения максимума и длинноволновой части кривой спектральной чувствительности по направлению к более длинным волнам. Если деформирующая нагрузка удаляется, то распределение спектральной чувствительности постепенно, в течение немногих дней, возвращается к своему прежнему состоянию. Для каменной соли с включенными частичками натрия коллоидальных размеров уже не существует простой связи между оптическим поглощением и фоточувствительностью. Рис. 18 изображает полную кривую поглощения и кривую фотоэлектрической чувствительности для голубой каменной соли⁴⁵ (содержащей субмикроскопические частички натрия). Гудден и Поль предполагают, что поглощение света ведет не только к вырыванию валентных электронов, но и к нагреванию кристалла. Это, кажется, можно считать правдоподобным объяснением отсутствия полного сходства между спектром поглощения и кривой фотоэлектрической чувствительности.

Сходство между кривыми спектральной чувствительности для внешнего фотоэффекта для металлического натрия и кривыми для внутреннего фотоэффекта для голубой каменной соли настолько поразительно, что приводит к мысли о связи между этими двумя кривыми⁶¹. Было найдено, что если после первого освещения кристалла освещать его светом с более длинными волнами, то не наблюдается дополнительного течения зарядов.

Различные стадии прохождения первичных токов в кристаллах окрашенной каменной соли очень ясно иллюстрируются измерениями, произведенными при различных температурах и интенсивностях света, как показано на рис. 19 и 20³⁵. Эти измерения

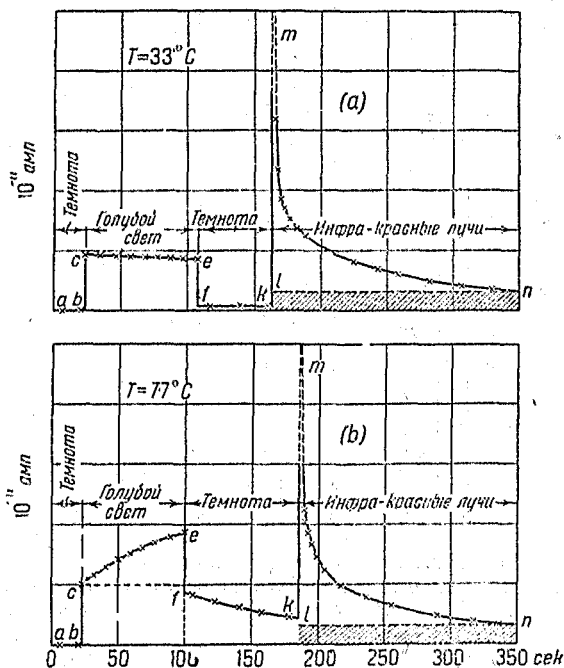


Рис. 19. Фототок в каменной соли при 33°C и 77°C . Малая интенсивность света.

ния были сделаны при трех различных температурах и для двух интенсивностей освещения. Участок кривой *bc* на рис. 19, *a* соответствует внезапному скачку отрицательной части первичного тока в начале освещения, после чего наступает течение тока через кристалл. Легкое спадание тока связано с медленным образованием положительного пространственного заряда. К концу периода освещения ток падает до нового значения *f*. В темноте через кристалл течет ток *fk*, который является положительным первичным током. При освещении инфракрасными лучами большая часть положительных зарядов смещается к катоду. Косо заштрихованная площадь соответствует течению этого тока, который можно наблюдать значительное время при этой температуре. Рис. 20, *b*, изображает подобные же измерения, но проведенные при температуре в 77°C . Ток в начале освещения достигает приблизительно того же значения, как и в предыдущем случае (33°C). Однако ток постепенно возрастает вследствие

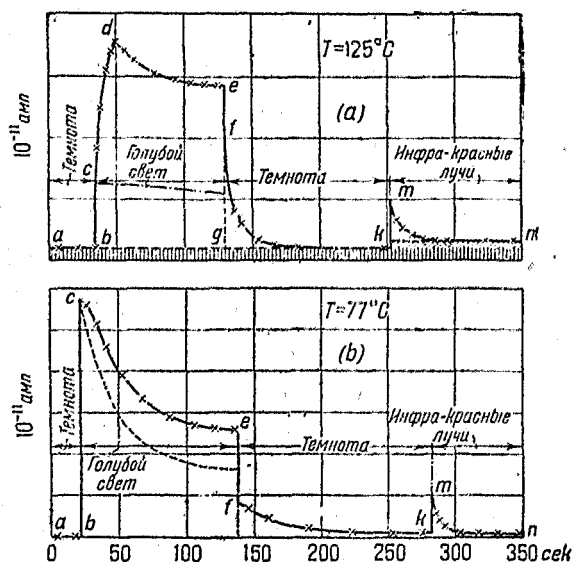


Рис. 20. Фототок в каменной соли; *a* — при 125°C (малая интенсивность освещения), *b* — при 77°C (большая интенсивность освещения).

движения захваченных электронов и более свободного движения положительных ионов, образующих первичный положительный ток. Поведение кристалла в течение последующих периодов темноты и освещения инфракрасными лучами совпадает с поведением кристалла при 33°C . Рис. 20, *a* несомненно более сложен. Кривая *cde* изображает мгновенное возрастание первичного отрицательного тока с последующим спаданием и по общему характеру несколько подобна кривой для опыта при 77°C ; фундаментальное значение имеет величина *d*, которой достигает ток.

Малая величина тока в последующие периоды темноты и освещения инфракрасными лучами вполне ясно показывает, что большая часть положительного первичного тока течет одновременно с отрицательным. Площадь, заштрихованная вертикальными штрихами, соответствует электролитической проводимости каменной соли при этой повышенной температуре. Рис. 20, *b* соответствует условиям рис. 19, *b*, но только для значительно

большей интенсивности света. Отрицательный первичный ток быстро уменьшается с увеличением времени освещения (кривая *се*). Эти кривые достаточно ясно показывают, что при изучении первичного фотоэлектрического явления следует пользоваться только начальным значением первичного тока.

Возбуждение кристалла и положительный первичный фотоэлектрический ток

Рентген и Иоффе¹³ в своих ранних исследованиях нашли, что кривые спектрального распределения чувствительности желтой каменной соли, окрашенной при освещении лучами Рентгена, зависят от порядка, в каком производятся измерения. Когда измерения делаются последовательно все с более и более длинными волнами, тогда максимум кривой ниже и притом сильнее растянут по направлению к красным лучам, чем когда измерения производятся с последовательно уменьшающимися по длине волнами. Это особое явление можно объяснить на основании данных Гуддена и Поля. Кривые, построенные на основании измерений поглощения света в желтой каменной соли, меняются совершенно таким же образом, как и кривые спектральной чувствительности по данным Рентгена и Иоффе.

Кривая 1 на рис. 21, *a* изображает кривую поглощения для кристалла каменной соли, построенную на основании ряда измерений при различных длинах волн, с освещением кристалла инфракрасным светом в промежутке между каждой парой измерений¹⁴. Предполагается, что инфракрасный свет возвращает кристалл к так называемому „нормальному состоянию“. Когда, однако, измерения производятся с указанной длиной волны с периодом освещения, отвечающим частоте близкой к высокочастотному концу индуцированной полосы абсорбции, — получается кривая 2 вышеуказанного рисунка.

Кривые 1 и 2 на рис. 21, *b*, относящиеся вместо коэффициента поглощения к фотоэлектрическому эффекту, получены таким же образом. Изменение состояния кристалла под действием видимого или ультрафиолетового света, сказывающееся на измене-

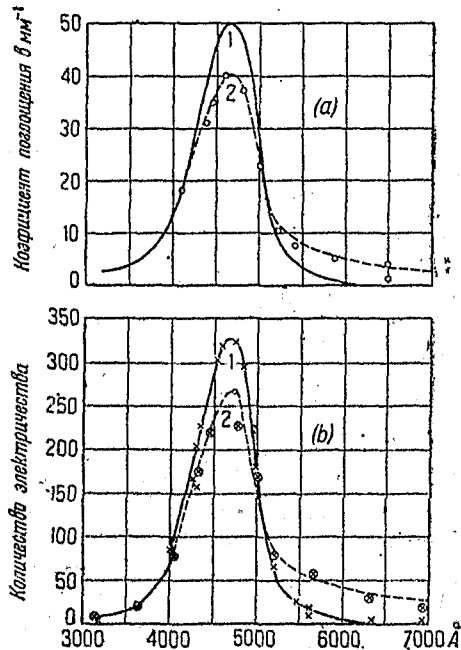


Рис. 21. Спектральное распределение фототока и поглощения в каменной соли.

нии поглощающей способности и фотоэлектрического выхода, называется „возбуждением“; кристалл, как говорят, находится в возбужденном состоянии.

Недостатки кристалла и нагревание кристаллов влияют на поглощение света в большинстве случаев так же, как и возбуждение. Флехсиг⁴³ нашел, что синтетические кристаллы каменной соли обладают гораздо более широкой и плоской (flatter) полосой поглощения, чем натуральные кристаллы.

С понижением температуры полоса поглощения становится уже и максимум смещается по направлению к более коротким длинам волн. Величина возбуждения, измеренная по разности

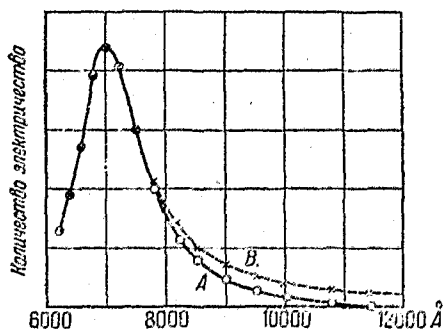


Рис. 22. Спектральное распределение фототока в красной изолирующей модификации селена; A — нормальное состояние, B — „возбужденное“ состояние.

коэффициентов поглощения из кривых 1 и 2 (рис. 21, а), является также функцией температуры, — чем ниже t , тем больше достижимое возбуждение. Возбуждение наблюдалось на целом ряде галоидных соединений щелочных металлов; у галоидных соединений серебра и таллия оно не наблюдается⁷⁶. Исследование действия возбуждения на поглощение в идиохроматических кристаллах производилось только с алмазом в области длинноволновой части полосы поглощения и к тому же очень не полно. Поглощение этой спектральной области увеличивается при возбуждении по тому же закону, как и в случае галоидных соединений щелочных металлов. Измерениям внутри полосы поглощения мешают экспериментальные трудности. В красной изолирующей модификации селена возбуждение увеличивает чувствительность (рис. 22) к длинным волнам, подобно тому, что мы имеем в случае желтой каменной соли; в остальной же части кривой спектральной чувствительности никакого заметного изменения не обнаруживается³⁴.

Кристаллы были слишком маленькими для возможности измерения поглощения; тем не менее можно предполагать, что поглощение изменилось бы в основном таким же образом. Результаты этих исследований, очень возможно, можно рассматривать как иллюстрацию различия в характере возбуждения для двух классов кристаллов. В многочисленных исследованиях, произведенных за последние годы в лаборатории Поля, придерживались скорее взгляда, отводившего главную роль центрам в самих кристаллах, чем взгляда, на основании которого можно рассматривать нормальные атомы или ионы как „гнезда“, где происходят фотоэлектрические процессы. Мое мнение заклю-

частея в том, что существует очень мало прямых доказательств, подтверждающих эту точку зрения; однако некоторые наблюдения указывают на то, что это так. Дальнейшая трудность заключается в понимании того, что не существует хорошо определенного фотоэлектрического порога для начала вырывания электрона светом внутри кристалла, если рассматривать нормальные атомы или ионы пространственной решетки как места, где этот процесс имеет место. Различия в форме полосы поглощения, наблюдаемые для кристаллов различной степени несовершенства, указывают на то обстоятельство, что центры непосредственно зависят от физического состояния кристалла. Этот взгляд Поля и сотрудников весьма близко совпадает с теорией, предложенной Смекалем для объяснения электролитической проводимости в солях, в которых большую часть электропроводности при низких температурах он приписывает так называемым „Lockeionen“, расположенным в нарушенных местах в решетке. Цвикки постулировал существование мозаичной структуры в кристаллах, обусловленной существованием в кристалле областей различной плотности. Дальнейшее рассмотрение подобных теорий завело бы нас слишком далеко в сторону.

Возбуждение, можно думать, возникает из-за нарушения внутренней структуры кристалла, обусловленного вырыванием электронов поглощаемым светом⁴⁴. Когда свет вырывает из активного центра электрон, то электрон под действием приложенного электрического поля начинает двигаться через кристаллическую решетку; если поля нет, то электрон, возможно, продвигается на некоторое расстояние от активного центра за счет энергии, полученной от поглощенного фотона. Когда кристалл достаточно свободен от неоднородностей (от несовершенных мест), то при высоких напряжениях достигается, наконец, ток насыщения, как было описано в предыдущем разделе, и электроны покидают кристаллы. Центры при этом заряжаются положительно. Полоса поглощения должна при этом сдвинуться по направлению к более коротким длинам волн, если представить себе, что центры остаются заряженными положительно. Принимая во внимание тот факт, что область поглощения не сдвигается в этом ожидаемом направлении, предполагают, что центры теряют свой положительный заряд, возвращаясь при этом, более или менее, в их первоначальное состояние. Гудден и Поль считают, что потеря положительного заряда центром заключается в захвате электрона от соседнего иона или атома. Эти процессы продолжаются затем до тех пор, пока центры не попадают в сферу сильного влияния положительных зарядов, находящихся в непосредственном соседстве с ними, и таким образом получают возможность поглощать свет с меньшей частотой, чем это было возможно до сих пор.

Это должно бы сказаться на расширении и увеличении поглощения в области адсорбции со стороны длинных волн. Пока

продолжается процесс вырывания электронов с последующим улавливанием их соседними центрами, объем, где происходит это улавливание, испытывает изменения, подобные рекристаллизации; оставшиеся положительные ионы при этом получают электроны от другой более близкой к катоду группы и таким образом нейтрализуются. Этот процесс, вероятно, продолжается до тех пор, пока весь неуравновешенный положительный заряд, оставшийся после ухода электронов, не будет нейтрализован

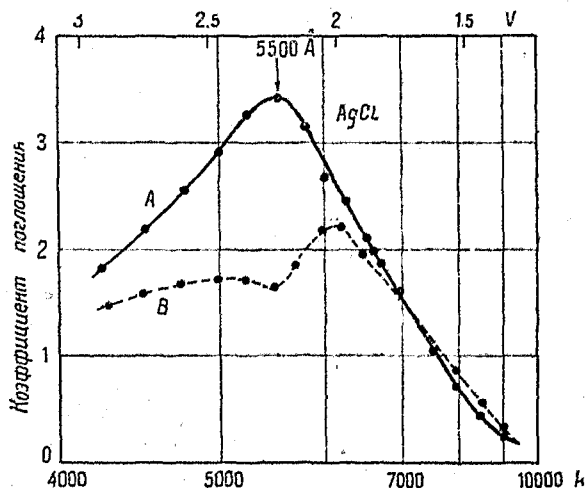


Рис. 23. Спектр поглощения окрашивающих центров в AgCl ; A — нормальная адсорбционная кривая; B — поглощение после освещения интенсивным светом с $\lambda = 5500 \text{ Å}$.

электронами, — процесс, который проявляется в виде положительного первичного тока.

Этот процесс может быть ускорен, как на это уже указывалось в предыдущих разделах, с помощью света с большими длинами волн или нагреванием. Чем ниже температура, тем он медленнее. Осталось произвести большую работу для разъяснения в этом деле роли длинноволнового света.

Окрашивающие центры в аллохроматических кристаллах. Фотографическое скрытое изображение

Аллохроматические кристаллы можно сделать фоточувствительными несколькими процессами, рассмотренными в разделе, посвященном общим фотоэлектрическим свойствам таких кристаллов. Из этих различных процессов (освещение лучами Рентгена или ультрафиолетовыми лучами, выдерживание кристалла в парах металла, образующего катион кристалла) для производств количественных измерений и образования подобных центров наиболее удобно освещение ультрафиолетовым светом. Любой поглощенный свет за исключением остаточных лучей и инфракрасных лучей, увеличивает число этих центров, свойства которых не зависят от длины волны примененного света. Галогидные соединения щелочных металлов, в общем, обладают характеристичными полосами поглощения, лежащими в далекой ультрафиолетовой области спектра, в то время как окрашивающие центры поглощают свет в видимой части спектра; их

полосы абсорбции имеют простую колоколообразную форму. Центры исчезают при освещении кристалла светом, который они поглощают. Поглощение обесцвеченного кристалла (bleached crystal) ограничивается первоначальным характеристическим поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Процесс обесцвечивания (bleaching) не обратим в противоположность обратимому возбуждению (excitation). Оба процесса часто встречаются вместе, причем относительное преобладание того или другого является функцией температуры. Для галоидных соединений щелочных металлов свет любой частоты, лежащей

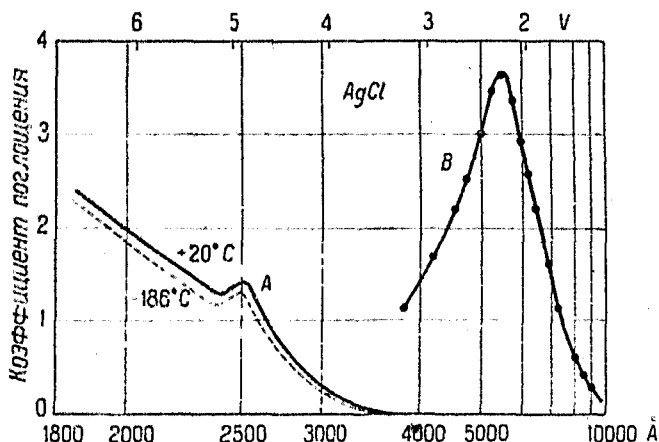
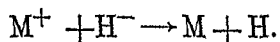


Рис. 24. Спектр поглощения AgCl ; *A* — характеристическая полоса поглощения, коэффициент поглощения порядка 10^{-3} мм^{-1} ; *B* — индуцированная полоса поглощения, максимальное значение коэффициента поглощения порядка $0,1 \text{ мм}^{-1}$.

внутри полосы поглощения введенных центров, способен обесцвечивать все центры: в случае галоидов серебра свет какой-либо частоты обесцвечивает только часть центров.

Лучше всего это представлено на рис. 23. Сплошная линия *A* представляет поглощение окрашивающих центров ⁷⁵. После освещения интенсивным пучком света с длиной волны в 5500 Å поглощение AgI значительно изменяется в области, близкой к этой длине волны, не меняясь заметно в других частях полосы поглощения. Это показано пунктирной кривой *B*. Обесцвечивание введенных центров в некоторых галоидных соединениях серебра протекает очень трудно благодаря частичному совпадению областей характеристического поглощения неокрашенного кристалла с областью поглощения окрашивающих центров, так что свет одного и того же состава одновременно обесцвечивает и окрашивает вещество. Рис. 24 иллюстрирует такое частичное совпа-

дение (перекрывание) двух областей поглощения для хлористого серебра⁷⁵. Галоидные соединения серебра в противоположность галоидным соединениям щелочных металлов не обладают резко выраженным характеристическим максимумом поглощения. Образование центров под действием света состоит в переносе электрона от отрицательного к положительному иону в кристаллической решетке. Это можно представить следующей схемой:



Эта теория была предложена Фаянсом, и независимо от него Шенпардом и Тривелли для объяснения образования скрытого фотографического изображения. Скрытое изображение в случае эмульсий AgBr состоит из свободного серебра и брома; серебро образует ядра, на которые благодаря химической реак-

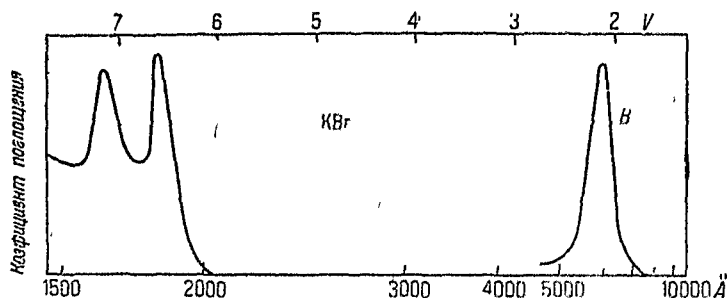


Рис. 25. Спектр поглощения KBr; A — характеристичная полоса поглощения, B — индуцированная, полоса поглощения.

ции проявления откладывается дополнительное серебро. Полю и Хильшу^{75,79} удалось получить концентрацию введенных центров в отдельном кристалле AgBr, сравнимую с концентрацией их в обыкновенном скрытом фотографическом изображении. На основании оптических измерений они нашли, что эта концентрация была равна $\approx 3,6 \cdot 10^{15}$, или один центр приходился на каждые $6,2 \cdot 10^6$ молекул. Было найдено, что закон квантовой эквивалентности выполнялся для малых концентраций введенных центров в отдельном кристалле AgBr, т. е. один центр образовывался на каждый поглощенный квант света.

Эггерт и Ноддак нашли, что приблизительно один атом серебра освобождается на каждый квант поглощенного света в тонком слое эмульсии AgBr. Это точное сходство между результатами, полученными на отдельном кристалле AgBr и эмульсиях AgBr, привело Поля и Хильша к идентификации окрашивающих центров со скрытым фотографическим изображением. Интересно также отметить, что, чем более несовершенен кристалл, тем больше концентрация центров. Рис. 25 показывает в противоположность наличию тесной связи между характери-

стической областью поглощения и таковой же скрытого изображения в AgCl ясно выраженное различие между положением этих двух областей для KBr ⁸². Это, однако, является характерным вообще для галоидных соединений щелочных металлов. Удивительные результаты, приведенные на рис. 26, были получены при освещении предварительно „окрашенного“ кристалла KBr светом, длина волны которого лежит в полосе поглощения скрытого изображения. Кривая OAB построена на основании баллистических измерений количества электричества как функции продолжительности освещения для свежеекрасненного кристалла KBr . Измерения, полученные при последующем освещении тем же светом, приведены в виде кривой OC . Участок OA на кривой OAB обусловлен, как можно думать, разрушением центров, предварительно образованных освещением ультрафиолетовыми лучами, участок AB и кривая OC обусловлены одновременным образованием и разрушением центров.

Это объяснение заставляет признать частичное совпадение характеристической полосы поглощения и полосы поглощения скрытого изображения. Существование подобного частичного совпадения областей поглощения дает возможность проследить длинноволновую часть характеристической полосы поглощения

до значительно более длинных волн, чем это возможно при помощи обыкновенных фотометрических методов. Этот метод зависит от того факта, что в кристалле при наличии приложенного напряжения не наблюдается никакого движения заряда для случая окрашивающих центров, тогда как освещение скрытого изображения светом подходящей длины волны сопровождается течением электронов при тех же условиях. Это позволяет освещать прозрачный кристалл светом с длиной волны, лежащей в длинноволновой части характеристичной полосы поглощения, и затем удостовериться, имеется или нет поглощение. Если имеется поглощение, то при освещении кристалла светом, соответствующим длинноволновой части области поглощения окрашивающих центров, возникает фототок. Таким путем Хильш и Поль смогли проследить первую характеристическую полосу поглощения до 3650 \AA .

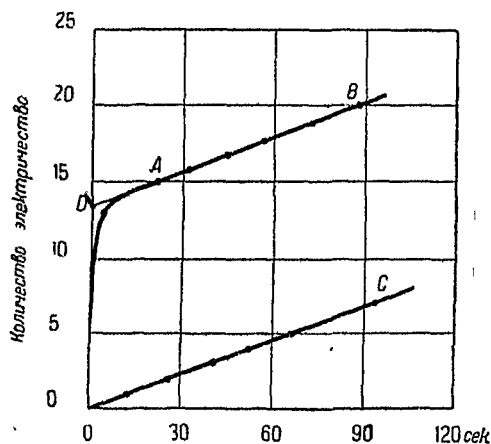


Рис. 26. Фототок в KBr как функция продолжительности освещения.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В годы от 1900 до 1917 было обнаружено, что громадное число неорганических и органических твердых веществ обладают фоточувствительностью, имеющей характер подобный фоточувствительности селена. Среди более или менее простых неорганических соединений следует назвать стибнит (Sb_2S_3), нодистую ртуть (HgJ_2), молибденит (MoS_2), закись меди (Cu_2O), висмутинит (Bi_2S_3), аргентит (Ag_2S), галоидные соединения серебра и таллия и иод; кроме того, многие сложные металлические сульфиды, карбонаты, а также конкурента селеновому фотоэлементу — таллофид. Все исследования были выполнены на поликристаллических веществах; первичный ток, рассмотренный

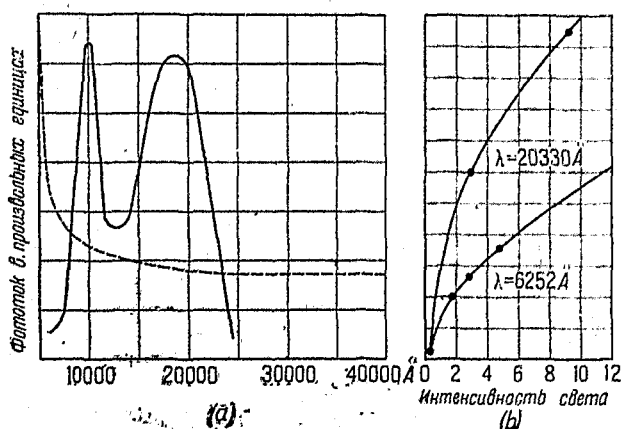


Рис. 27. Спектральное распределение фототока и поглощения в минерале молибденита; a — фототок; — поглощение, b — фототок как функция интенсивности света.

селена является фоточувствительной и обладает фотоэлектрическими свойствами, позволяющими отнести ее к группе изоляторов, заключающей алмаз, цинковую обманку и т. д. Однако это не оправдывает последнего утверждения Иоффе¹, что фотопроводимость в серой металлической модификации селена в значительной мере разъяснена. Это исследование полупроводников имеет интерес для этого раздела, главным образом, вследствие резко выраженного сходства их фотоэлектрических характеристик со вторичными токами, рассмотренными в предыдущем разделе. Это всего лучше видно из обширных исследований, произведенных Кобленцем и его сотрудниками в „Bureau of standards U. S. A.“. Рис. 27, a показывает результаты, полученные для минерала молибденита (MoS_2)^{108, 109, 107}. Фотоэлектрический ток медленно возрастает при переходе от глубокой инфракрасной части спектра к более коротким волнам.

в предыдущих разделах, не был наблюдаем, вероятно из-за загрязненности и неоднородности веществ. (Очень большое число исследований, посвященных изучению серой металлической модификации селена (около 2000 работ), не внесли понимания со соответствующих процессов. Это досталось на долю Гуддена и Поля, которые открыли, что красная изолирующая модификация

Это напоминает поведение первичных токов, наблюдаемых в идиохромахических кристаллах изоляторов. Оптическое поглощение, простирающееся и в инфракрасную область спектра, приписывается электронной темновой проводимости этого вещества. Рис. 27, *b* изображает изменение фотоэлектрического тока с интенсивностью света для двух длин волн. Интересно отметить, что чем больше длина волны падающего света, тем зависимость между фотоэлектрическим током и интенсивностью света ближе к прямой пропорциональности. Рис. 28, *a* показывает изменение фотоэлектрического тока как функции продолжительности освещения для волн различной длины в MoS_2 . Сходство наиболее резко выражено между этими кривыми и кривыми для серого металлического селена и поликристаллического ZnS . Рис 28, *b*, иллюстрирует влияние температуры и приложенного напряжения на кривые спектральной чувствительности для кристаллов MoS_2 . Во многих из этих исследований приходилось сталкиваться со значительной темновой проводимостью. Напряжения при различных температурах менялись для того, чтобы получать темновые токи равных величин. Эта процедура до некоторой степени маскировала влияние температуры на кривые спектральной чувствительности. Кривые вполне ясно показывают произвол в выборе значений тока. (Они имеют сходство с кривыми, приведенными в разделе, трактующем о вторичных токах в изоляторах. Электрические токи, возникающие при освещении веществ, идентифицировались Гудденом и Полем с вторичными токами. Кривая фотоэлектрической отдачи не может рассматриваться как физическая константа вещества, так как она является

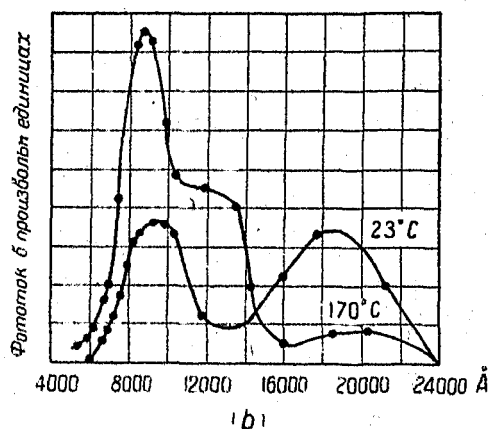
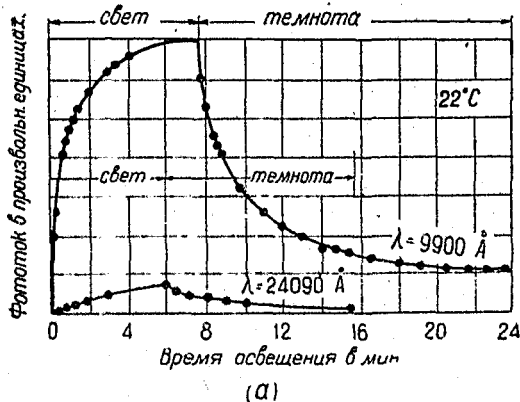


Рис. 28. Молибденит; *a* — фототок в зависимости от продолжительности освещения, *b* — спектральное распределение фотоэлектрической чувствительности при 23° и 170° С.

функцией его истории так же, как и интенсивности света, температуры и приложенного напряжения. Измерения, произведенные сначала Пфундом²⁵, а затем Кобленцом¹¹⁵ с закисью меди, показали, что это вещество следует отнести к полупроводникам, дающим только вторичные фотоэлектрические токи. Недавно, однако Гудден⁸⁷ опубликовал измерения, произведенные в лаборатории в Эрлангене, которые показали, что фотоэлектрические токи, получаемые в тех же условиях, обладают характеристиками, свойственными первичным токам.

Опубликованные измерения фотоэлектрического тока в иодистой ртути^{86, 118, 119, 120} показали, что в этом случае наблюдаются только вторичные токи. Однако, последние данные автора для отдельных кристаллов HgJ_2 указывают на то, что, когда приняты меры для исключения поверхностной проводимости, тогда наблюдаются первичные фототоки.

Селен (металлическая модификация)

Все исследования металлического селена вплоть до 1913 года производились исключительно на поликристаллическом веще-

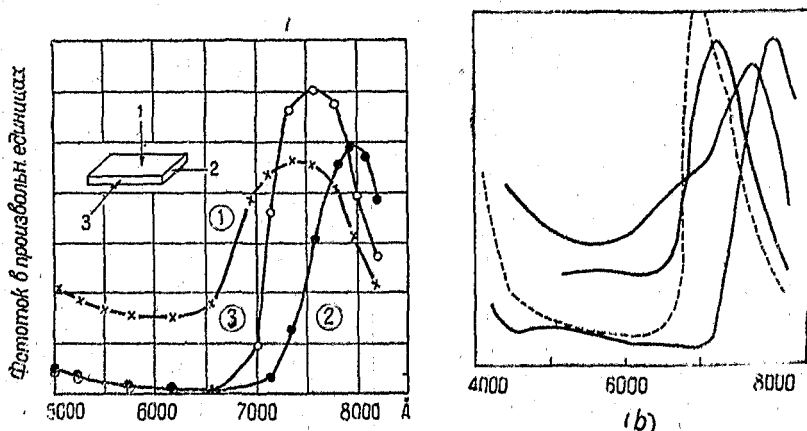


Рис. 29. Распределение фотоэлектрической чувствительности по спектру для монокристалла металлического селена; *a* — зависимость фототока в монокристалле селена от направления освещения, *b* — кривые спектральной чувствительности для ряда монокристаллов.

стве. Это вещество делалось фоточувствительным при нагревании предварительно отложенного аморфного селена при температуре около 150°C и переходе его в светочувствительную металлическую модификацию. Первый значительный шаг к разъяснению вопроса был сделан Броуном^{84, 87, 188} и его сотрудниками, когда они получили монокристаллы фоточувствительного селена из паровой фазы.

Фотоэлектрические измерения на этих кристаллах показали, что кривые спектральной чувствительности зависят от ориентации кристалла по отношению к лучу света. Рис. 29, *a* изображает изменение фотоэлектрического тока как функции длины волны от ориентации пучка падающего света по отношению к кристаллу. Употреблялось исключительно поперечное освещение. На рис. 29, *b* приведены кривые спектральной чувствительности для нескольких отдельных кристаллов. Эти кривые (рис. 29, *b*) походят на кривые спектральной чувствительности продажных селеновых фотоэлементов, различно изготовленных. Изменение тока при освещении селена пропорционально не интенсивности света, а корню квадратному из нее. Это верно как для монокристаллов, так и для поликристаллического селена.

Передающее действие

Броун⁸⁸⁻⁹⁰ наблюдал, что если монокристалл селена поместить между электродами и включить электроды последовательно с батареей и гальванометром, то при освещении той части кристалла, которая выдается за электроды, все же наблюдается изменение проводимости кристалла в части, лежащей между электродами. Фотоэлектрические характеристики этого так называемого „transmitted effect“ идентичны с кривыми, изображающими нормальное изменение проводимости селена при освещении его между двумя электродами. Обширные поиски не обнаружили существования этого таинственного эффекта в других фоточувствительных веществах. Это привело Гуддена¹³⁵ к сомнению о его наличии вообще. Я повторял и подтвердил наблюдения Броуна на гексагональных монокристаллах селена около 2 см длиной. Общая радиация от вольфрамовой лампы падала на малую часть кристалла на расстоянии около 10 мм от внешнего края электродов. Исследования фотоэлектрического выхода (response) как функции интенсивности света, проведенное на многих кристаллах, показало, что фотоэлектрический ток пропорционален интенсивности света, в то время как для других кристаллов он пропорционален корню квадратному из интенсивности падающего света. Я не был в состоянии найти причину этих противоречивых результатов.

Возникновение электродвижущей силы в полупроводниках, при освещении

Возникновение электродвижущей силы, возбуждаемой светом в фоточувствительных полупроводниках, сопровождаемое изменением сопротивления полупроводника, наблюдалось за последние несколько десятилетий у многих веществ. Адамс и Дай¹³ отметили, что при освещении места контакта кусков Pt и Se¹⁷

соединенных последовательно с гальванометром (без батарей) в системе возникает электрический ток. Подобный же эффект наблюдается как в различных продажных селеновых элементах, так и в отдельных кристаллах металлической модификации Se. Другие вещества обнаруживают такие же свойства; например, можно назвать молибденит $[\text{MoS}_2]$, аргентит (Ag_2S) , акантит (Ag_2S) Cu_2S , Cu_2O , PbS , алмаз.

Грондаль и Гейгер^{147,148}, как кажется, являются первыми, наблюдавшими возникновение электродвижущей силы при освещении меднозакисных выпрямителей со стороны записи меди. Освещение вызывает течение электрического тока, когда основная медь соединена последовательно с малоомным гальванометром и вспомогательным электродом на поверхности Cu_2O , без внешнего источника потенциала. Рис. 30 изображает схематически выпрямитель и схему соединений.

Возникновение электродвижущей силы в Cu_2O -выпрямителе было тщательно исследовано Шоттки^{150,151,154,161}, Ауэрсом^{149,177}, Кершбаумом^{149,152,178}, и их сотрудниками, а также Ланге^{151,159}, Перукка, Даглио^{153,172}, Тейхманном¹⁵⁸ и другими.

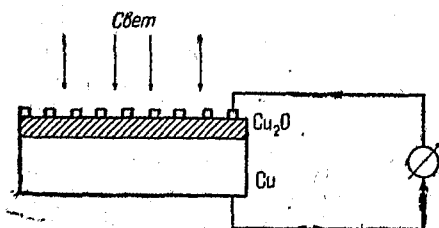


Рис. 30. Схема вентиляльного меднозакисного фотоэлемента. Проволочная сетка, обозначенная на рисунке маленькими прямоугольниками, образует вспомогательный электрод на поверхности Cu_2O . Стрелки указывают направление движения электронного тока во внешней цепи.

Фотоэлементы образуются окислением поверхности маленьких медных пластинок. (Кислительный процесс приводит к образованию Cu_2O — с внешним слоем CuO . Окись меди, затем, удаляется с поверхности Cu_2O путем растворения в подходящем растворе, оставляя прозрачный слой красной Cu_2O на основной меди. Электрод на поверхности Cu_2O обычно состоит из тонкой прозрачной металлической пленки, или из проволочной сетки или, наконец, спирали. Токи, получаемые при

освещении, варьируют по величине от 10^{-4} до 10^{-5} А Lin .

Шоттки^{150,151,149} и его сотрудники заключили на основании изучения фотоэлектродвижущей силы и выпрямления, что на границе между основной медью и Cu_2O существует какой-то чрезвычайно тонкий слой, обуславливающий возникновение как фотоэлектродвижущей силы, так и выпрямительного эффекта. Этот „запорный слой“ („blocking layer“ „Sperrschicht“) препятствует электронам проходить по направлению от Cu_2O к металлу меди, но позволяет им сравнительно легко проходить в противоположном направлении. Различие в кажущемся сопротивлении запорного слоя для прохождения электронов в двух противоположных направлениях ведет к выпрямлению электрического тока. Опыты привели к удивительному результату,

заключающемся в том, что поток электронов, возникающий при освещении, без приложения внешней электродвижущей силы, противоположен току электронов в пропускающем направлении при употреблении элемента как выпрямителя. При освещении поверхности Cu_2O (слой Cu_2O достаточно тонок для того, чтобы свет мог проникнуть через него до заборного слоя) электроны текут от окиси меди в медь. Возникающий вследствие этого фотоэлектрический ток прямо пропорционален интенсивности света. Если оба электрода не замкнуты через внешнюю цепь, то образующаяся электродвижущая сила не пропорциональна интенсивности падающего света. Это показано на рис. 31, где представлена

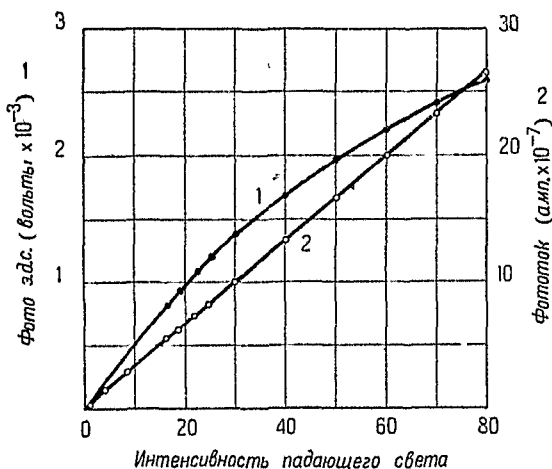


Рис. 31. Зависимость фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света для вентильного медноокисного фотоэлемента (с тыловым эффектом).

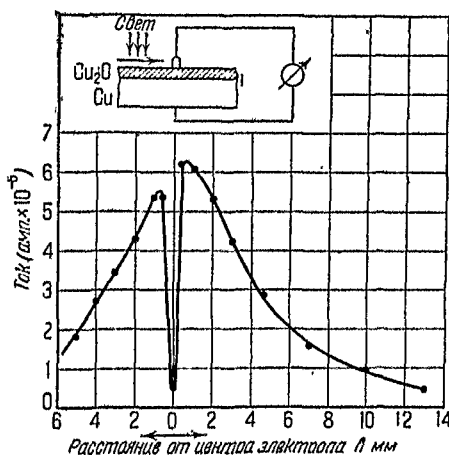


Рис. 32. Зависимость фототока от положения пучка падающего света по отношению к вспомогательному электроду.

сти Cu_2O . Это изменение фототока в зависимости от расстояния освещаемой области от электрода было связано с утечкой

зависимость фотоэлектрического тока (без внешней батареи) и фотоэлектродвижущей силы (для замкнутой цепи) от интенсивности света для тылового медноокисного фотоэлемента (будет определено позднее). Объяснение явления дано Ауэрсом и Кершбаумом¹⁴⁹, которые показали, что если элемент рассматривать как эквивалентный полюс тока, а не источник напряжения, то наблюдаемые характеристики легко объяснимы. Рис. 32 показывает изменение фотоэлектрического тока при движении светового пучка по поверхности Cu_2O ¹⁵¹. Ток увеличивается при приближении светового пучка к маленькому золотому электроду на поверхности

электронов обратно в слой Cu_2O . Форма кривой на рис. 32 толковалась Ауэрсом и Кершбаумом как доказательство уменьшения фототока при прохождении через слой Cu_2O к электроду. Уменьшение тока пропорционально квадратному корню из произведения сопротивления слоя Cu_2O и проводимости утечки заpornого слоя.

Вольт-амперные характеристики меднозакисного элемента в темноте и при освещении показаны на рис. 33. Различие в значениях электронного тока в двух случаях делается тем меньше, чем более положительным становится электрод на $\text{Cu}_2\text{O}^{149}$.

Можно думать, что это обусловлено увеличением изменения в проводимости Cu_2O под действием света; фотоэлектродвижущая

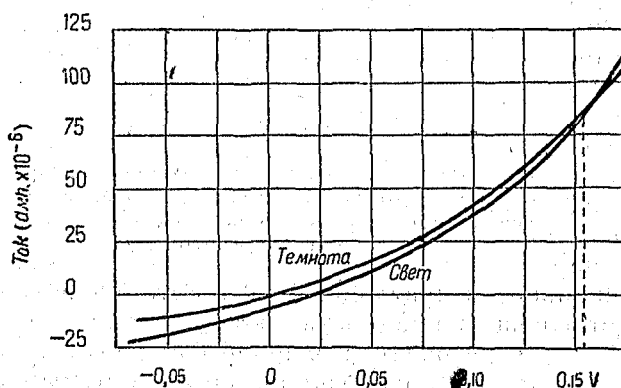


Рис. 33. Вольт-амперные характеристики для меднозакисного фотоэлемента.

сила преобладает до тех пор, пока приложенное напряжение мало.

Элементы, рассмотренные до сих пор в этом параграфе, были так называемые фотоэлементы с тыловым эффектом. В этих элементах фотоэффект происходит на границе Cu_2O — Cu и связан с гипотетическим заpornым слоем. Дюме и Шоттки

нашли, что освещение поверхности Cu_2O , покрытой прозрачной металлической пленкой, вызывает электронный ток, текущий от Cu_2O в эту поверхностную пленку; т. е. имеющий направление, противоположное направлению электронного тока в элементах с тыловым фотоэффектом. Было найдено, что величина фототока на единицу световой энергии увеличивается в том случае, если перед нанесением металлического электрода Cu_2O протравливается каким-либо подходящим агентом. Этот фотоэлектрический процесс возникает в переходном слое между Cu_2O и металлической пленкой. Элементы с таким эффектом называются фотоэлементами с фронтовым эффектом¹⁶⁴. В селеновом элементе, недавно описанном Бергманом¹⁶⁴, наблюдается только фронтовой фотоэффект. Эти элементы изготавливаются так: селен наносится (разбрызгиванием) на маленькие железные диски и затем покрывается распылением прозрачным слоем золота или серебра; селен должен быть предварительно переведен в фоточувствительную металлическую модификацию. Электроны текут от селена к распыленной металлической пленке. Кривые зависимости

фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света качественно такие же как и для меднозакисных фотоэлементов. Дембер^{186,189} недавно опубликовал измерения с большими отдельными кристаллами минерала куприта (Cu_2O), которые, как кажется, указывают на то, что направление падающего светового пучка по отношению к электроду определяет полярность электродвижущей силы. Бергман^{179,181} с тех пор опубликовал свои исследования над целым рядом фоточувствительных полупроводников, у которых также наблюдался этот эффект.

Дембер¹⁸⁸, обсуждая свои результаты, указывает на то, что возникновение фотоэлектродвижущей силы не может полностью быть объяснено наличием запорного слоя и что следует искать других причин.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Лукирский, «Ж. Р. Ф. Х. О.», 1916 (A. F. Ioffé, «The physics of Crystals», New York, McGraw-Hill, 1928).
2. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden, «Zs. Physik», **2**, 361, 1920.
3. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden, «Zs. Physik», **2**, 181, 1920.
4. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosphoreszenz, «Zs. Physik», **3**, 98, 1920.
5. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten, «Zs. Physik», **3**, 123, 1920.
6. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren, «Zs. Physik», **4**, 206, 1921.
7. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinkblende, «Zs. Physik», **5**, 176, 1921.
8. B. Gudden u. R. Pohl, Ein Vorlesungsversuch über lichtelektrische Leitfähigkeit von Isolatoren, «Zs. Physik», **5**, 387, 1921.
9. B. Gudden u. R. Pohl, Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», **6**, 248, 1921.
10. B. Gudden u. R. Pohl, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», **7**, 65, 1921.
11. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit «Phys. Zs.», **22**, 529, 1921.
12. P. P. Koch u. F. Schrader, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Iodsilber, «Zs. Physik», **6**, 127, 1921.
13. W. C. Röntgen, Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluss einer Bestrahlung darauf, «Ann. d. Physik», **64**, 1, 1921.
14. H. Rose, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers, «Zs. Physik», **6**, 174, 1921.
15. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit in weiterem Zusammenhang, «Phys. Zs.» **23**, 417, 1922.
16. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamanten, «Zs. f. techn. Physik», **3**, 199, 1922.
17. M. Levi, On Photoelectric Conductivity of Diamond and Other Fluorescent Crystals, «Proc. Trans. Roy. Soc.», Canada, **16**,—III,—241, 1922.
18. J. Eggert u. W. Noddack, Zur Prüfung des Photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten, «Zs. Physik», **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924.
19. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen, «Zs. Physik», **16**, 170, 1923.
20. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitung und Chemische Bindung, «Zs. Physik», **16**, 42, 1923.

21. B. Gudden u. R. Pohl, Neuere Beobachtungen über den Zusammenhang elektrischer und optischer Erscheinungen, «Naturwiss.», 11, 348, 1928.
22. B. Gudden u. R. Pohl, Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung, «Zs. Physik», 17, 331, 1923.
23. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnober, «Zs. Physik», 18, 199, 1923.
24. W. Heintze, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Cerussit und Senarmontit, «Zs. Physik», 15, 339, 1923.
25. F. Peter, Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten, zwischen 644 u. 226m μ . «Zs. Physik», 15, 858, 1923.
26. J. Bingel, Über lichtelektrische Wirkung in Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 21, 229, 1924.
27. P. L. Bailey, Coloration of the Alkali Halides by X-Rays. «Phys. Rev.», 24, 495, 1924.
28. B. Gudden u. R. Pohl, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 30, 14, 1924.
29. B. Gudden u. R. Pohl, Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren, «Zs. Physik», 21, 1, 1924.
30. H. Lenz, Über den Hall-Effekt des lichtelektrischen Primärstromes bei isolierenden Kristallen, «Phys. Zs.», 25, 435, 1924.
31. W. Flechsig, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 33, 372, 1925.
32. A. Frum, Zur lichtelektrischen Leitung und Phosphoreszenz von NaCl-Kristallen, Dissert. Cöttingen, 26, 1925.
33. Z. Gyulai, Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen «Zs. Physik», 31, 296, 1925.
34. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitung in Selen, «Zs. Physik», 35, 243, 1925.
35. B. Gudden u. R. Pohl, Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 31, 651, 1925.
36. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen, «Zs. Physik», 34, 249, 1925.
37. Z. Gyulai, Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 33, 251, 1925.
38. Z. Gyulai, Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 32, 103, 1925.
39. H. Lenz, Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristallen, «Ann. d. Physik», 77, 449, 1925.
40. B. Gudden u. R. Pohl, Zur Kenntnis des Elektronenleitung in Kristallen, «Phys. Zs.», 26, 481, 1925.
41. A. Arsenjewa, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz, «Zs. Physik», 37, 701, 1926.
42. R. Pohl u. E. Rupp, Über Alkalihalogenidphosphore, «Ann. d. Physik», 81, 1161, 1926.
43. W. Flechsig, Zur Lichtabsorption in verärbten Alkalihalogeniden, «Zs. Physik», 36, 605, 1926.
44. B. Gudden u. R. Pohl, Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung, «Zs. Physik», 37, 881, 1926.
45. Z. Gyulai, Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 35, 411, 1926.
46. Z. Gyulai, Über den Vorgang der Erregung bei der Lichtabsorption in Kristallen, «Zs. Physik», 39, 636, 1926.
47. Z. Gyulai, Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen, «Zs. Physik», 37, 889, 1926.
48. R. Hilsch u. R. Ottmer, Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz, «Zs. Physik», 39, 644, 1926.
49. H. Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen, «Phys. Zs.», 6, 855, 1905.
50. W. H. Wise, The Effect of Recombination on the Primary Photoelectric Current from a Crystal, «Phys. Rev.», 28, 57, 1926.

51. R. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern, «Naturwiss.», 14, 214, 1926.
52. M. A. Bredig, Über anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren, «Zs. Physik», 46, 73, 1926.
53. R. Hilsch, Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle, «Zs. Physik», 44, 421, 1927.
54. R. Hilsch, Die Absorptionsspektren einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb Zusatz, «Zs. Physik», 44, 860, 1927.
55. B. Kullermeyer, Optical Absorption and Photoelectric Conductivity of Sulphur Crystals, «Phys. Rev.», 29, 615, 1927.
56. H. Lenz, Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen, «Ann. d. Physik», 82, 775, 1927.
57. H. Lenz, Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes in Diamanten, «Ann. d. Physik», 83, 941, 1927.
58. A. Smakula, Einige Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen, «Zs. Physik», 45, 1, 1927.
59. W. Flechsig, Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 46, 788, 1928.
60. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.
61. H. Lorenz, Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionen in Alkalihalogenid-Phosphoren, «Zs. Physik», 46, 558, 1928.
62. M. Podaschewsky, Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkrystallen, «Zs. Physik», 56, 362, 1929.
63. K. H. Voigt, Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz, «Zs. Physik», 57, 154, 1929.
64. M. Podaschewsky, Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 65, 799, 1930.
65. P. Tartakowsky, Über die Polarisierung bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz, «Zs. Physik», 66, 830, 1930.
66. F. C. Toy and G. B. Harrison, Photo-conductance Phenomena in Silver Halides, and the Latent Photographic Image. Introduction and Part 1, «Proc. Roy. Soc.», 127 A, 613, 1930.
67. B. Gudden, Über Leitungen und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern, «Phys. Zs.», 32, 825, 1931.
68. W. Flechsig, Über die Spannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen, «Phys. Zs.», 32, 843, 1931.
69. R. Ottmer, Zur Kenntnis der Absorptionsspektren lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 48, 798, 1928.
70. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.
71. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Die in Luft messbaren infravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 57, 145, 1929.
72. A. Smakula, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 59, 603, 1930.
73. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenid-Kristalle im Schumanngebiet, «Zs. Physik», 59, 812, 1930.
74. A. Smakula, Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht, «Zs. Physik», 63, 762, 1930.
75. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 606, 1930.
76. H. Fesefeldt, Der Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 623, 1930.
77. H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Zur Lichtabsorption in Silber und Kupferhalogenidkristallen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 226, 1929.
78. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die Ausnutzung der latenten Bilder bei der photographischen Entwicklung, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 334, 1930.
79. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über das latente photographische Bild, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 176, 1930.

80. E. Mollwo, Über die Absorptionsspektra photochemisch verfarbter Alkalihalogenidkristalle, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. Math.-Phys.», Kl. 96, 1931.

81. E. Mollwo, Das Absorptionsspektrum photochemisch verfarbter Alkalihalogenidkristalle bei verschiedenen Temperaturen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 236, 1931.

82. B. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den electrischen Nachweis des latenten Bildes, «Zs. Physik», 68, 721, 1931.

83. N. Kolabuchow u. B. Fischelew, Über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes, «Zs. Physik», 75, 282, 1932.

84. F. C. Brown, The Crystal Forms of Metallic Selenium and some of their Physical Properties., «Phys. Rev.» (2), 4, 85, 1914.

85. F. C. Brown und L. P. Sieg, Wave-Length-Sensibility Curves for Light Sensitive Selenium and their Significance, «Phys. Rev.» (2), 4, 48, 1914.

86. F. C. Brown and L. P. Sieg, The Seat of Light Action in Certain Crystals of Metallic Selenium and Some New Properties in Matter., «Phil. Mag.» (6), 28, 497, 1914.

87. F. C. Brown and L. P. Sieg, Wave—Length-Sensibility curves of certain crystals of metallic Selenium, and a Partial explanation of the complexity of Light action in Selenium Cells., «Phys. Rev.» (2), 4, 507, 1914.

88. F. C. Brown, The Electrical, the Photoelectrical and the Electromechanical Properties of Certain Crystals of Metallic Selenium, with certain Applications to Crystal Structure, «Phys. Rev.» (2), 5, 167, 1915.

89. F. C. Brown, The Nature of Electric Conduction as Required to Explain the Recovery of Resistance of Metallic Selenium Following Illumination, «Phys. Rev.» (2), 5, 395, 1915.

90. F. C. Brown, Some Experiments on the Nature of Transmitted Light-Action in Crystals of Metallic Selenium, «Phys. Rev.» (2) 5, 404, 1915.

91. L. P. Sieg and F. C. Brown, An Extension toward the Ultraviolet of the Wave-Length-Sensibility Curves for Certain Crystals of Metallic Selenium, «Phys. Rev.» (2), 5, 65, 1915.

92. M. Volner, Photochemische Empfindlichkeit und Lichtelektrische Leitfähigkeit, «Zs. f. Elektrochem.», 21, 113, 1915.

93. E. O. Dieterich, The Effect of Temperature on the Light-Sensibility Curves of Different Types of Selenium Cells, «Phys. Rev.» (2), 8, 191, 1916.

94. K. J. Dieterich, The Effect of Temperature on the Resistance, the Light-Sensitiveness, and the Rate of Recovery of Certain Crystals of Metallic Selenium, «Phys. Rev.» (2), 7, 551, 1916.

95. A. H. Pfund, The Light Sensitiveness of Copper Oxide, «Phys. Rev.» (2), 7, 289, 1916.

96. M. Volmer, Die Abhängigkeit der Lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge (HgJ₂ rot; J), «Z. f. Wiss. Photogr.», 16, 152, 1916.

97. T. W. Case, Notes on the Change of Resistance of Certain Substances in Light., «Phys. Rev.» (2), 9, 305, 1917.

98. W. W. Coblentz and W. B. Emerson, The Photoelectric Sensitivity of Various Substances, «Wash. Acad. Soc. Journ.», 7, 525, 1917.

99. E. H. Kennard and E. O. Dieterich, An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide, «Phys. Rev.» (2), 9, 58, 1917.

100. W. E. Tisdale, The Effects of Gases and Metallic Vapors on the Electrical Properties Exhibited by Selenium Crystals of the Hexagonal System, «Phys. Rev.» (2), 12, 325, 1918.

101. W. W. Coblentz and L. S. McDowell, Photoelectric Sensitivity vs Current Rectification in Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), 13, 154, 1919.

102. W. W. Coblentz and L. S. McDowell, Photoelectric Sensitivity of Bismuthinite and Various Other Substances., «Scient. Pap. Bureau of Stand.», 322, 14, 1919.

103. W. W. Coblentz and H. Kahler, Some Optical and Photoelectric Properties of Molybdenite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», 338, 40, 1919.

104. W. W. Coblentz and H. Kahler, Spectral Photoelectric Sensitivity of Silver Sulphide and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **344**, 18, 1919.
105. T. W. Case, «Thalofide Cell» a New Photoelectric Substances, «Phys. Rev.» (2), **15**, 289, 1920.
106. W. W. Coblentz and H. Kahler, The Spectral Photoelectric Sensitivity on Molybdenite as a Function of the Applied Voltage, «Phys. Rev.» (2), **14**, 534, 1920.
107. W. W. Coblentz, Positive and Negative Photoelectrical Properties of Molybdenite and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **398**, 42, 1920.
108. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectric Sensitivity of Thalofide, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **380**, 6, 1920.
109. W. W. Coblentz and H. Kahler, Some General Characteristics of Spectrophotoelectrical Conduction in S. lds., «Journ. Opt. Soc. Amer.», **4**, 249, 1920.
110. W. Ehlers u. P. P. Koch, Über die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber, «Zs. f. Physik», **3**, 169, 1920.
111. A. M. McMahon, The Action of Roentgen and Gamma Radiations upon the Electrical Conductivity of Selenium Crystals, «Phys. Rev.» (2), **16**, 558, 1920.
112. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Proustite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **412**, 10, 1912.
113. E. Kämpf, Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid, «Ann. d. Physik», **88** (4), 463, 1921.
114. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Argenite (Ag_2S) «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **446**, 16, 1922.
115. W. W. Coblentz, Various Photoelectrical Investigations, Scient. Pap. Bureau of Stand., **482**, 23, 1922.
116. W. W. Coblentz, Some Observations on the Transformation of Thermal Radiant Energy into Electric Current in Molybdenite, «Journ. Washington. Acad. Sci.», **12**, 411, 1922.
117. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Bourninite and Pyrargyrite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **451**, 20, 1922.
118. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Some Halide Salts of Thallium, Lead, and Silver, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **456**, 10, 1922.
119. E. Kämpf, Über den Mechanismus der Lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Phys. Zs.», **23**, 420, 1922.
120. J. G. Pomoroy, The Transmitted Effect in Selenium Crystals, «Phys. Rev.» (2), **19**, 414, 1922.
121. W. Späth, Zur Kenntnis des Selens., «Zs. Physik», **8**, 165, 1922.
122. A. Wendt, Charakteristiken beleuchteter Selenzellen, «Verh. d. D. Phys. Ges.», **3**, 26, 1922.
123. L. Grebe, Über die Elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, «Zs. Physik», **17**, 295, 1923.
124. E. Rupp, Über Leitfähigkeitserregung bei Hitzeaustritten der Phosphore, «Ann. d. Physik», **70**, 391, 1923.
125. V. P. Barton, Light Sensitivity of Cuprous Oxide and of Selenium, «Phys. Rev.» (2), **23**, 337, 1924.
126. H. Küstner, Die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, «Zs. Physik», **27**, 124, 1924.
127. S. L. Martin, The Change of Resistance of Molybdenite Due to Light, «Journ. Proc. Roy. Soc.», New South Wales **58**, 150, 1924.
128. A. Predvoditelev u. N. Netchaewa, Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen, «Zs. Physik», **29**, 332, 1924.
129. T. Th. Baker, The Sensitivity of Selenium Cells, «Naturl.», **117**, 858, 1926

130. F. Kämpf, Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht. «Zs. Physik», **38**, 104, 1926.
131. W. W. Coblentz and C. W. Hughes, A New Selective Radiometer of Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), **29**, 365, 1927.
132. R. J. Piersol, Influence of Temperature on Selenium Photosensitivity, «Phys. Rev.» (2), **29**, 362, 1927.
133. R. J. Piersol, Relation Between Light Intensity and Photocurrent in Selenium, «Phys. Rev.» (2), **29**, 362, 1927.
134. I. Runge u. R. Sewig, Über den inneren Photoeffekt in Kristallinen Halbleitern, «Zs. Physik», **62**, 726, 1930.
135. R. Sewig, Die lichtelektrischen Eigenschaften von Thalliumzellen, «Zs. f. techn. Physik», **11**, 269, 1930.
136. A. Petrikaln, Über den Einfluss des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe, «Zs. f. phys. Chem.», B. 10, **9**, 1930.
137. W. G. Adams and R. E. Day, The Action of Light on Selenium, «Proc. Roy. Soc.», A **25**, 113, 1876.
138. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. f. on Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Proc. Acad. Amer.», **8**, 161, 1922.
139. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. f. on Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Phys. Rev.» (2), **19**, 389, 1922.
140. P. H. Geiger, Spectrophotoelectrical Effects in Argentite «Phys. Rev.» (2), **22**, 461, 1923.
141. E. H. Kennard and C. Moon, The Photoelectromotive Effect in Selenium, «Phys. Rev.» (2), **21**, 374, 1923.
142. E. Merritt, The Effect of Light on the Behavior of Selenium Rectifiers, «Phys. Rev.» (2), **23**, 555, 1924.
143. W. W. Coblentz, Some New Thermoelectrical and Actino-electrical Properties of Molybdenite, «U. S. Bureau of Stand. Sci. Pap.», № **486**, 43, 1924.
144. E. Merritt, The Effect on the Behavior of Selenium Contact Rectifiers, «Proc. Nat. Acad. Amer.», **11**, 572, 1925.
145. R. M. Holmes, The Effect of Light on the Thermoelectric Power of Selenium, «Phys. Rev.» (2), **25**, 826, 1925.
146. W. A. Scheider, Actino-electric Effects in Argentite, «Phys. Rev.» (2) **29**, 363, 1927.
147. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, A New Electronic Rectifier, «Trans. Amer. Inst. Elec. Eng.», **46**, 357, 1927.
148. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, Improvement Relating to Light-Sensitive Apparatus, British Patent № 304, 644.
149. O. R. v. Auwers u. K. Kerschbaum, Über Sperrschichtphotozellen, «Ann. d. Physik.» (5), **129**, 1930.
150. W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen, «Phys. Zs.», **31**, 913, 1930.
151. W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. «Z. f. techn. Physik», **11**, 458, 1930.
152. H. Kerschbaum, Über eine Methode zur Trennung des Sperrschichtphotoeffektes und des inneren Photoeffektes. «Naturwiss.», **18**, 832, 1930.
153. B. Lange, Eine neue Art von Photozellen, «Phys. Zs.», **31**, 139, 1930.
154. E. Duhme u. W. Schottky, Über Sper- und Photoeffekte an der Grenze von Kupferoxydul gegen aufgestäubte Metallschichten, «Naturwiss.», **18**, 735, 1930.
155. Wolfgang Ostwald, Über Systeme mit besonders kleiner asymmetrischer Austrittsarbeit für Elektronen, «Kolloid. Z.», **51**, 370, 1930.
156. B. Lange, Photozellen in Wissenschaft und Technik (1 Teil), «Naturwiss.», **19**, 103, 1931.
157. W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern. «Phys. Zs.», **31**, 375, 1930.
158. H. Teichmann, Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes, «Zs. Physik», **65**, 709, 1930.
159. B. Lange, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes, «Phys. Zs.», **32**, 850, 1931.

160. B. Lange, Über die spektrale Empfindlichkeit von Sperrschicht-Photozellen, «Naturwiss.», **19**, 525, 1931.
161. W. Schottky, Leitungs und Photoeffekte an Sperrschichten «Phys. Zs.», **32**, 883, 1931.
162. H. Teichmann, Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts, «Zs. Physik», **67**, 192, 1931.
163. E. Perucca u. Deaglio, Ist der Sperrschichtphotoeffect ein Halbwachseffekt, «Zs. Physik», **72**, 102, 1931.
164. L. Bergmann, Über eine neue Selen-Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **32**, 286, 1931.
165. V. Brazzoduro, Photoelectromotive Force of Selenium, «Chem. Abs.» **26**, 1522, 1932 «Atti. Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», **66**, 150, 1931.
166. H. Dember, Über eine Kristallphotozelle, «Phys. Zs.», **32**, 856, 1931.
167. F. u. Körösy u. P. Selény, Über ein physikalisches Modell der Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **32**, 847, 1931.
168. E. Duhme, Über den Sperrschichtphotoeffekt, «Z. Elektrochem.», **37**, 688, 1931.
169. H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Kupferoxydul Kristallen, «Phys. Zs.», **32**, 554, 1931.
170. L. Dubar, Sur la Sensibilité des Cellules Photoelectriques à l'Oxyde Cuivreux du Type a Grille de Cuivre. «Comptes Rendus», **193**, 659, 1931.
171. P. Auger et C. Lapique, Variation dans le Spectre de la Sensibilité des Cellules au Protoxyde de Cuivre, «Comptes Rendus», **193**, 319, 1931.
172. E. Perucca and R. Deaglio, Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O -Cu-Gleichrichter. «Ann. d. Physik», (5), **10**, 257, 1931.
173. O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O -Cu Gleichrichtern «Ann. d. Physik», **10**, 262, 1931.
174. I. Kurtschatow, C. Sinelnikow u. M. Borissow, II, Innerer Photoeffekt und Sperrschichtphotozellen, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 42, 1932.
175. I. Kurtschatow u. C. Sinelnikow, Untersuchung der Sperrschichtphotozellen. I, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 23, 1932.
176. E. Rupp, Eine Beeinflussung des Photoelektronenstromes in Sperrschichtzellen durch magnetische Felder., «Naturwiss.», **20**, 253, 1932.
177. R. Robertson, J. J. Fox and A. E. Martin, Photo-conductivity of Diamonds, «Nature», **129**, 179, 1932.
178. A. H. Lamb, Photronic Cell a Direct Aid to Better Lighting. «Elec. World.», **99**, 692, 1932.
179. L. Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. «Phys. Zs.», **33**, 209, 1932.
180. H. Dember, Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. «Phys. Zs.», **33**, 207, 1932.
181. L. Bergmann, Über einen neuartige lichtelektrischen Effekt, «Naturwiss.», **20**, 15, 1932.
182. L. Bergmann, Über die Einwirkung von polarisierten Licht auf Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **33**, 17, 1932.
183. J. Frenkel and A. Joffé, On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Rev.» (2) **39**, 530, 1932.
184. J. Frenkel and A. Ioffé, On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 60, 1932.
185. B. Gudden, «Lichtelektrische Erscheinungen» (Julius Springer, 1928).
186. F. Waiberl u. W. Schottky, Über die Natur der Sperrschicht bei Kupferoxydulgleichrichtern, «Naturwiss.», **20**, 297, 1932.
187. F. Waibel, Der Becquereffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt, «Zs. Physik», **76**, 231, 1932.
188. H. Teichmann, Das elektrische Verhalten von Grenzschichten, «Ann. d. Physik», **13**, 649, 1932.
189. E. v. Körösy u. P. Selényi, Photozelle und Lichtelement, «Ann. d. Physik», **13**, 703, 1932.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛ МЕЖДУ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ*

Ф. Лондон, Берлин

Проблема описания игры сил между атомами и молекулами т. е. сведение их к нашим представлениям о строении материи и о законах природы, действующих на самых малых расстояниях, имеет некоторое сходство с проблемами небесной механики. Поучительно представить себе препятствия, мешающие созданию теории атомных и молекулярных сил при помощи такого сравнения с астрономией.

В небесной механике астроном для описания каждого из небесных тел нуждается в знании только одной постоянной, а именно массы, — в крайнем случае трех других — компонент момента инерции. Тот факт, что небесные тела обладают, вообще говоря, массами, сильно отличающимися друг от друга, с самого начала указывает астроному естественный способ разрешать свои проблемы по этапам, а именно, в виде последовательных, быстро сходящихся приближений. При этом подсчитывают возмущения в движении легких тел, вызываемые тяжелыми, пренебрегая более слабым действием первых на вторые — его принимают во внимание лишь на следующем этапе и т. д. В конце концов, если эти аппроксимации и не являются сходящимися даже для продолжительного времени — они целиком удовлетворяют астронома, так как он интересуется знанием орбит небесных тел лишь за сравнительно короткое время — несколько тысяч или десятков тысяч периодов обращения.

Ни одно из этих обстоятельств не может быть использовано физикой атома: для того чтобы понять до конца движение атомов, мы нуждаемся в гораздо большем, чем в простом знании лишь одной константы для каждого атома. Происходит это потому, что мы в особенности интересуемся атомными силами на очень малых расстояниях, а именно, на расстояниях порядка величины самих атомов. Ясно, что в этом случае малейшие детали атомной структуры могут стать определяющими. Точное

* Доклад на Международном электротехническом конгрессе в Париже в 1932 г.; перевод М. В. Волькенштейна.

описание строения атома является и теперь проблемой астрономического типа, но с тем серьезным отличием, что составные части атома — электроны, вносят равные константы притяжения, а именно равные заряды. Поэтому взаимные возмущения, вызываемые электронами, не могут быть рассчитаны последовательными приближениями так же естественно, как возмущения в движении планет. Но, с другой стороны, необходимо гораздо более точное знание строения атома, так как здесь мы уже не можем удовлетвориться знанием нескольких тысяч атомных лет, а должны знать атом в течение биллионов и триллионов его периодов. Можно сказать, что если бы мы оставались на почве классической механики, надежда преодолеть эти трудности была бы потеряна навсегда.

Если оказалось возможным в последнее время добиться в этой области успехов, достойных упоминания, то это прежде всего произошло потому, что поняли, что в случае достаточно малых размеров нужно применять теорию, отличную от классической, т. е. квантовую механику. Если целиком отвлечься от того, что эта теория позволяет в необычайной степени углубить наше общее представление о природе, о принципах ее описания наблюдения, то ее значение для интересующей нас области прежде всего охарактеризуется тем, что ее содержание много ограниченнее содержания классической механики; в частности потому, что квантовая теория дает, главным образом, соотношения между статистическими данными. Квантовая механика во многих отношениях удобнее классической теории, так как ее описания содержат меньше деталей.

Итак, прежде всего, главная трудность, указанная выше, — получить описание различных систем атомов, пригодное для достаточно больших отрезков времени, была удивительным образом преодолена квантовой механикой. Она показала нам, что для характеристики нормальных состояний атомов, мы должны отказаться от определения траекторий различных составных частиц. Для этого теория дает статистику вероятностей, с которой согласуется каждая конфигурация системы. Такое описание атома может удовлетворить нас, так как, повторяем, для описания взаимодействий многих атомов этого вида необходима лишь статистика конфигураций, но не определенное знание траекторий. Мы избегаем, таким образом, трудностей детализированного знания для всего времени и можем непосредственно перейти к независимой от интересующего нас времени статистике системы. Факт абсолютного тождества электронов, делающий иллюзорным применение приближений, вроде аппроксимаций небесной механики, очень выгоден, с другой стороны, для определения статистического распределения, так как он лежит в основе характерных симметрических свойств функций распределения, которые просто, без численного расчета, определяются качественными соображениями о симметрии. Эти симметрические

свойства атомов дают нам, в то же время, общую простую характеристику свойств, имеющих существенное значение для игры сил.

Несмотря на эти большие упрощения и в квантовой механике приходится прибегать к некоторым приближенным методам, потому что положение вещей слишком сложно и не поддается точному вычислению. В равной мере к этому добавляется практическая выгода — исключить настолько, насколько это возможно, второстепенные моменты в конечном результате. Таким образом приближенные методы, по крайней мере, если они разумны, означают определенное понимание вещей, раз эти вещи доведены до определенной степени приближения. Следовательно, приближения являются не только средством, но и методом выделения важнейших условий. Мы не могли бы правильно оценить значение теоретических результатов, если бы точно не знали, с какой концепцией они связаны.

А. Статика и динамика

Главное упрощение, данное теоретическим исследованием указанных вопросов, состояло, прежде всего, в выделении своего рода статики атомных сил, ставящей своей задачей нахождение энергии, содержащейся в атомах при определенных атомных расстояниях в зависимости от последних. Для двух атомов мы уже имеем большое число таких функций энергии (потенциальных кривых), в зависимости от условий, в которых находятся рассматриваемые атомы.

Такое статическое рассмотрение требует, как дополнения, динамики атомных сил, задача которой — найти как движутся атомы под действием сил. Это — подлинная теория химических реакций. Эта проблема, до последнего времени, рассматривалась значительно менее пристально, нежели первая. Обычно считают, что функции энергии, данные статической теорией могут быть использованы для движения атомов, как потенциалы в классической механике; в этом случае квантовую механику применяют к составным частям атома — электронам, а классическую механику — к атому в целом. Это оправдывается до некоторой степени тем, что для больших и тяжелых тел квантовая механика асимптотически приближается к классической. Однако размеры и массы атомов ни в коем случае не могут считаться достаточно большими; таким образом это применение классической механики должно рассматриваться лишь как первое приближение.

Изучение таких потенциальных кривых имеет тем не менее некоторую ценность для большинства химических процессов, хотя эти кривые не описывают движение подробно, в смысле классической механики, так как они определяют энергетические соотношения в реакции, являющиеся решающими для

ее конечного результата и, большей частью, для ее скорости (так называемые „адиабатические процессы“).

Этим реакциям должны быть противопоставлены другие „не адиабатические“, которые не могут быть определены одной потенциальной кривой.

В последнем случае нужно считаться с возможностью изменения внутреннего состояния реагирующих атомов во время процесса и их перехода, так сказать, с одной потенциальной кривой на другую. Ясно, что реакции этого класса не могут быть даже и приблизительно определены при помощи простого понятия потенциала и классической механики. Они играют важную роль в химии, прежде всего, как промежуточные звенья реакции, к которым подведена энергия в количестве, необходимом для течения процесса, для его активации.

Наконец, укажем на процессы мономолекулярного распада, которые часто обсуждались в последнее время. Здесь имеются две возможности, обе исходящие из концепции одного однозначного потенциала. Одну из них нужно признать абсолютно классической (Полаanyi и Вигнер); она объясняет разложение молекулы интерференцией ее собственных колебаний, вызывающей сильные флуктуации энергии в различных степенях свободы. Разложение является результатом переноса достаточного количества энергии на одну единичную степень свободы. Другая модель была сначала предложена для радиоактивного распада (Гамов), а затем использована Борном и Франком для объяснения гетерогенного катализа. Она основана на том, что в квантовой механике потенциальные барьеры всегда могут быть перейдены, даже если энергия недостаточна для перехода барьера, в смысле классической механики. Время, потребное для перехода потенциального барьера, сравнительно велико. Газо-кинетические толчки слишком коротки для реакции, которая вследствие этого должна происходить между молекулами, адсорбированными поверхностью.

Мы не будем здесь говорить более подробно об этих концепциях. Они в настоящее время еще недостаточно разработаны, чтобы было возможно детально и определенно судить об их значении.

Статика атомных и молекулярных сил, за исключением нескольких особых случаев, действительно не может дать точного описания атома, которое дает квантовая механика и, соответственно, статистическая функция всех составляющих элементов. И, прежде всего, потому что она недостаточно известна во всех случаях. Но это не единственная причина и, наверное, она перестанет существовать в ближайшем будущем.

Главным препятствием, мешающим применению точных статических функций, является их большая сложность, делающая почти невозможным их приложение к большинству атомов.

Следовательно, перед нами встает проблема замены точного

статического описания атомов, содержащего много незначительных деталей, другим, в которое входило бы как можно меньше констант, но которое вполне определяло бы силы. Так, в небесной механике можно отказаться от детального изучения небесных тел и определять их движение при помощи четырех постоянных.

В. Силы на больших расстояниях (молекулярные силы)

Разсмотрим силы между двумя атомами, находящимися на большом расстоянии; легко разложить энергию их взаимодействия E в ряд по степеням величины, обратной расстоянию $\frac{1}{R}$:

$$E = \sum_k \frac{t_k}{R^k},$$

и определить энергию, таким образом, шаг за шагом. Как известно, мы уже поступали так в классической механике. Аналогичным образом коэффициенты t_k последовательно заключают в себе произведения „средних“ моментов распределения заряда, сначала полного заряда, если атомы электрически не нейтральны (ионы), затем дипольных, квадрупольных моментов и т. д. Моменты — это постоянные атомных систем, которые здесь используются для их определения (как масса и момент инерции в небесной механике), и которые в данном случае можно знать только для статистических функций. Оставим в стороне ионы, заряд которых задан просто, — их уже давно удавалось успешно описывать и квантовая механика определяла их, руководствуясь другой точкой зрения (в особенности силы отталкивания, см. ниже). Рассмотрим лучше нейтральные системы, — мы увидим, что вышеуказанное разложение в ряд дает нам очень мало, поскольку мы рассматриваем ряд, как выражение сил, а атомы считаем твердыми единицами.

Большая часть одноатомных газов, благородные газы, пары щелочных металлов, Hg и т. п. обладают совершенной сферической симметрией, как это с большой точностью показывает квантовая механика; т. е. статистика состояния всех составных частиц обладает совершенной сферической симметрией. Но это означает, что средние дипольные и квадрупольные моменты и все высшие моменты равны нулю.

Следовательно, была полезна большая степень приближения и оказалось, что в среднем все конфигурации электронов в атомах, обладающие сферической симметрией, образуются одинаково часто, но, тем не менее, эти дискретные частицы могут в каждое мгновение располагаться, не следуя сферической симметрии, а непрерывно образуя некоторый дипольный момент. В действительности он не избирает никакого направления в про-

странстве, но мы все же можем приписать ему некоторую амплитуду и период. Одноатомный газ, таким образом, не обладает средним дипольным моментом, но периодическим дипольным моментом, даже целым рядом таких моментов различных интенсивностей и частот. Средняя величина этих диполей — нуль, но среднее значение их квадратов не равно нулю.

Итак, атом должен характеризоваться своими периодическими моментами, дипольными, квадрупольными и т. д., с соответствующими частотами, не считая постоянных моментов. Дипольные периодические моменты хорошо нам известны, благодаря оптическим свойствам атома. Они проявляются в интенсивности испускаемого или поглощаемого излучения данной частоты и как „интенсивность осциллятора“ в значениях величины f в формуле дисперсии. Следовательно, мы можем определить их оптическими средствами и не нуждаемся в точном статистическом описании атома во всех его деталях. Во многих случаях можно обойтись вместо этих многочисленных дипольных моментов одной константой — поляризуемостью или, скорее, двумя константами, а именно еще и характеристической частотой, соответствующей этой поляризуемости.

Если рассматривать эти периодические диполи атома, то станет очевидным, что они вызывают в другом атоме периодические возмущения конфигурации, т. е. возмущения, среднюю величину которых рассматривать нельзя, а надо рассматривать среднее значение их квадратов. Существенно, что это возмущение конфигурации находится, так сказать, в фазе с возмущающим атомом, причем оно способствует уменьшению энергии всей системы, в том случае, когда атомы находятся в нормальном состоянии. Это означает, что при сближении двух атомов из бесконечности, освобождается энергия, что обычно рассматривают, как характеристику силы притяжения. И действительно, можно показать (Ванг, Лондон, Эйзенштитц), что потенциал этих сил притяжения пропорционален 6-й степени $\frac{1}{R}$. Эта величина может быть определена, если известен ряд диполей атома, т. е. его формула дисперсии.

Можно, кроме того, с той же степенью приближения, с какой определена эта сила, показать, что она аддитивна, т. е. что она действует между двумя системами, независимо от того, находятся они под влиянием третьей или нет. Она не имеет, очевидно, ничего общего с химическими силами, которые исчерпываются валентностями с момента своего появления. Их скорее сравнивали с молекулярными силами и оказалось возможным теоретически обосновать простые представления, существовавшие со времен ван-дер-Ваальса об этих силах, в частности поправку давления ван-дер-Ваальса, теплоту испарения (правило Трутона) и теплоту адсорбции. Поскольку эти явления были

доступны расчету, получилось весьма удовлетворительное совпадение с измерениями.

Подобные соображения в равной мере распространяются на силы между многоатомными молекулами. Возможность существования постоянного дипольного момента играет здесь, естественно, большую роль. Он не имеет более, как это показано, такого же определенного значения для действия сил, какое считалось нужным ему придавать раньше, когда не принимались во внимание кратковременные возмущения внутренней структуры молекул. Для молекул, состоящих из двух и большего числа атомов, нужно различать три части взаимодействия, значительно отличающиеся от молекулярных сил.

1. Взаимодействие „постоянных“ моментов (ориентационный эффект Кэзома); оно зависит от температуры и при высоких температурах исчезает благодаря вращению молекулы.

2. Вышеупомянутое взаимодействие быстро периодически меняющихся диполей внутреннего электронного движения; оно практически независимо от температуры.

3. Взаимодействие постоянных и периодических моментов. Действие последних может быть определено статической поляризуемостью (индукционный эффект Дебая), так как постоянные моменты движутся сравнительно медленно. Оно также не зависит от температуры, но много ниже взаимодействий, указанных в 2°, даже для сильных диполей (H_2O или NH_3).

Заметим еще, что природа сил, указанных в 2° отнюдь не специфически квантовая. Классическая механика то же знала такие возмущения с малыми периодами и определяемые ими силы. Только два явления относятся здесь к области квантовой механики и, таким образом, она важна для целого. Во-первых то, что даже наиболее стабильное состояние атома не исключает быстрого движения его составных частей: так называемое нулевое движение; и, во-вторых, что в то время как обычно для подобных периодических возмущений можно ожидать, следуя некоторым возможным условиям (соотношение фаз), в равной мере притяжения и отталкивания, — возмущения движения при нуле всегда имеют своим следствием только притяжение. При помощи классической механики можно было заключить, что отталкивающие слои (couches) должны преобладать, так как они пробегают медленнее, чем конфигурации притяжения, энергетически более низкие.

Изложенный метод не в состоянии способствовать пониманию сил на малых расстояниях. Даже такое грубое явление, как непроницаемость атомов и молекул (поправка объема вандер-Ваальса, сжимаемость и т. д.) не может быть понято при помощи вышеуказанного метода разложения по степеням $\frac{1}{R}$.

И, тем не менее, ясно, что на достаточно малых расстояниях два атома всегда должны отталкиваться, вследствие преобла-

дающего, в конце концов, влияния положительных зарядов ядра. Мы даже можем дать себе отчет, почему невозможно понять вступление в игру сил отталкивания при пользовании вышеуказанным методом приближения. Вероятность местоположения электронного облака, окружающего положительное ядро атома для больших расстояний R исчезает, следуя экспоненциальной функции этой величины; так же незащищенный положительный заряд ядра и потенциал сил отталкивания экспоненциально убывают для больших значений R . Но, как известно, невозможно

разложить e^{-r} по степеням $\frac{1}{r}$ или $e^{-\frac{1}{s}}$ по степеням s , так как

$e^{-\frac{1}{s}}$ имеет для $s=0$ особую точку.

С. СИЛЫ НА СРЕДНИХ РАССТОЯНИЯХ (СИЛ ВАЛЕНТНОСТИ)

Ясно, что этот способ подразделения на последовательные приближения не касается сил, развивающихся на периферии атома. Поэтому применяется другой метод, который, прежде всего, предполагает совершенно иное разложение на последовательные аппроксимации. В первом приближении вычисляется взаимодействие двух атомов, распределение зарядов которых (или, по крайней мере, распределение „валентных электронов“) целиком принимается в расчет и, следовательно, не идеализируется в виде диполей, квадруполь и других моментов. Но на этой степени приближения не принимается во внимание, что в действительности атомы, находящиеся на столь близких расстояниях, взаимно возбуждаются. Поправка на это возбуждение делается при последующем приближении, что естественно влечет за собой также поправку взаимодействия и тем самым поправку возмущения конфигурации атома, которая определяется лишь при третьем приближении и т. д.

1. Концепция твердых атомов. Если удовлетвориться первым приближением, то можно рассматривать атомы как жесткие структуры, как неизменные единицы так сказать, — почти так, как они изображались в античном представлении об атоме.

Можно ожидать, что главные свойства сил на малых расстояниях проявятся на этом первом этапе метода приближений. Силы отталкивания, во всяком случае, проявляются (Унсолд, Паулинг, Брюкк), кроме того, как доказано, проявляются химические силы (Гейтлер и Лондон), хотя, конечно, очень неотчетливо. Тем не менее, для больших расстояний мы найдем действительные силы только во втором приближении, лишь после того, что было сказано выше, так как эффекты первого порядка, основанные, главным образом, на проникании облаков электрических заря-

дов, убывают с увеличением R , по экспоненциальной кривой. Они имеют меньшее значение, чем силы молекулярного притяжения, убывающие пропорционально $\frac{1}{R^6}$, которые не могут еще проявиться в первом порядке, так как они основаны, как мы знаем, на взаимном возмущении атомов.

До сих пор точный расчет взаимодействия атомов мог быть проведен лишь для наиболее простых случаев ($H + H$, $He + H$, $He + He$, $Li + Li$, $Li + H$). Ясно, что он вообще весьма труден, так как статистические функции распределения для различных атомов необычайно сложны. Для таких расчетов важно найти величины сходных категорий, которые существенны для динамических условий, как дипольные моменты и т. д. для сил, действующих на больших расстояниях, и которые позволяют избежать сложных статистических функций.

Действительно, найдена атомная постоянная, очень характерная для межуатомных сил на малых расстояниях, а именно, результирующая импульсов собственного вращения электронов. Эта постоянная совершенно особым образом влияет на игру межуатомных сил. Принцип Паули гласит, что в каждой из ячеек, из которых построено состояние, может находиться только один электрон. Этот принцип фундаментальным образом определяет структуру оболочки атома, требуя, чтобы электроны группировались вокруг ядра по порядку, начиная с более глубоких состояний. Величина атома и его сжимаемость (Френкель, Котари и Махумдар) должны, качественно достоверно, а количественно лишь в общих чертах, определяться вместимостью ячейки, как это утверждает принцип Паули. Ячейки, из которых построено состояние, имеют не только пространственное протяжение, но и кроме того (наряду с протяжением в пространстве импульсов, которое здесь нас интересует меньше), — протяжение в четвертом измерении, представляемом четвертой степенью свободы — собственным импульсом вращения или „спином“ электрона. Это означает, что каждая ячейка занята двумя электронами с различными спинами, т. е. принцип Паули имеет ограничение.

Очевидно, большое различие между атомами, в которых электроны уже сгруппированы, таким образом, попарно и атомами, обладающими еще свободными местами для чужих электронов. В последнем случае для двух таких атомов имеется возможность объединить в общую ячейку те из их электронов, которые еще не спарены; в первом случае, наоборот, атомы в высокой степени изолированы.

В наиболее простых случаях, когда желали определить взаимодействие „твердых“ атомов, можно было точно рассчитать их поведение и роль, которую играет здесь принцип Паули — и показать, например, чем отличаются два атома водорода от двух атомов гелия. Таким образом в самом деле было устано-

влено, что два атома водорода в нормальном состоянии могут сильно сближаться с уменьшением энергии, если их электроны попадают в общую ячейку. Такое состояние безусловно имеет место также для атомов гелия и других элементов, но оно должно быть исключено по принципу Паули, так как заключало бы по меньшей мере три эквивалентных электрона. Для гелия допустимо лишь состояние, заключающее в себе значительную силу отталкивания, которая во втором приближении на больших расстояниях превращается в очень слабое ван-дер-ваальсово притяжение.

Все эти предположения заставили считать валентными электронами те из электронов атома, которые еще не насытили свои спины попарно, и интерпретировать случай попадания в общую ячейку двух электронов, происходящих из различных атомов как насыщение валентностей (Лондон). Таким образом действительно пришли к объяснению основных явлений химии точных валентностей, по крайней мере в общих чертах; к воспроизведению величин валентностей, к первоначальному понятию о происхождении энергии химического сродства, которая для водорода могла быть численно определена с достаточной точностью.

Если исходить из этого, пока лишь качественного определения возможностей выбора, предоставляемых принципом Паули, и перейти к рассмотрению энергетических условий, — в характеристике взаимодействия „твердых“ атомов, наряду с собственным импульсом вращения, появляется новая постоянная — энергия, которая освобождается, когда атомы целиком нейтрализуют импульсы вращения своих электронов. Эта энергия (ее не очень удачно называли „обменным интегралом“), естественно зависит от расстояния между атомами и, действительно, убывает для больших расстояний по экспоненциальной кривой. Кроме того, она не зависит от природы атома. Она определяется интегралом функции распределения двух атомов, и до сих пор ее вычислили лишь для самых простых случаев. Но иногда ее можно определить из полосатых спектров и, во всяком случае, рассматривать как функцию расстояния, так сказать, качественно известную и частично неопределенную.

Теперь надлежит заняться сложной молекулой — узнать, образуется ли энергия ее связи из различных связей элементарных составляющих молекулы и каким образом. Если пренебречь некоторыми частностями (незначительными), то эта проблема представится вполне определенной, но очень сложной, — недавно она была во всей общности разрешена Вейлем, Гитлером и Румером. Ранее она исследовалась во многих случаях элементарными способами, в частности в случаях, физически наиболее существенных.

Своей относительной сложностью эта проблема обязана тому, что общая энергия молекулы хотя и находится при помощи

приближений из энергий различных связей, но не является их аддитивной результирующей, как это бывает с большей частью известных нам элементарных функций. Эти различные составляющие элементы скорее подчиняются закону своеобразного алгебраического преобразования. Неудивительно, что нечто подобное должно следовать из квантовой механики, если она должна выяснить, что соответствует „валентностям“ химических сил. Механизм упомянутого преобразования может в самом деле объяснить относительную уединенность атома с насыщенными связями, по сравнению с другими атомами и молекулами. Этот механизм действительно показывает, что напряжения (efforts) между атомами внутри молекулы отличны от напряжений между атомами разных молекул. Он показывает, в частности, что для „активации“ простейшим образом связанных сил химической валентности должна быть затрачена вполне определенная работа, и дает оценку характера и величины „энергии активации“, необходимой для этого явления. Квантовая механика проводит, таким образом, знаменательное различие между силами валентности и аддитивными молекулярными силами, которые обсуждались выше.

Примечательно, что механизм насыщения и активации сил валентности мог уже быть определен теоретически при посредстве потенциалов и что принципиально, по меньшей мере, не необходимо представлять себе изоляцию связи как скачок кванта в электронной структуре взаимодействующих атомов. Несмотря на это, условия будут значительно сложнее во многих случаях.

2. Направленные и индуцированные валентности. Представление об атоме, как о неизменной конструкции и его исключительная характеристика при помощи тех компонент спина, которых не было до насыщения, оказываются очень полезными для отвлеченного выделения законов химической валентности, о которых, в сущности, и идет речь. Но, конечно, таким образом делается лишь первый шаг к теоретическому овладению (maîtrise) всем разнообразием химических явлений.

Современное развитие этих вопросов ведет к углублению их рассмотрения, главным образом, в двух направлениях: — детального определения твердого атома другими характеристиками и, с другой стороны, к рассмотрению внутренних изменений в атоме, происходящих вследствие сильного воздействия связи.

Импульс вращения переносного движения электронов (moment du translation) и полный импульс вращения, результирующий этот импульс переноса и импульс спина, входят в рассмотрение, прежде всего, для детализированного определения атома в качестве других его важных характеристик. В течение некоторого времени полагали, что должно рассматривать эти импульсы как обобщения понятия валентности. Но, повидимому, такая интерпретация мало отвечает настоящему

положению вещей. Эти валентности, так называемые L -валентности могут быть определены лишь для изолированных атомов, — для групп атомов, радикалов и т. д. эти величины теряют все свое значение. Поэтому нельзя говорить только о насыщении этих валентностей. В принципе не имело бы смысла далее расширять эмпирическое понятие валентности теперь, когда известно, что оно очевидно лишь при очень грубом, хотя и очень характерном упрощении реальных условий. При таком дальнейшем развитии ничего не осталось бы от понятия валентности, и бесполезно применять его. Если видеть в валентности сокращенное обозначение для химика, для которого еще долго не будет исчерпана ее практическая польза, то в задачу квантовой механики не входят поиски лучшей магической формулы, которую она и не может дать. Она скорее должна исследовать в общем виде энергетические и, кроме того, динамические условия для различных случаев атомов, для которых неприменима простая схема валентностей или для случаев, находящихся на границе ее применимости.

В частности, изучение возможностей, характеризуемых вращательным импульсом переноса, показало, что условия много сложнее, что стерические и другие ограничения мешают насыщению валентностей и что для того, чтобы связь имела место, существенны свойства симметрии рассматриваемой связи.

Самыми важными фактами, которые подлежат обсуждению при рассмотрении импульса переноса, являются: явление анизотропии в пространстве атомов, возбужденных таким импульсом, и вопрос о существовании особых направлений проявления валентностей. Этот вопрос, рассматривавшийся Паулингом и Слэтером, не может быть разрешен надлежащим образом, если придерживаться представления о „твердых“ атомах. Концепция твердых атомов оправдывается лишь до тех пор, пока энергия взаимодействия невелика по сравнению с разностью энергии рассматриваемых состояний атомов и их ближайших соседних состояний. Так, например, обстоит дело с атомами водорода в нормальном состоянии, так как здесь энергия связи достигает приблизительно 4 V, а энергия импульса 10 V. Если, однако, энергия взаимодействия становится сравнимой с энергией импульса невозмущенных атомов, или даже превышает ее, то нужно считаться с очень сильными смещениями во внутренней структуре атома и ее можно приблизительно охарактеризовать тем, что высшими состояниями атомов, обладающими более или менее сильным импульсом и участвующими во взаимодействии, являются те состояния, энергия которых мало превышает энергию взаимодействия. Это может произойти лишь в том случае, когда многие состояния атомов очень близки к нормальному, а такими часто бывают состояния, отличающиеся вращательным импульсом переноса. Таким образом, эти состояния как бы перемешаны

благодаря возмущениям; это смешивание происходит только тогда, когда атомы значительно сближены, так как взаимодействие на больших расстояниях может быть сколь угодно малым.

Следующий случай характерен и важен для химика; тогда как распределение заряда, обладающее центральной симметрией, свойственно, в принципе, твердым атомам, — эти суперпозированные состояния абсолютно не нуждаются в центральной симметрии, но распределения заряда следуют удлинению в определенном направлении. Ясно, что эти выделенные направления предпочтительно входят в рассмотрение связи с другими атомами. Их ни в коем случае не следует считать неподвижно закрепленными в атоме, они лишь индуцируются в присутствии других атомов, как это было показано выше. Если, например, с центральным атомом уже связан другой, то этот последний индуцирует при известных условиях по отношению к центральному атому, коническую зону, способную установить связь. Таким образом Паулинг и Слэтер могли прийти к точному объяснению большей части фактов, относящихся к направленным валентностям, и иллюстрировать его простыми и выразительными моделями (тетраэдр CH_4 , угол H_2O и т. д., $\text{C}=\text{C}$, цис- и транс-изомерия). Суперпозиция таких вынужденных состояний в известных условиях может проявиться скорей в появлении новых валентностей, чем в ориентации валентностей уже существовавших. Наиболее существенными примерами для этого строя идей являются трехвалентный углерод и двухвалентные щелочно-земельные вещества.

Очевидно, что уже в применении к этим вопросам концепция, ограничивающаяся картиной твердых атомов, теряет свою силу. Не совсем правильно считать эти деформации равными возмущениям внутренней структуры атома, которые проявляются в молекулярных силах. Там дело шло о периодических возмущениях, налагававшихся на внутреннее движение атомов; распределение зарядов, в среднем, изменялось минимально и, во всяком случае, несущественно для динамических действий. Тут, наоборот, дело идет о значительном смещении среднего распределения заряда, рассматриваемого как одно целое, не о фазовых соотношениях между атомными возмущениями, но о непрерывном изменении конфигурации, которое может быть определено для атомов раздельно.

3. Принцип построения и структуры молекул. Наконец, можно сделать еще один шаг, и совершенно отказаться от непосредственной связи с атомом в процессе его построения, считая костяк (*charpente*) ядра молекулы данным, и вводя электроны один за другим в ее потенциальное поле так, как это было показано Бором в его принципе построения атомов. Прежде всего, нужно составить себе представление о состояниях одного электрона в поле более сильных ядер, а затем занимать эти

состояния поочередно электронами, считая их взаимодействие вторичным возмущением.

Очевидно, что эта точка зрения, которой следовали, главным образом, Гунд, Герцберг, Мелликен и Леннард-Джонс, будет справедливой лишь в том случае, когда мы меньше интересуемся проявлением атомных сил, чем законченным состоянием молекул. В этих молекулах часто происходят столь сильные возмущения атомов, что очень трудно понять действительность при помощи приближений, примененных для отдельных атомов. Но возможность подойти к вопросу и с этой стороны является, по меньшей мере, превосходным контролем. Необходимое здесь определение различных положений электронов в костяке ядра является очень трудной задачей. До сих пор ее разрешили большей частью посредством своего рода интерполяции, пытаясь представить действительное состояние молекул (в особенности двуатомных) как промежуточное между двумя крайними случаями: состояния соединения ядер и ядер бесконечно-удаленных, причем состояние их известно. Такое рассмотрение было, прежде всего, применено к двуатомным молекулам, сравнительно симметричным с равными или почти равными зарядами ядра. В особенности это относится к тем молекулам, которые имеют одинаковое число электронов (как CO , N_2 , NO^+ или CN , BO , CO^+ , N_2^+); большое сходство их не могло бы быть, конечно, так непосредственно установлено при помощи методов, исходным пунктом которых являются разделенные атомы.

Важная цель этой работы — внести ясность в вопрос при помощи простых характеристик. Было бы желательно, прежде всего, противопоставить понятию „валентности“ в определении, исходящем из изолированных атомов, интерпретацию „штриха валентности“ в законченной молекуле. Но эти попытки не привели к такому простому результату, какого можно было достичь при помощи понятия валентности, и, главным образом, потому, что локализация связи принципиально возможна не во всех случаях, и на деле положение вещей значительно сложнее. В простых случаях электрон „связывающий“ характеризуется тем, что его статистическое распределение приблизительно обладает определенными свойствами симметрии, влекущими за собой предпочтительно положения между атомами, этим самым атомы электростатически связываются; с другой стороны, „разрыхляющие“ электроны избегают такого положения между атомами: разность между числом связывающих и разрыхляющих электронов интерпретируется как „мультиплетность связей“.

Несмотря на многочисленные успехи эта концепция страдает своей излишней простотой и тем, что она стремится получить целочисленное определение там, где в действительности не существует ничего подобного. Уже при рассмотрении твердых атомов описанный механизм построения показывает, что в самом деле не может быть и речи о разделении валентностей

между различными связями по целым долям. Нельзя ожидать, что и при более пристальном рассмотрении вновь проявятся как раз целочисленные соотношения и это тем менее вероятно, что как раз явления активации и насыщения валентностей представлены этим механизмом как постоянный перенос связи. Вопрос о локализации двойных связей изучался более точно (Гюккель) и специально для бензола, — результат был отрицателен. Таким образом лишь возможности разных атомов или радикалов, взятых последовательно, выражаются целыми числами. Когда, кроме того, химик обозначает штрихами связей местное целочисленное разделение валентностей, то это нужно, прежде всего, для того, чтобы с помощью простой символики легко подсчитать разделение различных валентностей между различными атомами; он знает, что эти символы не должны быть буквально воспринимаемы в пространстве. Поэтому квантовая механика следует еще другому направлению — оно привело к общей классификации состояний электронов двуатомной молекулы при помощи инвариантных характеристик. Квантовая механика исследовала их одну за другой, с точки зрения выяснения того, как их содержание энергии изменяется в зависимости от расстояния от ядра. Хотя и не было возможно притти, таким образом, к общим и простым формулировкам, но это создало, что гораздо более ценно, определенные взгляды на действительное состояние вещей, окончательное представление о котором будет получено лишь после разрешения частных проблем.

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВОЗБУЖДЕНИЮ СВЕТА *

М. Пирани Берлин

ПРОБЛЕМА ВОЗБУЖДЕНИЯ СВЕТА

В течение долгого времени задача светотехники заключалась в воспроизведении солнечного света при помощи температурного излучения. Отсутствие веществ с достаточно высокой точкой плавления, малой летучестью, делают эту задачу невыполнимой. Несмотря на существующие небольшие селективные отклонения все температурные излучатели излучают по законам, близким к законам черного тела. Стало быть максимальный достижимый коэффициент полезного действия не может быть существенно выше подчитанного для черного тела, т. е. в лучшем случае около 15%¹.

Для того чтобы сделать принципиально возможным дальнейший прогресс в этой области необходимо было перейти к изучению элементарных процессов свечения. Общая проблема светотехники, получение света, близкого к солнечному, расчленяется тогда на проблемы: 1) нахождение способа экономичного получения излучения в видимой части спектра (проблема количества) и 2) нахождение способа составления излучения желаемого действия (проблема качества).

Использование резонансной линии для светового излучения

Основным путем для исследования первого вопроса является возбуждение отдельного атома электронным ударом. Атом натрия является примером простого атома, излучение которого, в основном, лежит в видимой части спектра. Видимое излучение натрия на 99% приходится на длину волны $\lambda = 5890/96 \text{ \AA}$, где чувствительность глаза составляет 0,78 от максимальной (распределение энергии Na см. табл. 1). **

* Доклад, сделанный автором, в VI секции Международного электротехнического конгресса в Париже в 1932 г. Перевод Д. Лившиц.

** Здесь получается одновременно интересный побочный результат: можно очень просто получить механический эквивалент света путем сравнения с приемником, градуированным прямо по лучистой энергии, причем кривую чувствительности глаза для различных длин волн можно считать известной. Ср. H. Krefft и M. Pirani, Z. tech. Physik 13, 367, 1932.

ТАБЛИЦА 1

Спектральная интенсивность Na, при давлении 10^{-8} мм и плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$

Длина волны в Å	Относительная	Длина волны в Å	Относительная
11 404—328	0,08	5688—83	0,012
8 195—83	0,15	5154—49	<0,002
6 161—54	0,603	4983—79	<0,005
5 896—90	1,00		

Натрий как щелочной металл (первая группа периодической системы) имеет простой спектр: за пределами так называемых замкнутых электронных оболочек имеется лишь один оптический электрон². Передача энергии от свободного электрона электрону, связанному в атоме, определяется известной функцией выхода³ (рис. 1). Электроны, кинетическая энергия которых, примерно, в два-четыре раза больше энергии, необходимой для возбуждения какой-нибудь линии, имеют наибольшую

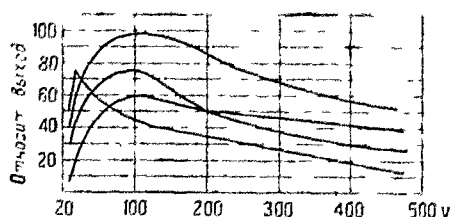


Рис. 1. Относительный выход возбуждения некоторых спектральных линий гелия (потенциал возбуждения между 23 и 24 V) в зависимости от скорости электронов в вольтах.

вероятность⁴ возбудить атом к излучению упомянутой линии. Оптимальная величина этого выхода неодинакова для различных линий, и в пределах одной серии с возрастающим номером линии очень круто падает. Возбужденный атом через некоторое время⁵ (около 10^{-8} сек.) возвращает всю энергию возбуждения в виде светового кванта. Отдача в случае невозмущенных атомов⁶ достигает 100%, т. е. 100% всех атомов отдают энергию возбуждения в виде излучений. При наличии внешних возмущающих факторов отдача уменьшается⁶, так как, во-первых, атомы могут гаситься при столкновениях во время своего возбужденного состояния (удары второго рода). При этом энергия возбуждения может перейти в кинетическую энергию столкнувшейся пары или возбудить атом, который до столкновения не был возбужден. Это случается тем чаще, чем больше плотность частиц. Переход в кинетическую энергию происходит, главным образом, при столкновениях с электронами, реже при столкновениях с атомами (рис. 1).

Во-вторых, возбужденные атомы посредством электронного удара могут получить импульс к дальнейшим квантовым переходам (ступенчатое возбуждение и обратная эмиссия других линий),

В-третьих, световой квант, излученный атомом, может быть поглощен (хотя, по существу, потери энергии для данной длины волны здесь нет, кажущиеся потери энергии увеличиваются). Это происходит при высоком давлении возбужденного пара или газа и особенно сильно для резонансной линии.

Для большей эмиссии резонансной линии, согласно пункту 3, давление возбужденных атомов не должно быть чрезмерно велико; плотность электронов (т. е. плотность тока), согласно пункту 2, не должна быть тоже слишком высокой.

Но при понижении давления паров натрия часть электронов, имеющих оптимальную скорость, не сталкивается с атомами натрия, и разгоняясь приобретает большую скорость. С этим явлением борются, добавляя благородный газ.

Благородные газы отличаются очень высоким потенциалом возбуждения. Электроны, не обладающие достаточной для этого энергией, могут отдать атому благородного газа лишь незначительную часть всей энергии в соответствии с законом импульсов, претерпевая просто упругое отражение⁷.

Так как согласно опыту давление благородного газа можно брать в 10^3 раза больше давления паров натрия, то получается большое количество таких упругих столкновений, которые удлиняют путь электрона от анода к катоду, примерно, в 100 раз. Таким образом значительно возрастает возможность столкновения электрона на пути от анода к катоду с атомом натрия. Согласно законам механики, потеря энергии при упругом ударе обратно пропорциональна массе атома благородного газа. Поэтому тяжелые благородные газы должны быть выгоднее легких. Но опыт показывает, что разница, по крайней мере между тяжелыми благородными газами, невелика^{*}.

Экономичная натриевая разрядная трубка сконструирована следующим образом: она наполнена благородным газом давлением в несколько миллиметров; давление паров натрия в ней составляет от 0,001 до 0,1 мм; она обладает источником электронов; к ней приложено напряжение, необходимое для разгона электронов. Для получения натриевых паров желаемого давления, разрядную трубку нагревают до определенной температуры: например, чтобы получить 0,005 мм нагревают до 260° , 0,05 мм — примерно до 330° , 0,5 мм — до 420° С.

Оказывается, что 70—80% затраченной электронной энергии⁸ превращается в свет, что соответствует 370—420 lm/W. (не считая нагревания, т. е. мощности затраченной на получение необходимого давления паров натрия). Этот высоко экономичный тип ламп применяется для телевидения. Этот опыт, впервые в истории светотехники действительно показал правильность

^{*} Опыт показал, что гелий дает лучшие результаты, чем тяжелые газы. Этот факт не укладывается в простую схему Пирацци и не объяснен полностью до сих пор, (Прим. ред.)

часто высказываемого предположения⁹, что электрическую энергию можно превращать в свет с высоким коэффициентом полезного действия. Этим был также предначертан путь дальнейшего технического развития. Но для перенесения в производство еще нужно было разрешить следующие задачи¹⁰:

- 1) изготовление экономичного и стойкого источника электронов,
- 2) наиболее экономичное нагревание для получения паров, 3) побочное, но необходимое условие: изготовление стекла, которое не разрушается натрием.

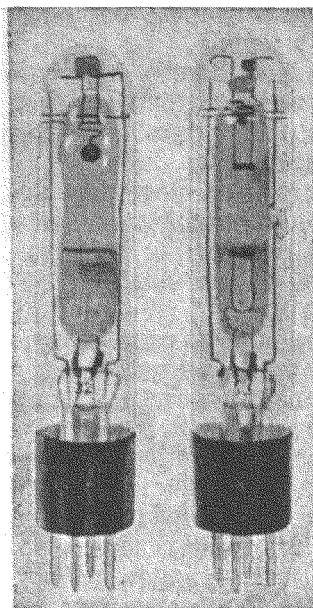


Рис. 2. Маленькие осрамовленные натриевые лампы для постоянного и для переменного тока.

Натриевые разрядные трубки появились в результате разрешения этих задач (рис. 2). Источником электронов служат оксидные электроды, сделанные из уплотненной спрессованной смеси вольфрама с окисью бария. Разрядная трубка сделана из особого „натрие-упорного“ боросиликатного стекла. Трубка нагружается настолько большими плотностями тока, что потери на электродах и в самой трубке вызывают сильное нагревание, быстро растущее с увеличением плотности тока, и вполне достаточное для получения паров¹¹.

Собственно разрядная трубка окружена откаченной оболочкой, служащей для тепловой изоляции. Световая отдача такой натриевой лампы (D -линии) составляет 60 lm/W . Натриевые лампы находят применение, во-первых, там, где необходим монохроматический свет (спектроскоп, поляриметр, сигналы и т. д.) и, во-вторых, где монохроматический свет не мешает, но даже желателен (растущая разрешающая способность глаза), например, при освещении улиц для автомобильного движения.

Применение высших возбужденных состояний для получения света

У тех атомов, у которых, в противоположность натрию, наиболее сильные видимые линии излучаются при переходах между возбужденными уровнями, например у Mg , Cd , Zn , Hg , Ne , He (рис. 3, схема термов Hg), большую роль при растущих плотностях тока и паров играет более сильное проявление высших членов серий, или серий соответствующих переходам между этими возбужденными уровнями.

Здесь можно заранее ожидать при низкой плотности тока и низком давлении (около 50 mA при Ne давлением в 1 мм)

плохой визуальный коэффициент полезного действия, который фактически и наблюдается. Но у всех этих атомов те уровни, которые излучают, главным образом, видимые линии, имеют очень большую длительность возбужденного состояния (в 10—100 раз большую, чем свойственная исходным уровням *D*-линий);

они отчасти „метастабильны“. Достаточно слабого возбуждения, иначе малой плотности тока (около 200 мА/см² у Ne при 1 мм давления) для достижения этих уровней таким образом, чтобы видимые линии вели себя также, как и резонансные линии. Следовательно, уже при сравнительно небольших плотностях тока и пара можно получить удовлетворительную световую отдачу; при растущих плотностях тока и пара она начинает вскоре уменьшаться. У ртути, где давление без труда можно поднять до 1 атм, наблюдается при больших плотностях тока и давления опять увеличение световой отдачи¹², идущее параллельно с отпугиванием ртутной дуги. При этом сильно уменьшается относи-

тельная интенсивность резонансной линии. Из распределения интенсивности трубки низкого давления (рис. 4) и трубки высокого давления (рис. 5) видно, что окраска разряда высокого давления приближается к „белой“ (селективный в основном характер ртутного спектра, однако, не изменяется). Еще не вполне ясен механизм этого явления, пока наблюдаемого, главным образом, на металлических парах, также как и основания для дальнейшего повышения экономичности.

Мы имеем у ртути, в противоположность натрию, случай, когда высокое давление и большая удельная нагрузка приводят к более высокому коэффициенту полезного действия. Тех-

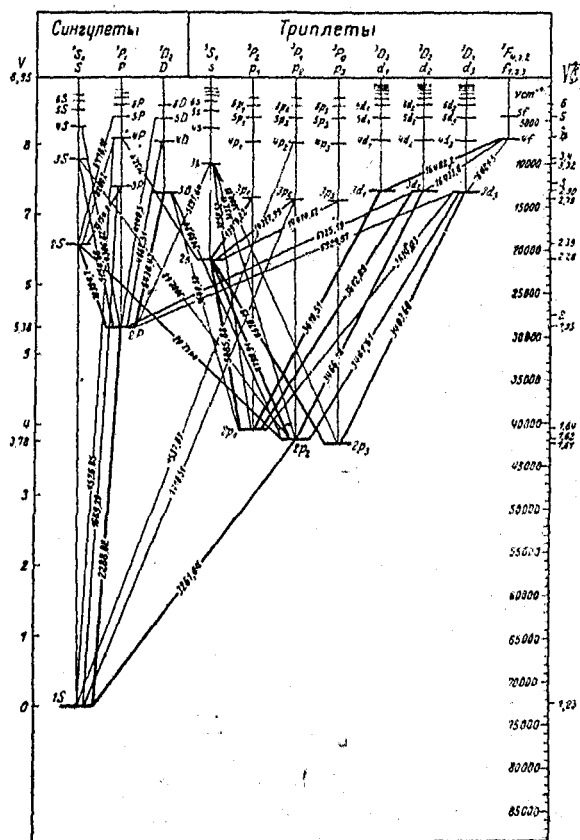


Рис. 3. Схема термов для ртути.

ническое применение этих результатов привело к лампе с 50 Lm/W, которая может применяться для уличного освещения (рис. 6). Улучшение цвета этой лампы по сравнению с лампой низкого давления имеет большое техническое значение, так как, вообще, от источника света требуется не только экономичность, но также, чтобы освещенные им предметы не очень уклонялись от привычного нам вида при дневном свете. Для этого в первую очередь тре-

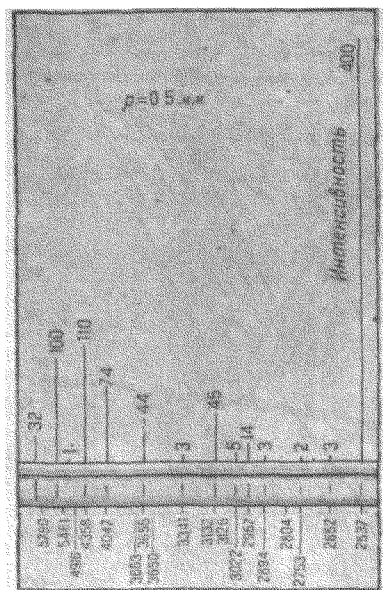


Рис. 4. Распределение интенсивности по спектру ртутного разряда низкого давления в кварцевой трубке. Для сравнения дана спектрограмма той же лампы. Сильное преобладание резонансной линии 2537, II побочная серия ($\lambda = 5461, 4358, 4047$) интенсивнее I побочной серии ($\lambda = 3663/50, 3132/26, 2967 \text{ Å}$). Возбуждение, главным образом, основного уровня (1 в).

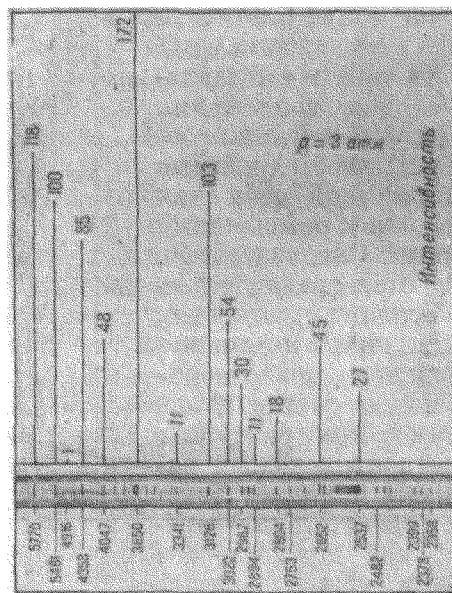


Рис. 5. Распределение интенсивности по спектру ртутного разряда высокого давления. Для сравнения дана спектрограмма той же лампы. Резонансная линия $\lambda = 2537 \text{ Å}$ относительно слаба; большая интенсивность I побочной серии ($\lambda = 3663/50 \text{ Å}$), которая сейчас интенсивнее, чем II побочная серия ($\lambda = 5461$).

буется, чтобы он имел спектр, физически близкий к солнечному¹⁸ или хорошо распределенную по общему спектру эмиссию линий. Ртутная лампа высокого давления почти не излучает в красной части спектра. Поэтому для получения освещения, близкого к дневному, нужно ртутную лампу комбинировать с другими источниками света, излучающими большое количество энергии в красной части спектра; таковы, например, разряд в Ne или лампы накаливания.

Упомянутые теоретические и экспериментальные предпосылки для изготовления источника света с высоким коэффициентом полезного действия, объясненные на примере натрия и ртути, справедливы и для благородных газов, как, наприм., для спектра гелия (линии побочной серии в видимой области „резонансная линия“— $1,08\mu$) и для спектра неона*.

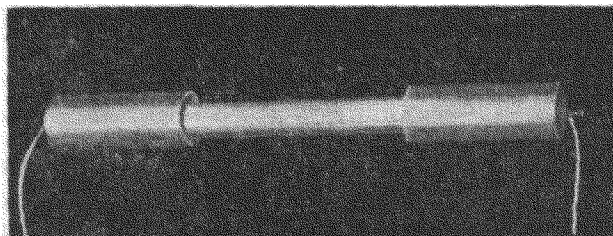


Рис. 6. Осрамовская ртутная лампа высокого давления.

Запрещенные переходы и применение рекомбинационных спектров при возбуждении света

При растущей плотности тока и пара у целого ряда металлов наблюдается появление так называемых запрещенных переходов и рекомбинаций электронов и ионов.

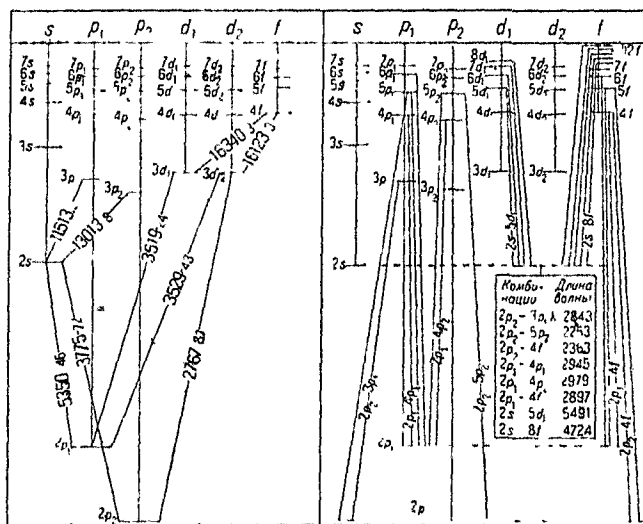


Рис. 7. Световая эмиссия таллия в положительном столбе; длины волн даны в Å.

Слева: схема термов Тl с „нормальными“ переходами: I и II побочные серии, главная серия и серия Бергманна. Справа: схема термов Тl с „запрещенными“ переходами, вызванными ионными полями в положительном столбе.

Из схемы термов атома видно, что „разрешается“ только ограниченное число комбинаций двух уровней энергии (линий); остальные представляют собою так называемые запрещенные переходы или линии. Запрещенные переходы могут появиться, если атом претерпевает сильное возмущение, например, попадает в электрическое поле. В газовом разряде при большой плотно-

* В какой степени эти источники излучений будут хорошими источниками света, зависит от распределения спектральных линий, заданного свойствами атома.

сти электронов и ионов, получаются чрезвычайно большие межмолекулярные поля, и становится вероятной эмиссия запрещенных линий (рис. 7). При этом спектр атома „пополняется“ характерным образом.

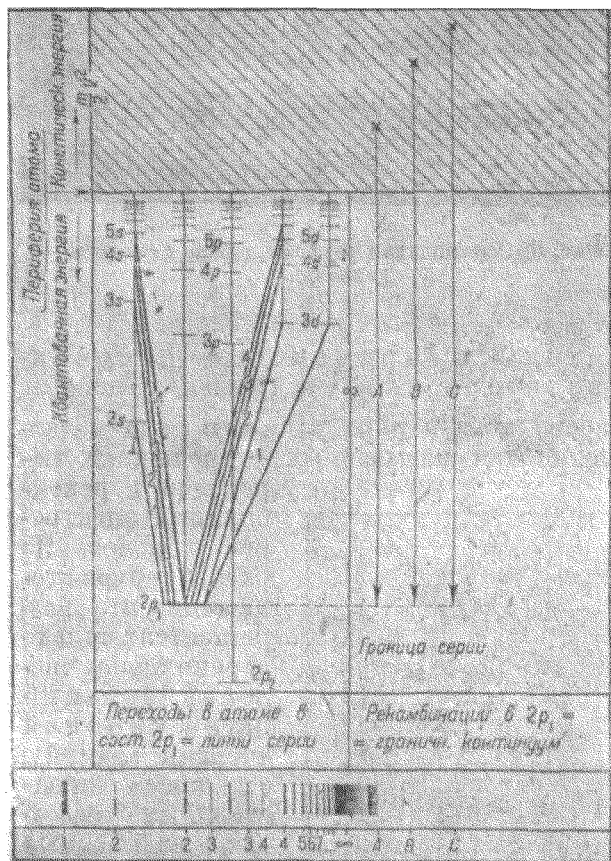


Рис. 8. Схема рекомбинационного спектра (побочные серии талия).

Линии, соответствующие отдельным переходам на схеме термов, помечены на спектрограмме цифрами. Возникновение пограничного континуума схематически показано стрелками А, В и С, которые означают переходы электронов различной кинетической энергии на уровень $2p_1$.

ных Крафтом¹⁴ сначала с Тl, а затем с К, Cs, Rb и др., были получены условия (высокая концентрация ионов и электронов, вызванная сильной ионизацией паров металла), при которых рекомбинация наблюдалась внутри сосуда. При рекомбинации, как показывает эксперимент, предпочитают те уровни, на которых получают наиболее сильное возбуждение и ионизация.

Далее, из схемы термов атома видно, что прерывные уровни энергии стремятся к определенной границе. Эта граница соответствует отделению светового электрона от атома, — ионизации. Обратно: соединение электрона с ионом называется рекомбинацией. Для ионизации, а также и для рекомбинации, как и для всех процессов возбуждения, существует определенная зависимость от скорости электронов, определенная функция вхождения. Экспериментальный материал и теоретические соображения показывают, что рекомбинация преобладает у стенок сосуда; внутри сосуда она до последнего времени не наблюдалась. Лишь при исследованиях в положительном столбе у смесей паров металла с благородным газом, проведен-

При рекомбинации у стенок, освободившаяся энергия большей частью накаляет стенки. Если рекомбинация происходит внутри сосуда, может иметь место радиация. Длина волны испускаемого света соответствует энергии уровня атома, на котором происходит рекомбинация, плюс кинетическая энергия уловленного электрона (рис. 8). В спектре на границе серии видна исключительно непрерывная полоса, интенсивность которой уменьшается в сторону коротких волн (рис. 8). Если этот пограничный континуум лежит в видимой части спектра, как, например, у щелочных металлов, то он повышает световую эмиссию. Вследствие наложения на линейчатый спектр континуума изменяется окраска света. Одновременно усиливаются высшие члены серии, так как увеличивается концентрация атомов на высоких уровнях, вследствие рекомбинации последних; благодаря этому происходит дальнейшее пополнение спектра и иногда можно получить белый свет, например, при Cs (рис. 9). Наконец, „размазывание“ спектра происходит вследствие испускания полос, а именно как молекулами металла, так и молекулами металла с благородным газом¹⁵.

Вышеизложенные соображения, иллюстрированные на нескольких примерах, были уже технически реализованы для многих паров и газов, например, для He, Ne; Na, K, Rb, Cs; Mg, Zn, Cd, Hg; G, In, Tc; N₂, CO₂.

Применение возбуждения излучением фотолюминисценции молекулярных газов, жидкостей и твердых тел для получения света

При подобном рассмотрении возбуждения люминесценции жидкостей и всякого рода твердых тел, с целью получения света, картина значительно изменяется. Обычно связь атома в молекуле сильно зависит от конфигурации электронов, и при возбуждении перехода электронов изменяются уровни энергии, определяющие силы связей. Это изменение происходит, обычно,

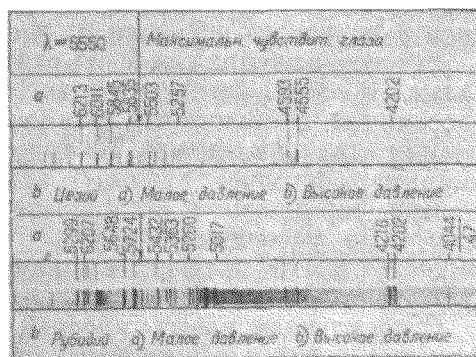


Рис. 9. Влияние давления на распределение энергии по спектру при разряде в цезии и рубидии.

При высоком давлении становится очень интенсивным пограничным континуум и высшие серии [побочная серия (Cs $\gamma = 5100 \text{ \AA}$, Rb $\gamma = 4950 \text{ \AA}$) и серия Бергманна (Cs $\gamma = 6200 \text{ \AA}$, Rb $\gamma = 6500 \text{ \AA}$)]. Спектр „пополняется“ — приближается к дневному свету.

за счет энергии возбуждения, так что энергетический коэффициент полезного действия уже для единичной молекулы при известных обстоятельствах может стать меньше 100% (правильно Стокса). Часть энергии идет на поднятие температуры молекулярного газа. При увеличении плотности коэффициент полезного действия еще ухудшится, так как при столкновениях происходит обмен энергии между движущимися ядрами отдельных молекул. В особенно неблагоприятных случаях, — с точки зрения рационального возбуждения света, — возбуждение совсем не влечет за собой реэмиссии, например, когда возбуждение приводит к диссоциации. Характерным примером плохого коэффициента полезного действия излучений является углеводород.

Эти соображения тем более относятся к жидкостям и твердым телам. Вообще, здесь приходится считаться с таким большим рассеянием энергии, что рациональное возбуждение люминесценции едва ли возможно. Но существуют некоторые исключения, например, флуоресцирующие жидкости.

При термическом возбуждении, напротив, не может быть и речи о рассеянии энергии, так как твердые и жидкие вещества могут посредством нагревания возбуждаться и излучать собственные колебания.

С появлением новых уровней при переходе от атомов к молекулам, а затем к жидким и твердым состояниям, происходит существенное видоизменение спектра. Вновь появляющиеся уровни энергии приводят опять к периодическим процессам сравнительно малой частоты, так как обычно имеют дело с тяжелыми атомными ядрами; их действие проявляется в том, что переходы электронов делятся на большое количество частичных уровней. В жидкостях и твердых телах получают обычно спектр, захватывающий область от инфракрасных лучей до далекого ультрафиолета (спектр абсорбции и флуоресценции), состоящий большей частью из непрерывных полос с лежащими между ними местами большей прозрачности. В редких случаях твердые тела и жидкости дают не непрерывные спектры, например бензол, некоторые анилиновые краски, некоторые щелочноземельные элементы.

Существенно новые явления происходят у металлов. При переходе от газообразного состояния к жидкому, атом металла отдает частью или полностью свои оптические электроны. Остающиеся ионы металла вместе со свободными электронами дают картину, обладающую совершенно другими физическими свойствами: „металлической“ проводимостью, „металлическим“ отражением, непрерывной (с немногими исключениями) абсорбцией, которая так велика, что металлы уже в очень тонких слоях не прозрачны.

Во всяком случае, в области спектра, в которой сосредоточены характерные оптические свойства металлов (следовательно, не в области, например, коротких рентгеновских волн) все

абсорбированная энергия превращается в теплоту, т. е. происходит 100%-ное рассеяние энергии возбуждения. Здесь же уместно поставить вопрос о том, существуют ли, кроме того, до сих пор неизвестные свойства металлов, делающие возможным возбуждение люминесценции.

Результат наших общих рассуждений может быть сведен к тому, что достижение значительного коэффициента полезного действия для излучения определенных, необходимых для получения света, длин волн, тем вероятнее, чем благоприятнее условия для образования и существования отдельных высоко-возбужденных частиц и чем меньше рассеяние энергии. Поэтому принципиально наилучшей возможностью возбуждения света является разряд в атомных газах и парах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cp. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 19, S. 19, Berlin 1928.
2. Схему термов см. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Valenzelektronen, Berlin 1928.
3. R. Seeliger, „Ann. Physik“, 59, 613, 1919.
4. W. Hanle, „Z. Physik“ 54, 94, 1919.
5. Cp. P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, S. 38, Berlin 1928.
6. Cp., например, B. H. Krefft, M. Pirani, R. Rompe, Tech. wiss. Abh. Osram-Konz., 2, 24, 1931.
7. G. Hertz, Verh. deutsch. physik. Ges., 1917; „Z. Physik“ 32, 298, 1924.
8. M. Pirani, „Z. techn. Physik“ 11, 482, 1930.
9. H. Ebert, „Wiedemanns Ann.“ 53, 160, 1894; Mc. F. Moore, ETZ 1896, S. 637.
10. M. Pirani, ETZ 1930, S. 889.
11. M. Pirani, „Z. angew. Chem.“ 44, 395, 1931.
12. K. Kuch u. Retschinsky, „Ann. Physik“ 22, 515, 1907.
13. Cp. E. Lax u. M. Pirani, Künstliches Tages und Sonnenlicht, Vortr. Int. Illuminat. Congr. 1931.
14. H. Krefft, „Naturwiss.“ 19, 269, 1930; „Physik Z.“ 32, 948, 1931.
15. Cp. H. Krefft u. R. Rompe, „Z. Physik“, 73, S. 681 (1931) и R. Rompe, „Z. Physik“, 74, S. 175 (1932).

РЕФЕРАТЫ

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ*

Классический опыт Дьюара и Флеминга (1898) с измерением электрической проводимости металлов, охлажденных при помощи жидкого воздуха и жидкого водорода, привел их к предположению, что электрическое сопротивление всех чистых металлов должно исчезать при абсолютном нуле. Дальнейшие опыты Камерлин-Оннеса (1911) с жидким гелием показали, что таким сверхпроводником электричества ртуть становится уже при $4^{\circ},2$ К. Если в кольцо из охлаждаемого таким образом металла индуцировать сильный ток, то последний, повидимому, сохраняет свою интенсивность до тех пор, пока не начнет возрастать температура металла. Например, в свинцовом кольце, помещенном в жидком гелие, удавалось поддерживать ток в 200 А в продолжение многих часов.

При достаточном охлаждении такую сверхпроводимость показывают и другие металлы, причем температура перехода от состояния обычной проводимости к сверхпроводимости для различных металлов различна. В качестве примера можно привести следующую табличку:

Галлий	$1^{\circ},05$ К	Олово	$3^{\circ},7$ К
Торий	$1^{\circ},5$ "	Ртуть	$4^{\circ},22$ "
Титан	$1^{\circ},75$ "	Тантал	$4^{\circ},4$ "
Таллий	$2^{\circ},37$ "	Свинец	$7^{\circ},2$ "
Индий	$3^{\circ},37$ "	Ниобий	$8^{\circ},2$ "

Свойство сверхпроводимости обнаруживают не только чистые металлы, но также их сплавы и некоторые химические соединения. В качестве примера можно привести сернокислую медь, которая обладает таким свойством, хотя ни один из входящих в ее состав проводников не является сверхпроводником. То же самое наблюдается у целого ряда других солей, например у азотно-угле-борно-и кремнекислых солей молибдена, вольфрама, тантала, циркония и ниобия.

Указанная выше температура перехода, вообще говоря, повышается у тех металлов, к которым добавлены металлы группы висмута. Например, висмут повышает эту температуру для свинца с $7^{\circ},2$ К до $8^{\circ},8$ К или углерод повышает температуру для ниобия с $8^{\circ},2$ до $10^{\circ},5$ К. Далее, хотя ни чистое золото, ни чистый висмут не обладают свойством сверхпроводимости даже при самых низких температурах, их сплав становится сверхпроводником при $1^{\circ},94$ К.

Переход от обычного состояния к сверхпроводящему для чистых металлов происходит в интервале нескольких сотых градуса. Для сплавов или химических соединений этот интервал обычно бывает шире.

* Настоящая статья представляет собой сокращенное изложение отчета Мак Леннана (McLennan „Nature“ 130, 879, 1932) о дискуссии по электрической сверхпроводимости металлов. Дискуссия, в которой принимали участие Салде-Гааз, В. Мейснер и О. В. Ричардсон, состоялась на Конференции британской ассоциации в Иорке 2 сентября 1932 г.

Произведенные в последнее время исследования различных сплавов Ag—Sn, Au—Sn и Au—Pb привели к следующим результатам. Во-первых, в сплавах со сверхпроводящими элементами золота и серебро понижают температуру перехода, т. е. ведут себя противоположно висмуту, сурьме и мышьяку. Во-вторых, бинарные сплавы из сверхпроводника и не сверхпроводника не всегда имеют только одну температуру перехода. В-третьих, для указанных выше трех систем сплавов температуры перехода оказываются более высокими для эвтектических смесей, чем для химических соединений данных двух металлов.

Механические воздействия, например закручивание и растяжение, повышают температуру перехода. Коэффициент расширения, как показывают наблюдения на свинце, не показывает разрыва сплошности при прохождении через температуру перехода, т. е. $7,2^\circ\text{K}$.

Под действием магнитного поля сверхпроводимость возникает при более низкой температуре, чем при нормальных условиях. Для того чтобы вернуть металл из сверхпроводящего состояния к нормальному, требуется некоторая критическая величина напряжения поля; например, для сплава висмута со свинцом при $1,2^\circ\text{K}$ требуется поле в 20 000 гаусс, а для чистого таллия при той же температуре поле около 15 гаусс.

Так как из-за отсутствия сопротивления у сверхпроводящих металлов при прохождении тока не выделяется никакого тепла, то через тонкие проволоки можно пропускать очень большие токи, например, более 1000 А. Наибольшая допустимая сила тока определяется тем магнитным полем, которое возникает за счет самого тока и которая влечет за собой восстановление сопротивления.

Недавно Мак Леннаном с сотрудниками производились наблюдения силы тока в различных сверхпроводниках одинаковых размеров. При этом токи в кольцах металлов индуцировались при помощи магнитного поля катушки, которая помещалась вблизи сверхпроводящих колец. Оказалось, что при слабых магнитных полях (от нуля до 25 гаусс) одинаковые изменения потока вызывают токи одинаковой силы в Ta, Pb и Sn. Отсюда следует, что сила тока в сверхпроводнике зависит не от рода металла, но только от его размеров и от формы и величины магнитного поля. Это и понятно, так как индуцированный ток при данном потоке определяется только величиной самоиндукции, которая благодаря одинаковым размерам колец была одна и та же, и величиной сопротивления, которое во всех трех случаях, конечно, было исчезающе мало. Выше 25 гаусс начинается отклонение кривой для олова от общей вначале прямой, а при 43 гауссах сила тока в олове начинает быстро убывать. Объясняется это тем, что магнитное поле для олова переходит указанное выше критическое значение, и сопротивление благодаря этому восстанавливается. Для тантала и свинца точка (130 гаусс, 245 А) все еще лежит на прежней прямой.

Для объяснения явлений сверхпроводимости были предложены теории (Дж. Дж. Томсон, О. В. Ричардсон и др.), согласно которым сверхпроводящее состояние зависит от какой-то ориентации. Если бы такое допущение было правильным, то в случае токов высокой частоты можно было бы ожидать наступления каких-либо новых явлений. Понятно, что всякие такие явления могли бы возникать только в том случае, если бы период колебаний поля был меньше так называемого „периода релаксации“, т. е. того времени, которое требуется для установления такой ориентации. Примером такого рода может служить быстрое уменьшение диэлектрической постоянной для электрических полей высокой частоты, причем для льда при 0°C высокочастотные измерения позволяют установить, что „период релаксации“ имеет порядок 10^{-6} сек. Аналогичные опыты, произведенные недавно Мак Леннаном с сотрудниками, привели к обнаружению у Pb, Sn и Ta в сверхпроводящем состоянии некоторых характеристических явлений, которые позволяют заключить, что „период релаксации“ в данном случае имеет порядок 10^{-7} — 10^{-8} сек.

В качестве одного из таких явлений было взято поглощение сверхпроводниками β -лучей (от мезотерия) тонким слоем свинца при температурах немного выше и немного ниже критической температуры перехода $7,2^\circ\text{K}$. В этом случае не было обнаружено никакого скачка в коэффициенте поглощения во всем этом

интервале температур. Быстрые электроны от мезотория, повидимому, встречают в сверхпроводящем свинце такое же сопротивление, как и в свинце с нормальной проводимостью. Отсюда следует, что в то время как сопротивление в сверхпроводящем металле равно нулю для тока медленных электронов, в случае быстрых электронов оно сохраняет нормальную величину. Если этот результат толковать на основании волновой механики, то оказывается, что при самых низких температурах свинец не будет обнаруживать сверхпроводимости в случае электрических полей частоты порядка 10^{21} периодов.

Другой ряд опытов был произведен с фотоэлектронами, причем тонкие пленки свинца располагались на стеклянных или кварцевых пластинках. Интервал температур здесь был, примерно, такой же, как и в первой серии опытов. Измерения показали, что здесь также отсутствует скачок фотоэлектрического эффекта или коэффициента поглощения света при прохождении через температуру $7,2$ К. Теория здесь показывает, что сверхпроводимость свинца не может обнаруживаться, когда частота переменного электрического поля будет равна или больше 10^{14} периодов. Надо, однако, полагать, что, если сверхпроводимость существует для постоянного электрического поля, т. е. для поля нулевой частоты, то должно существовать какое-то критическое поле, которое будет иметь частоту между нулем и 10^{14} периодов, и при котором сверхпроводимость как раз будет исчезать.

Дальнейшие опыты и были произведены с электрическими полями радиочастот, причем оказалось, что при частоте $1,1 \cdot 10^7$ периодов свинцовая проволока показывает резкую потерю сопротивления при температуре, несколько более низкой, чем критическая температура $7,2$ К, характеризующая переход к сверхпроводимости той же проволоки при постоянном токе. В случае олова, где этот переход при постоянном токе начинается при температуре $3,76$ К и заканчивается при $3,70$ К, соответствующие температуры при высокой частоте понижаются до $6,67$ К и $3,61$ К. Дальнейшие опыты с высокой частотой позволили установить зависимость этого понижения температуры от частоты. Экстраполяция этой кривой, которая протекает почти линейно, дает для 0° К частоту 10^9 периодов в секунду. Аналогичные результаты были получены и с проволоками из сплава Bi—Pb. Весьма интересно, что наблюдаемое понижение критической температуры не зависит от силы высокочастотных токов, почему его, повидимому, нельзя приписывать ни нагреванию проволоки выше температуры окружающего гелия, ни влиянию магнитного поля токов. Опыты с проволоками различных размеров при одной и той же частоте показывают, что понижение температуры перехода не является непосредственной функцией „скин-эффекта“, так что явление частоты тока в самом металле приходится считать несомненным.

С точки зрения объяснения явлений сверхпроводимости очень большой интерес представляют собой опыты с пропусканием через сверхпроводник одновременно постоянного тока и переменного тока высокой частоты. Один из таких опытов был произведен с танталом. Оказывается, что, если измерять сопротивление постоянному току, то кривые зависимости этого сопротивления от температуры в присутствии переменного тока показывают отставание в появлении сверхпроводимости. Однако наличие тока высокой частоты в проволоке не сказывается на той температуре, при которой переход в сверхпроводящее состояние заканчивается. Несомненно, что здесь играет роль именно „скин-эффект“, так как разрушающее действие токов высокой частоты при температурах проволоки, достаточно низких для того, чтобы она была сверхпроводником при измерениях проводимости постоянного тока, ограничивается только внешними слоями проволоки.

Поэтому, в другом опыте была взята константановая проволока диаметром $0,16$ мм, „натертая“ оловом, слой которого при средней толщине в $0,002$ мм уменьшал сопротивление проволоки при комнатной температуре, примерно, на 70% . При температуре, немного более высокой, чем критическая температура, сопротивление константана по вычислениям было, примерно, в тридцать раз больше, чем у слоя олова. Здесь, как и в предыдущем случае, сопротивление

слоя олова постоянному току изменялось так, что кривая в присутствии токов высокой частоты сдвигалась в сторону низких температур. При увеличении отношения силы тока высокой частоты к силе постоянного тока это смещение делается больше. С такой же покрытой оловом проволокой производились наблюдения сопротивления оболочки токам высокой частоты. Здесь, наоборот, оказывается, что, если к току высокой частоты добавлять постоянный ток, то сопротивление токам высокой частоты частично или полностью исчезает. Все эти опыты с переменными токами высокой частоты, повидимому, подтверждают заключение, что возникновение сверхпроводящего состояния в металлах связано с какими-то явлениями поляризации или ориентации.

Для объяснения явлений сверхпроводимости де-Гааз предполагает, что, когда металлы переходят в сверхпроводящее состояние, электроны переходят в новую фазу. Этот взгляд подтверждается некоторыми опытами по проводимости однокристаллов. Де-Гааз находит, что область температур, на протяжении которой происходит переход к сверхпроводящему состоянию, не превосходит $0,0005$. Далее сплавы золота с висмутом становятся сверхпроводниками, хотя ни чистое золото, ни чистый висмут в сверхпроводящее состояние не переходят; рентгеновские исследования показывают, что эти сплавы имеют свою собственную кристаллическую решетку. Такое же влияние оказывает форма и в случае серого и белого олова, из которых сверхпроводником бывает только последнее.

Исследования теплопроводности сверхпроводников указывают на существование связи между этим свойством и сверхпроводимостью. Например, индий показывает внезапное увеличение теплопроводности вблизи критической точки. То же самое наблюдается и в случае олова.

Сходство между сверхпроводимостью и ферромагнетизмом заставило искать аномалии в удельной теплоемкости сверхпроводников вблизи критической точки. Правда, здесь не удалось обнаружить ожидавшейся аномалии, но это объясняется тем, что число электронов, с которыми связано существование сверхпроводимости, по сравнению с общим их числом или с числом атомов слишком мало, чтобы они могли оказать заметное влияние на удельную теплоемкость. Возможно также существование какого-то компенсирующего влияния атомов, которое уравнивает всякие изменения в удельной теплоемкости, возникающие за счет изменения энергии электронов.

Наконец, определение удельной теплоты электричества (эффект Томсона) на основании термоэлектрических измерений на свинце и золоте указывает на существование аномалии, правда, охватывающей несколько более широкий интервал температур, чем переход к состоянию сверхпроводимости. Эта аномалия совершенно сходна с соответствующей аномалией в случае ферромагнитных веществ вблизи точки Кюри, так что, если считать, что она действительно связана с наступлением сверхпроводимости, то естественно будет заключение, что мы имеем дело с изменением энергии электрона при переходе его от несверхпроводящего состояния к сверхпроводящему. На основании величин магнитного поля и частоты, которые требуются для нарушения сверхпроводящего состояния, это изменение электронной энергии удается приближенно вычислить.

Такого рода опыты привели к созданию теории, согласно которой сверхпроводящие электроны в металле образуют собственную кристаллическую решетку в дополнение к той решетке, которая образована атомными ионами металла, причем движение этой электронной решетки через решетку металла может происходить без рассеяния энергии даже в том случае, когда решетка металла находится в состоянии теплового движения. Температуру перехода металла от сверхпроводящего состояния к обычному можно рассматривать как точку плавления электронной решетки. При помощи этой теории удается объяснить многие явления, связанные со сверхпроводимостью в металлах. Окончательного подтверждения теории можно будет ожидать, вероятно, после изучения сверхпроводимости монокристаллов металлов, в каком направлении сейчас и начаты соответствующие исследования.

Н. А. Шитков

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рассеяние света ультраакустическими волнами. В сосуде прямоугольного сечения, имевшем большую длину и наполненном жидкостью, Дебай и Сиерс возбуждали при помощи пьезокварца ультраакустические стоячие волны, имевшие частоту в несколько миллионов герц. Длина получающейся стоячей волны составляла десятые доли миллиметра. Перпендикулярно направлению распространения стоячих волн авторы пускали пучок световых лучей из узкой щели. Линза, находившаяся по другую сторону сосуда, собирала пучок и давала изображение щели. При возбуждении ультразвуковых колебаний возникали периодические изменения плотности жидкости, вызывавшие изменения показателя преломления ее в узлах и пучностях стоячих волн; благодаря этому, жидкость действовала, как дифракционная решетка, и вместо простого изображения щели получались дифракционные спектры (до 20-го порядка). По величине углов, под которыми получались спектры, можно было определить отношения длины акустической волны к световой и скорость ультразвука в жидкости. Опыты, сделанные с толуолом и треххлористым углеродом, дали значения скорости, совпадающие с теоретически вычисленными.

Аналогичная работа была сделана Р. Льюисом и П. Бикардом (С. R. 194, 2132, 1932), работавшими с сосудом, наполненным водой.

Подобное же явление в воздухе наблюдал Е. П. Тавий (С. R. 191, стр. 92 и 988, 1931). Ему удалось получить прекрасные снимки, на которых отчетливо видны стоячие ультразвуковые волны. Он нашел из своих опытов скорость ультразвука в воздухе равной 345 м/сек.

Напомним кстати, что видимые звуковые волны были получены Г. Кренком („Phys. Zs.“ 31, 908, 1930) еще два года назад. Он протягивал по оси трубки Кунда тонкую (0,1 мм) проволоку, накаливаемую током. При возбуждении в трубке стоячих звуковых волн в пучностях создается настолько значительное охлаждение проволоки, что она темнеет, в то время как в узлах сохраняется яркое свечение. Максимальная частота колебаний в этих опытах составляла около 25 килogerц ($\lambda = 1,3$ см). (P. Debye and F. W. Sears, „Proc. Nat. Acad. Amer.“ 18, 409, 1932).

Пьезоэлектрический осциллограф. В. Филиппов сконструировал пьезоэлектрический осциллограф, состоящий из двух кварцевых пластин размером $70 \times 20 \times 0,7$ мм³ (последний размер — в направлении электрической оси кристалла), сложенных по ширине под некоторым углом. К соприкасающимся краям при помощи сильной пружины, помещенной между пластинами, прижималось маленькое зеркальце (2×2 мм²); противоположные концы пластин неподвижно закреплялись в подставке из бакелита. Поверхности пластин снабжались станиоловыми электродами, к которым подводилось измеряемое напряжение. Удлинение пластин при рабочем напряжении около 5кV достигало 1 м и определялось по смещению светового зайчика, отражаемого зеркальцем. Демпфирование системы достигалось погружением ее в масло. Специальное приспособление предохраняло пластины от изгибания.

При неизменной частоте отклонение зайчика пропорционально приложенному напряжению. При постоянном напряжении отклонение остается постоянным в интервале частот от 5 до 1200 герц, а затем несколько возрастает. Соб-

ственная частота осциллографа — около 20 килогерц. Чувствительность осциллографа составляет 135 В/мм, потребляемая мощность 0,4 ВА. Исследование частотной характеристики показало применимость осциллографа для записи процессов, имеющих частоту до 8 килогерц, что вместе с ничтожной потребляемой мощностью является наиболее ценным качеством пьезоэлектрического осциллографа, отличающегося также своими незначительными размерами. (W. Philipoff, ETZ. 53, 405, 1932).

Оптическая обратная связь. Помещая в колебательном контуре анодной цепи трехэлектродной лампы лампу тлеющего разряда, а в цепи сетки — фотоэлемент, на который проецируется оптическим путем изображение лампы тлеющего разряда, Зевигу удастся добиться правильного изменения сеточного потенциала при колебаниях анодного тона и получить синусоидальные колебания, амплитуда которых удобно регулируется при помощи изменения отверстия диафрагмы, стоящей на пути светового луча, идущего от лампы тлеющего разряда к фотоэлементу.

Ставя между лампой и фотоэлементом переменную диафрагму (вращающийся сектор, конденсатор Керра и т. д.), удастся получить модулированные колебания. Еще лучшая модуляция создается при освещении фотоэлемента добавочным переменным источником света.

Наконец, при некотором усложнении схемы, тот же принцип оптической связи может быть использован для получения токов или напряжений, линейно изменяющихся с течением времени, имеющих широкое применение при работе с катодным осциллографом.

Оптическая обратная связь может оказаться полезной при телевидении. Недостатком ее является значительное сопротивление, вносимое в колебательный контур лампой тлеющего разряда, и ее заметная инерция, делающая метод неприменимым при частотах, превышающих 10^4 герц. (K. Sewig, „Zs. techn. Phys.“ 13, 180, 1932)

Эффект Доплера у пьезокварцевых пластинок. Помещая две пьезокварцевые пластинки параллельно друг другу на некотором расстоянии (от 3 до 50 см) и подбирая их собственные частоты n_1 и n_2 довольно близкими, Г. Мюллер и Т. Крефт безо всякого труда смогли услышать разностный тон ($n_1 - n_2$), возникающий при взаимном наложении ультразвуческих колебаний обеих пластин.

Если одну из пластин закрепить неподвижно, а другую прикрепить к секундному маятнику, то при колебаниях последнего, вызывающих попеременное удаление и приближение пластин, высота слышимого разностного тона, вследствие эффекта Доплера, периодически изменяется. При собственных частотах пластин $n_1 = 91\,827$ герц, $n_2 = 91\,091$ герц разностный тон (в случае покоящихся пластин) имеет частоту $n = 736$ герц. При скорости движения маятника $v = 8,74$ см/сек получается изменение высоты разностного тона ± 24 герца, что согласуется с теоретически вычисленным значением. („Phys. Zs.“ 33, 305, 1932).

Н. Малов

БИБЛИОГРАФИЯ

- K. K. DARROW, *Electrical Phenomena in Gases*, Baltimore 1932, p. 432. Edition Williams and Wilkins Company.
К. К. ДАРРОУ, Электрические явления в газах.

Настоящая книга является первым американским подробным изложением физики газовых разрядов и содержит 13 глав, содержание которых можно разбить на 3 группы: 1) основные элементарные процессы при прохождении электричества через газ, 2) движение носителей зарядов, 3) пробой разрядного промежутка, тлеющий и дуговой разряд.

Первые две главы касаются, в основном, вопросов ионизации: ионизация электронным ударом, ионизация возбужденных атомов, действие рентгеновых и иных лучей на разрядный промежуток, ионизация ударом протонов и положительных ионов, ионизация при контакте с возбужденными атомами и молекулами.

Особенно подробно изложены вопросы ионизации толчком электронов, как важные для теории разряда. Описывается соответствующая аппаратура для определения вероятности ионизации, изложены новейшие работы по идентификации ионов, вопросы об образовании при электронном толчке однократно, двукратно и т. д. заряженных ионов. Попутно разобраны также вопросы ионизации быстрыми частицами и явления перезарядки.

В последующей главе (гл. III) рассматриваются вопросы возбуждения газа. Так же, как и в предыдущих главах, разобраны различные методы измерений, даны схемы термов, позволяющие почти не прибегать к другим книгам для того, чтобы разобраться в вопросах возбуждения газа к свечению.

IV и V главы охватывают вопросы торможения, рассеивания и дают общую теорию движения носителей зарядов. Эти вопросы являются важными для теории разряда и разобраны здесь весьма тщательно. Главы VI и VII разбирают вопросы подвижностей ионов и электронов и диффузионные явления. Сюда же включены и более сложные проблемы, например, случай совместного действия электрического поля и диффузии.

Главы IV—VIII являются одними из лучших во всей книге. Затронуты здесь вопросы изложены с достаточной полнотой и ясностью. Приводятся не только готовые результаты, но детально разбирается аппаратура, цитируются различные авторы. Результаты исследований критически сопоставляются, что, несомненно, облегчает читателю овладение научной литературой.

Глава VII посвящена рекомбинационным явлениям и вопросу об образовании тяжелых носителей зарядов (наличие электронов).

Характерной особенностью книги является выделение вопросов, связанных с пространственным зарядом в отдельную обстоятельную главу (гл. X). Это, конечно, сейчас вполне своевременно, ибо эти вопросы в физике газовых разрядов являются чрезвычайно существенными. Не только явления при установившемся разряде зависят от распределения пространственных зарядов, но даже возникновение разряда, как это выяснено в настоящее время, управляется развитием пространственных зарядов. Также в особую главу выделен вопрос о плазме и зондах (гл. XI). Большое количество исследований, где новый метод зондов Лэнгмюра с успехом был применен для изучения механизма газового разряда, вполне оправдывает большое внимание, уделенное автором этому методу. Ценным в книге является сопоставление во многих местах

теории с опытом, что позволяет читателю критически подходить при пользовании теми или иными формулами.

Главы IX, XII и XIII охватывают пробой, тлеющий и дуговой разряд. Нужно отметить, что они написаны не с такой тщательностью, как главы, посвященные элементарным процессам. Эти главы, описывающие уже непосредственно газовый разряд, далеко не так полны, как предыдущие. Здесь, например, выпущены такие вопросы, как теория отдельных частей разряда, развитие отдельных разрядных форм, катодное распыление, детальная оптика разряда, высокочастотный разряд и его теория и т. д.

Следует отметить, что и в главах, посвященных элементарным процессам, ряду важных вопросов уделено недостаточное внимание или же они совсем не обсуждаются (тепловая ионизация, термоионная эмиссия, фотоэффект).

За последние годы чрезвычайно возросли технические применения физики газовых разрядов (газотроны, тиратроны, мощные ртутные выпрямители, новые газовые источники света, газовые реле, фотоэлементы с газовым наполнением и т. д.). Однако этого интересного для советского читателя материала в книге совершенно не имеется.

Следует также отметить, что терминология, которой пользуется автор, не всегда является общепринятой.

Польным достоинством книги является ее живой и образный язык. Книга, будучи довольно серьезной и не являясь популярной, тем не менее широко доступна. Ценным является также и то, что автор собрал по ряду вопросов всю литературу, главным образом новейшую, что позволяет читателю легко углубить свои знания.

Пополнение книги важным материалом о самом разряде и его применениях было бы весьма желательным.

Физику книга поможет, благодаря живому и ясному изложению, самостоятельно овладеть основами учения об электрических явлениях в газах.

Г. В. Спивак.

LAURE DE BROGLIE, *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique*, Paris 1932.

ЛУИ ДЕ-БРОЙЛЬ, Теория квантования в новой механике, Париж 1932.

В новой книге де-Бройля собраны и развиты лекции, которые автор читал в Институте Пуанкаре в осеннем семестре 1929—1930 гг. Ее не следует путать с ранее вышедшим сперва по-немецки, а потом по-французски „Введением в волновую механику“. Эти обе книги де-Бройля, перекрывая иногда друг друга, никак не связаны между собой.

Первая часть книги служит как бы введением к основной второй части. Эта часть посвящена происхождению идеи квантования (Планк, Бор); основным принципам классической механики, которым, кстати, здесь отведено гораздо меньше места, чем в первой книге Бройля; традиционному сопоставлению уравнений механики и оптики; теории Шрёдингера (для случая одной и нескольких частиц) с некоторыми примерами квантования (ротатор, осциллятор, атом водорода). При общей стройности и убедительности изложения основная идея — идея корпускулярно-волнового параллелизма, принадлежащая самому де-Бройлю, вводится догматично, и читателю, непривыкшему еще к этой идее, кажется противостоительной. Повидимому, это происходит от того, что де-Бройль, ограничиваясь формальной аналогией между уравнениями механики и оптики, почти вовсе не касается уже указанного дуализма в вопросе о природе света. Таким образом основная идея волновой механики вводится как раз не так, как это делал де-Бройль в своей оригинальной работе 9 лет назад.

Вторая часть посвящена, прежде всего, математическому аппарату новой механики: вектора в n -мерном пространстве; комплексные вектора; функциональное пространство; операторы и матрицы. Вторая половина второй части включает в себе: непрерывные матрицы; функцию Дирака; роль средних значений в волновой механике; соотношение неопределенности; случай меха-

нических систем, подверженных воздействию внешних полей, постоянных во времени, и операторов, от времени не зависящих, и случай неконсервативных систем с операторами, являющимися функциями времени. Книга вовсе не касается вопросов, связанных со спином электрона (так же, впрочем, как и известная книга Марха); отсутствует также практически столь плодотворная теория барьеров (то же, как у Марха).

Обладая, примерно, той же неполнотой, как и Марх, и служа, как и Марх, студенческим учебником, книга де-Бройля (уже не говоря о том, что она более современна) гораздо более глубока чем книга Марха. Вместе с тем она читается очень легко; совершенно незаметно для себя, почти без всякого напряжения, читатель не только проникается основными идеями, но начинает чувствовать нюансы. Математика (книга очень математична) преподносится как будто между прочим, даже в главах, специально посвященных математическим вопросам. С большой ловкостью читатель оказывается окруженным всем арсеналом матриц и операторов, с легкостью пройдя через барьер обычных „математических введений“, отделяющих физика-экспериментатора от волновой механики. На протяжении всех семнадцати глав довольно серьезные вопросы, приобретая простую и осязаемую форму, с предельной точностью и ясностью укладываются в памяти читателя. Глубина идей сочетается с элегантностью изложения, столь свойственной французским авторам.

Ф. Волькенштейн

1. The adsorption of gases by solids. A general discussion held by the Faraday Society. L., Gurney a. Jackson, 1932, 448 p. Sh. 15.
2. Attwood, S. S., Electric and magnetic fields, N. Y., Wiley, 1932, 314 p. Doll. 3. 50.
3. Bargmann, V., Bemerkungen zur allgemein-relativistischen Fassung der Quantentheorie, B., De Gruyter, 1932, II S. Mk. 1.
4. Bazzoni, Charles Blisard. Energy and matter; building blocks of the universe, N. Y. Univer. Soc., 1932, 133 p.
5. Bergmann, Ludwig. Versuche mit hochfrequenten, ungedämpften, elektrischen Schwingungen und kurzen elektrischen Wellen, B., Ferd. Dümmler, 1932, 87 S., 94 Fig. Mk. 2. 85.
6. Berliner, A. u. Scheel. Physikalischen Handwörterbuch, 2 Aufl. B., Springer, 1932, VI, 1428 S., 1114 Abb. Mk. 96.
7. Bocher, R. F. a. Goudsmit, S., Atomic energy state as derived from the analyses of optical spectra, N. Y., McGraw-Hill. 1932, XIII, 562 p., tabl.
8. Boksan, S., Nicola Tesla und sein Werk und die Entwicklung der Elektrotechnik, der Hochfrequenz- und der Hochspannungstechnik und der Radiotechnik. Mit e. Geleitwort von F. Klebietz, W., Dter Verl. f. Jugend u. Volk, 1932, XVI, 344 S., 79 Abb., Mk. 15.
9. Boutarik, A., Précis de physique d'après les théories modernes. 3 éd. P., Doïn, 1932, 984 p. Fr. 32.
10. Bräuer, Paul, Ionentheorie, 2 verb. u. erw. Aufl. Lpz., Teubner, 1932, 53 S.
11. Bridgman, Percy Williams, Dimensional analysis, 2 ed., rev. Oxford, Yale Univ. Press, 1932, 113 p. Sh. 18.
12. Broglie, Louis, de, Conséquences de la relativité dans le développement de la mécanique ondulatoire, P., Hermann, 1932, Fr. 6.
13. Candiani, Giuseppe, Fisica sperimentale, Padova, Parisotto, 1932, 142 p.
14. Castelfranchi, G., Recent advances in atomic physics. 2 vol. N. Y., Blackston, 1932, each. Doll. 4.
15. Claus, Bruno, Ueber den Gleichrichtereffekt u. ueber Leuchterscheinungen an Carborundkristallen, Lpz., G. Pock, 1932, S. 14.
16. Clay, R. S. and Court, Th. H., The history of the microscope, L., Griffin, 1932, III. Sh. 30.
17. Clark, George L., Applied X-Rays, 2 ed. N. Y., McGraw-Hill, 1932, 470 p. Doll. 5.
18. Cohen, E. u. Thönessen, Der Einfluss des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 2 Mittl., Amsterdam, N. V. Noord. Hollandsche Uitgevers, Maatschappij 1932, 5 S., h. Fl. 50.
19. Collected researches. The William Froude Ladoratory. L., H. M. S. O. 1932, 452 p., ill. Sh. 20.
20. Conferenze di fisica e di matematica tenute nell' anno accademico 1930—1931, Torino, Avalle, 1932, 151 p. L. 12.
21. Coustet, E., Les rayons-X, P., Delagrave, 1932, ill. Fr. 14.
22. Darrow, Karl Kelchner u. Rabinowitsch Eugen, Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Mit e. Vorw. von Prof. Erwin Schrödinger, Lpz., Hirzel, 1932, VIII, 110 S., 4 Abb. Mk. 5.
23. Darrow, Floyd L., The new world of physical discovery, L., Harper, 1932, 371, p. Sh. 5.
24. Darwin, C. G., New conception of matter, N. Y., Macmillan, 1932, XI, 224 p., diagr., ill. Doll. 3.
25. Drucker, C. u. Proskauer, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Lpz., Akad. Verlagsges., Bd. I., 1932, VIII, 546 S., 292 Fig., 81 Tabell. Mk. 27. 50.
26. Eggert, John u. Schmidt, Richard. Einführung in die Tonphotographie, Photographische Grundlagen d. Lichtaufzeichnung, Wissenschaftl. Zentral-laboratorium d. fotogr. Abt. d. I. G. Farbenind. A.-G. Ag-fa, Lpz., Hirzel, 1932, VI, 137 S. Mk. 7.
27. Ehrhardt, Friedrich Wilhelm, Röntgeninterferenzen an Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen, Lpz., Hirzel, 1932, S. 12.
28. Elektronen, Atome, Ionen, bearb. v. W. Bothe, H. Franz, W. Gerlach u. a. Redig. v. H. Geiger, B. J. Springer, 1932, VII, 492 S., 163 Abb., (Handbuch der Physik, 2. Aufl. Hrsg. v. Geiger u. K. Scheel, Bd. 12. T. I.) Mk. 42.
29. Ewald, P. P., Der Weg der For-

* Составлено Научно-Исследоват. Ин-том иностранной библиографии ОГИЗ'а.

schung (insbesondere der Physik) Stuttgart, Bonz, 1932, 15 S. (Technische Hochschule Stuttgart, Reden u. Aufsätze N. 8). Mk. 50.

30. Exposés de physique théorique. Publ. sous la direction de Broglie, Louis de, 4 Vol., P., Hermann.

Vol. I. Swings, P., Les bandes moléculaires dans les spectres stellaires, 1932, 28 p. Fr. 7. — Vol. II. Curie, Irene et Joliot, F., La projection de noyaux atomiques par un rayonnement très pénétrant, l'existence du neutron, 1932, 22 p., Vol. III. Destouches, Jean Louis, Etat actuel de la théorie du neutron, 1932, 68 p., pl. II. (Actualités scient. et industr. XXXIII). Fr. 18. Vol. IV. Rosenblum, Salomon, Origine des rayons gamma. Structure fine du spectre magnétique des rayons alpha, 1932, 37 p., pl., II. (Actualités scient. et industr. XXXIV). Fr. 12.

31. Faraday's Diary. Vol. 1, 2. L., Bell. 1932; Vol. 1. 450 p. Vol. 2. 450 p.

32. Fleury, P., Etalons photométriques, P., „Revue d'Optique“, 1932, 122 p., 41 fig. Fr. 25.

33. Franck, Max, L'univers électromagnétique par une nouvelle loi de la gravitation, P., Gauthier-Villars, 1932, 126 p. Fr. 15.

34. Gemant, Andreas, Viscosität und Fließfestigkeit zäher Mineralöle, B., de Gruyter, 1932, 16 S., Abb. Mk. 90.

35. Greenwood, Gilbert a. Tomboulian, Diran, On Piezoelectricity, Lpz., 1932 („Sdrabr. Zt f. Krist.“, 81 S. 30—37).

36. Haberlandt, Herbert, Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten, W.—Lpz., Hölder-Pichler-Tempsky, 1932, S. 441—447 (Mittelg. d. Institutes f. Radiumforschung, N. 290). Mk. 50.

37. Halpern, O. a. Thirring, H., Elements of the new quantum mechanics, L., Methuen, 1932. Sh. 12/6.

38. Hardy, A. C. a. Perrin, F. H., The principles of optics, L., McGraw-Hill, 1932, 600 p. (Intern. Series in Physics). Sh. 36.

39. Harris, D. T., The technique of Ultra-Violet Radiology, L., Blackie, 1932, ill. Sh. 6.

40. Heussel, G., Elementare Elektrizitätslehre. Göttingen, Phywe-Verl.

Teil 1. 1932, IX, 80 S., 140 Fig. Mk. 3.

41. Howlett, Leslie E., Raman-effect and chemical bonds in certain organic liquids, Montreal, McGill Univ. Lib., 1931 (Public. ser. 10, N. 90). Doll. 50.

42. Hatschek, E., La viscosité des liquides, Trad. par G. Arcey, P., Dunod. 1932, 238 p. Fr. 66.

43. Huppertsberg, Alfred, Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr, B., J. Springer, 1932, S. 17.

44. Hylleraas, E. A., Die Grundlagen der Quantenmechanik mit Anwendungen auf atomtheoretische Ein- und Mehr-elektronenprobleme, Oslo, Dybwad, 1932, 142 S. Norw. Kr. 12.

45. Ingersoll, L. R. a. Martin, M. J. Laboratory manual of experiments in physics, 3-rd ed. N. Y., McGraw-Hill, 1932, 300 p. Doll. 2. 50.

46. Ingersoll, a. Martin, M. J., Experiments in Physics, L., McGraw-Hill. 1932, 279 p., ill. Sh. 15.

47. Jauncey, G. E. Modern Physics, N. Y., Van Nostrand, 1932, L. Chapman a. Hall, 1933. Doll. 4. Sh. 27.

48. Jevons, W., Report on Band-Spectra of diatomic molecules, L., Physical Society, 1932, VI, 308 p. Sh. 17/6.

49. Kirsch, G. u. Rieder, F., Ueber die Neutronenmission des Berylliums, W., Hölder-Pichler-Tempsky. 1932, S. 7, 2 Textfig. Mk. 65.

50. Klem, F., Die Geschichte der Emissionstheorie des Lichtes, Weimar, Rudolf Borkmann, 1932., 96 S., Abb., Taf. Mk. 1.

51. Knaggs, I. E. a. Karlik, B., Tables of cubic crystal structures of elements and compounds, With a section on alloys by Elam, C. F., L., Hilger, 1932, 90 p. Sh. 11/6.

52. Kolthoff, Isaak Mauritz, Prof., Die kolorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung. Uebersetzung ins Dt. von Oskar Schmitt, Springer 1932. IX, 146 S., 36 Abb. Mk. 9, 60.

53. Kölzer Josef, Beobachtungsergebnisse über Schallausbreitung auf nahe Entfernungen und Schlussfolgerungen zum Problem der anomalen Schallausbreitung, B., J. Springer, 1932, 27 S. („Abb. d. Preuss. Meteorol. Inst.“. Bd. 10, N. 1. „Veröff. d. Preuss. Meteorol. Inst.“ N. 390). Mk. 4.

54. Kühl, V. u. Meyer, E., Untersuchungen über die Winkel- und Frequenzabhängigkeit der Schallschluckung von porösen Stoffen. Mitteilung aus d. Heinrich.—Hertz-Inst. für Schwingungsforschung, B., De Gruyter, 1932, 22 S., Abb. Mk. 2.

55. Kupfmüller, K., Einführung in die theoretische Elektrotechnik, B., J. Springer. 1932. VI, 285 S., 320 Abb. Mk. 18.

56. Langevin, Paul, La relativité, Serie d'exposés et de discussions, P., Hermann, 1932.

57. Laporte, Marcel, Les phénomènes élémentaires de la décharge électrique dans les gaz (Gas rares), P., Presses Universitaires de France, 1932, 234 p., 65 fig. (Conférences-rapports de documentations sur la physique) Vol. 22. Fr. 75.

58. Lenzen, Victor F., The nature of physical theory N. Y., Wiley, 1931, 201 p. Doll. 3. 60.

59. Levi-Civita, Tullio, Caractéristiques des systèmes différentiels et propagation des ondes, P., Alcan, 1932, 114 p. Fr. 20.

60. Maitre, A., Photographie stéréoscopique, P., Gauthier-Villars, 1932, VI, 177 p., IV pl. (Nouvelle Biblioth. photograph. dirigée p. M. L. P. Clerc) Fr. 25.

61. Maue, August-Wilhelm, Das Kontinuierliche und das Kontinuierlich-diskrete Röntgenspektrum nach der Theorie von Kramers und nach der Wellenmechanik, Lpz., I. A. Barth, 1932, 30 S.

62. Menke, Helmut, Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten (Hg, Ga, CCl_4), Lpz., Hirzel, 1932, 14 S.

63. Miller, D. C., Laboratory physics. New ed. N. Y., Ginn, 1932. Doll. 3.

64. Millikan, R., Time, matter and values. Univ. of N. C. Press, 1932. Doll. 1.

65. Moullin, E. B., The principles of Elektromagnetism, L., Oxford Univ. Press, 1932, VIII, 279 p. Sh. 17/6.

66. Mueller, Wilhelm, Prof., Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten, Lpz. Akad. Verlagsges., 1932, X, 367 S., 120 Abb (Mathematik u. ihre Anwendung, Bd. X), Mk. 21.

67. Mueller, D. u. Pouillet, C. Lehrbuch der Physik, II Aufl. unter Mitw. zahlr. Gelehrter Hrsg. von Arnold Eucken, Otto Lummer, E. Waetzmann. B., Braunschweig, Vieweg.

B. IV. Teil 3. Elektrische Eigenschaften u. Wirkungen d. Elementarteilchen d. Materie, Hrsg. von A. Eucken, 1933, XVI, 828 S., 390 Fig. Mk. 54.

Bd. IV. Elektrizität und Magnetismus. Teil 1. Grundlagen der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus, Hrsg. von S. Valentiner, 1932. XXI. 732 S., 236 Abb., Mk. 47. 50.

Teil 2. Technische Anwendung der Elektrizitätslehre (Elektrische Maschinen, Kraftübertragung, Telegraphie). Hrsg. von S. Valentiner, 1932. XVI, 454 S., 441 Abb. Mk. 30.

68. Nitzsche, Albert, Ueber die Abhängigkeit der Höchstgeschwindigkeiten und der Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen an Zn-Einkristallbruchflächen von der Flächenorientierung, Lpz., Barth., 1932.

69. Ornstein, L. S. u. Wijk, W. R. van, Optische Untersuchung des Zusammenstosses von Gasatomen mit einer Wand, Koninklijke Akademie van Wetenschappen Amsterdam, Amsterdam, N. V. Noord-Hollandische Uitgevers. Maatschappij, 1932. 6 S., Fig. h. Fl. 1-50.

70. Pedersen, R., Untersuchungen ueber elektrolitische Ueberführungszahlen mittels der Grenzverschiebungsmethode nebst Leitfähigkeitsmessungen in wässrigen Lösungen. Oslo, Dibwad, 1932, 23 s. 10 Fig. Schw. Kr. 2.

71. Physics for students of science and engineering mechanics and sound by A. W. Ouff; Wave motion and light by E. Percival Lewis, rev. by R. T. Birgs and E. E. Hall, Heat, by C. E. Mendenhall; Electricity and magnetism, by A. P. Carman and C. T. Knipp 7-th rev. ed., L., Churchill, 1932, 681 p., 630 ill. Sh. 18.

72. Planck, Max, Introduction to theoretical physics, transl. by Henry L. Brose, Vols 3. 4. 5, L., Memillan, 1932. Vol. 3. Theory of Light, XII, 347 p. Sh. 10.6 Vol. 4. Theory of Heat, VII, 216 p. Sh. 10.6 Vol. 4 Theory of Electricity u. Magnetisme, VIII, 301 p. Sh. 12.

73. Polanyi, Michael, Atomic reactions, L., Williams u. Norgate, 1932, Sh. 6.

74. Prager, R., Tafeln der Lichtgleichung, B. Dümmler, 1932, 5 S., 24 Bl. Mk. 3.50.

75. Przibram, Karl, Radioaktivität, B., de Gruyter, 142 S., 1932 (Sammlung Göschen, Bd. 317) Mk. 1.62.

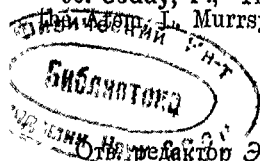
76. Pullin V. E., and W. J. Wiltshire, Rays Past and Present, L., E. Benn, 230 p., ill, 1932. Sh. 5.

77. Quade, Wilhelm, Ueber einige Variationsansätze der Elektrodynamik ruhender Körper, Lpz., Noske, 1932, III 65 S., Fig. Mk. 2.

78. Randell, Wilfrid L., The romance of Electricity, L., Sampson Low, 1932, 256 p. Sh. 6.

79. Rieder, F. u. Rona, F., Untersuchungen über Reichweiten von Alpha-Strahlen der Actinium-Folgeprodukte, W., Hölder-Pichler-Tempsky. 1932. S. 493—500, 3 Textfig. Mk. 70.

80. **Rocard, Y.**, L'hydrodynamique et la théorie cinétique des gas. Préface de H. Villat, P., Gauthier-Villars, 1933, p. 160, Fr. 40.
81. Die Röntgen-Literatur. Im. Auftr. d. Dt. Röntgenges. u. unter Mitarb. d. Literat. Sonderausschusses hvsg. von H. Gocht, Teile 12. Stuttgart, Enke. Teil 12. 1932, Autoren-u. Sachregister 1931, Patentlit. 1931, XIX, 356 S. Mk. 35.
82. **Roy Pochon, C.**, Les cellules photo-électriques, caractéristiques et applications, P., E. Chiron, 1932, 76 p., 28 fig. Fr. 8.
83. **Rumer, Georg**, Zur Théorie der Spinalenz, B. Weidmann, 1932, S. 337—41. (Sonderdrucke aus d. Nachrichten von d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, Math.-physik. Kl., 1932. Fachgr. N. 27) Mk. 50.
84. **Russel, B. A.**, ABC of atoms, 4 ed. L, Routledge, 1932, Sh. 4, 6.
85. **Searle, V. H. L.**, The Electrical Age, Being farther everyday Marvels of Science, L., Benn., 1932, 229 p., 30 fig. Sh. 10, 6.
86. **Schaefer, Clemens**, Einführung in die theoretische Physik, B., De Gruyter, Bd. 3. T. I., Elektrodynamik u. Optik 1932, VIII, 918 S., 235 Fig. Mk. 37-50.
87. **Schiebold, E.**, Methoden der Kristallstruktur Bestimmung mit Röntgenstrahlen. Leitfaden für Studierende der Physik, Chemie, Mineralogie, Metallkunde, sowie der Ingenieur- und allgemeinen Naturwissenschaften. Bd. 1. Die Laue-Methode, 1932, XII, 173 S., 63 Abb. u. 2 Tab. Mk. 12.
88. **Schouten, J. A. u. Dantzig O. van**, Zum Unifizierungsproblem der Physik. Skizze u. generellen Feldtheorie, Amsterdam, Nord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, 1932, 16. S. Fl. 80.
89. **Schrödinger, E.**, Ueber Indeterminismus in der Physik, Ist die Naturwissenschaft milieubedingt?, Lpz., Barth., 1932, 62 S., 5 Abb. Mk. 3,60.
90. **Soddy, F.**, The interpretation of Radioactivity, L. Murrsy, 355 p. Sh. 21.
91. Studien zum Ramaneffekt, Bd. 14, 15, 17, 18, W. u. L. Hölder-Pichler-Tempsky.
92. Bd. 21. **Kopper, H. Seka R. u. Kohlrausch, K. W. F.**, Das Raman-spektrum organischer Substanzen (isomere Parafinderivate, 3.) S. 465—476, 3 Textfig. Mk. 80.
- Bd. 22. **Dadiou, A. Pongratz, A. u. Kohlrausch, K. W. F.**, Das Raman-spektrum organischer Substanzen (isomere Parafinderivate, 3.) S. 477—492, 3 Textfig. Mk. 1-10.
93. **Sayed, Mehdi Ali**, Messungen der durchdringenden Strahlung nach der Koinzidentmethode, Göttingen, Dieterich, 1931, S. 215.
94. **Tellman, Wilhelm**, Spektroskopie elektrischer Entladungen, Weimar, Clasp. u. Apparat., 1932, 18 Abb. Mk. 9. 80.
95. **Tremblot**, Applications des méthodes interférentielles à l'étude de l'écoulement des gas aux grandes vitesses, P., Gauthier-Villars, 1932, 78 p., 30 fig., 3 pl. Fr. 20.
96. **Ulich, H. u. Nespital, W.**, Die Elektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten. Beschreibung einer kristallgesteuerten Resonanzapparatur, Lpz. 1932. (Sdrabd. Zt. f. phys. Ch. Abt. B. 16, S. 211—233).
97. **Weigert, Fritz u. Stiebel, Gritz**, Photodichroismus u. Photoanisotropie, XI. Die Entstehung photodichroistischer Spiegel, Lpz. 1932. (Sdrabd. Zt. f. phys. Ch., Abt. B. 16., S. 113—122).
98. **Willstätter, Margarete**, Betrachtungen ueber das Wentzel-Brillouinsche Näherungsverfahren in der Wellenmechanik, insbes. beim Wasserstoffmolekülen, Lpz., G. Fock, 1932, S. 873—887. (Diss. München 1932) Bibliogr. Monatsbericht N. 1, I. IV. 32, S. 29.
99. Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, B., Springer, 1932, Band XVI, Heft 1, 274 S. mit zahlr. Abb. Mk. 27.



Отв. редактор Э. В. Шпольский.

Техн. редактор Т. С. Коган.

ОНТИ № 68. Индекс Т-60. Тираж 4300. Сдано в набор 29/IV 1933 г. Подп. в печ. 27/VI 1933 г. Формат бумаги 62 × 94. Печ. 9 л. Колич. бум. л. 4 1/4. Колич. печ. зн. в бум. л. 94.400 б. Заказ № 824, Ленгорулит № 13407. Выход в свет июнь 1933 г.

3-я тип. ОНТИ, им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА НАУЧНЫЕ ЖУРНАЛЫ:

	Периодичность	Подп. цена на 1933 г.		Цена ком-плекта 1932 г.
		На год	На 6 м.	
Математический сборник	4	18	9	12
Журнал технической физики	6	19-80	9-90	12
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	13-50	6-75	10
Успехи физических наук	6	12	6	5
Журнал физической химии	6	15	7-50	12
Журнал общей химии	8	20	10	18
Журнал прикладной химии	6	18	9	15
Успехи химии	6	12	6	5
Журнал геофизики	4	12	6	6
Астрономический журнал	4	14	7	8
Мироведение	6	12	6	5
Землеведение	4	8	4	6
Известия Госуд. географического общества	6	12	6	8
Бюллетень Моск. общества испытателей природы—Отдел геологический	4	12	6	7
Записки Российского минералогического общества	2	8	4	5
Бюллетень Моск. общества испытателей природы—Отдел биологический	2	12	6	5
Труды Ленинградского общества естествоиспытателей	3	9	—	7
Микробиология (общая, промышленная, сельскохозяйственная).	4	14	7	8
Почвоведение	6	15	7-50	10
Советская архитектура	6	18	9	12

Подписка на 1933 г. принимается всюду на почте, письмовосками, в киосках Союзпечати и в магазинах Книгообъединения.

Имеются комплекты журналов за 1932 г. По требованию они высылаются наложенным платежом. Заказы на комплекты 1932 г. направлять: Москва, центр, Мясницкая, 20 — Госуд. технико-теоретическое издательство (на 1933 г. изд-во подписки не принимает).

В случае неполучения журнала—со справками и жалобами обращаться непосредственно в местную почту. При неудовлетворении жалобы обращаться в редакцию журнала или в издательство.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

• **Э. В. ШПОЛЬСКИЙ****Диффузные спектры и химические проблемы 325**• **Н. Н. МАЛОВ****Электронный микроскоп 367**• **Ф. НИКС****Фотопроводимость 385**• **Ф. ЛОНДОН****Электрическая теория сил между атомами и молекулами . 430**• **М. ПИРАНИ****Новые исследования по возбуждению света 445***** Рефераты 456***** Из текущей литературы 460***** Библиография 462**

