

УДАРЫ ВТОРОГО РОДА.

*Д. Костер*¹⁾.

В кинетической теории газов молекулы рассматриваются, как вполне упругие шарики. Пользуясь законами сохранения энергии и импульса, можно всем известным способом объяснить трение, теплопроводность и явления диффузии, а также определить зависимость между играющими при этом роль величинами — как давлением и удельной теплотой — и молекулярными постоянными. Если взять простейший случай одноатомного газа, то мы знаем из кинетической теории газов, что при этом не получается никаких дальнейших осложнений, т. е. что в атомах действительно есть нечто, соответствующее представлению упругих шариков. Из теории квантов мы узнаем что именно представляет собою это «нечто».

Кроме энергии поступательного движения, атом может поглощать еще «квантовую» энергию; вследствие этого он приходит в особое состояние: один из электронов двигается не по пути «покоя», но по одному из путей более высокой энергии, который опять-таки определяется квантовыми условиями. Наименьшая квантовая энергия, которую атом может воспринимать, гораздо больше средней энергии поступательного движения при комнатной температуре. Таким образом атом, вообще говоря, не может поглощать квантовую энергию, и его внутреннее состояние остается неизменным — другими словами, удары оказываются вполне упругими. В этой статье мы будем говорить об ударах не кинетической теории газов, а как раз о таких, при которых квантовая энергия ударяющихся атомов или молекул до и после удара оказывается неодинаковой. Мы можем, например, представить себе, что газ нагревается; тогда кинетическая энергия атомов возрастает и, в конце концов, в нем оказывается заметное число ударов, при которых энергия относительного движения атомов превышает квантовую энергию, способную быть поглощенной атомом. Тогда действительно часть атомов будет поглощать эту квантовую энергию, и полной упругости ударов уже не будет. Подобные процессы, несомненно, часто происходят

¹⁾ Перевод с голландского оригинала автора. *Р. С.*

в природе, однако они плохо поддаются количественному исследованию. Иначе обстоит дело с ударами электронов об атомы.

Возьмем одноатомный газ. Внутренняя энергия атома при его устойчивом движении пусть будет u_1 , энергия при следующем квантовом движении пусть будет u_2 . Опыты Франка (J. Franck) и Герца (Hertz) показали, что когда при ударе кинетическая энергия электрона (мы можем при этих ударах считать атомы неподвижными) меньше чем $u_2 - u_1$, удар бывает вполне упругий. Но если кинетическая энергия ударяющего атома больше этой величины, то по крайней мере часть таких ударов происходит таким образом, что электрон уступает энергию $u_2 - u_1$ атому и этот последний переходит из своего устойчивого внутреннего состояния в следующее квантовое состояние; электрон же летит дальше с остатком своей энергии.

В своей статье, столь же интересной, как краткой, Клейн (Klein) и Росселанд (Rosseland) делают из термодинамических соображений вывод, что и обратный процесс возможен и действительно должен происходить в природе. Мы начинаем, следовательно, с атома, не находящегося в состоянии внутреннего равновесия, а в состоянии более высокой энергии u_2 ; он «ударяется» об электрон, имеющий, например, весьма малую скорость. Атом уступает свой избыток квантовой энергии $u_2 - u_1$ электрону, который теперь летит дальше с большой скоростью, между тем как атом после удара возвращается к своему устойчивому внутреннему состоянию. Такого рода ударам Клейн и Росселанд дали название

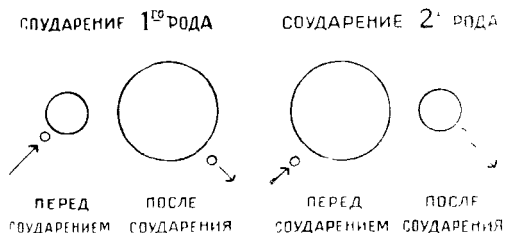


Рис. 1.

ударов второго рода, между тем как удары, изученные Франком и Герцем, получили название ударов первого рода. Рис. 1 представляет оба случая схематически. Атом с меньшей квантовой энергией представлен меньшим кружком, атом с большей квантовой энергией — большим кружком. Самый маленький кружок представляет электрон, а стрелка дает представление о направлении и величине его скорости.

Здесь мы изложим в краткой форме рассуждения Клейна и Росселанда. Для простоты мы предположим, что имеем одноатомный газ, при чем атомы могут находиться только в двух квантовых состояниях; пусть n_1 атомов имеют внутреннюю энергию u_1 и n_2 атомов — внутреннюю энергию u_2 , при чем $u_2 - u_1 = u$ представляет положительную величину. Атомы в этих двух состояниях u_1 и u_2 находятся во взаимном тепловом равновесии. Далее пусть имеется газ из электронов, находящийся сам по себе в равновесии, при чем распределение

его скоростей выражается функцией $\mu(\varepsilon) d\varepsilon$, где ε — кинетическая энергия электрона. Мы спрашиваем, какие условия должны быть соблюдены для того, чтобы равновесие имело место и между атомами и электронами. Рассмотрим определенную группу электронов с кинетической энергией, заключающейся между ε' и $\varepsilon' + d\varepsilon'$. Эта группа в единицу времени утрачивает часть своих электронов вследствие того, что они претерпевают удары 1-го рода с атомами, находящимися в состоянии n_1 . Простейшее предположение, которое мы можем сделать, это то, что число их пропорционально числу электронов нашей группы $\mu(\varepsilon') d\varepsilon'$, числу n_1 атомов, находящихся в состоянии n_1 и, наконец, некоторому множителю $S_1^2(\varepsilon')$, определяющему вероятность удара 1-го рода. Этот множитель S_1^2 содержит, во-первых, нечто вроде «действительного поперечного сечения» атома, которое мы, пожалуй, можем заимствовать из кинетической теории газов, во-вторых, — род множителя вероятности, как это часто встречается в теории квантов. Дело в том, что при встрече атома с электроном удар 1-го рода не должен происходить при всех обстоятельствах. Число электронов, покидающих нашу группу вследствие ударов 1-го рода, будет, следовательно,

$$S_1^2(\varepsilon') n_1 \mu(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Таким же образом составим мы число электронов, покидающих ту же группу вследствие ударов 2-го рода:

$$S_2^1(\varepsilon') n_2 \mu(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Двумя же различными способами наша группа обогащается новыми электронами. Во-первых, ударами 1-го рода электронов, которые до удара обладали энергией $\varepsilon' - u$. Это число равняется,

$$S_1^2(\varepsilon' - u) n_1 \mu(\varepsilon' - u) d\varepsilon'.$$

Во-вторых, ударами 2-го рода электронов, имевших до удара энергию $\varepsilon' - u$: их число составляет

$$S_2^1(\varepsilon' - u) n_2 \mu(\varepsilon' - u) d\varepsilon'.$$

Условием равновесия является, следовательно,

$$S_1^2(\varepsilon') n_1 \mu(\varepsilon') - S_2^1(\varepsilon') n_2 \mu(\varepsilon') = S_1^2(\varepsilon' - u) n_1 \mu(\varepsilon' - u) + S_2^1(\varepsilon' - u) n_2 \mu(\varepsilon' - u). \quad (1)$$

Легко убедиться, что условие (1) будет соблюдено, если для всех значений ε выполняется следующая зависимость:

$$S_2^1(\varepsilon) n_2 \mu(\varepsilon) = S_1^2(\varepsilon - u) n_1 \mu(\varepsilon - u). \quad (2)$$

Мы хотим показать, что условие (2) не только достаточно, но и необходимо. В случае если ε' в уравнении (1) меньше, чем $u = u_2 - u_1$, $S_1^2 = 0$, потому что электроны с энергией, меньшей, чем u , не могут производить удара 1-го рода. Также имеем $\mu(\varepsilon' - u) = 0$ в случае $\varepsilon' < u$, так как энергия электронов всегда положительна. В этом случае, следовательно, наверное соблюдается равенство (2). Заменяя соответственно в (1) аргумент ε' аргументом $\varepsilon' + u$, $\varepsilon' + 2u$ и т. д., мы последовательно получим, что (2) должно иметь место и для $\varepsilon' + u$, $\varepsilon' + 2u$ и т. д., т. е. что оно должно иметь место всегда.

Мы можем далее ввести более определенные предположения относительно функций распределения скоростей для атомов и для электронов. Естественным предположением является Максвелловское распределение для электронов:

$$\mu(\varepsilon) = N_e \frac{1}{\sqrt{\pi T}} \sqrt{\varepsilon}.$$

Для чисел атомов n_1 и n_2 Клейн и Росселанд (подобно тому, как это делает Эйнштейн в своем известном выводе формулы излучения Планка) предполагают, что здесь имеет место своего рода Максвелл-Больцмановское распределение:

$$n_1 = C \rho_1 e^{-\frac{u_1}{kT}}, \quad n_2 = C \rho_2 e^{-\frac{u}{kT}},$$

где функции веса ρ_1 и ρ_2 представляют меру априорной вероятности, что атом находится соответственно в состоянии n_1 или n_2 . Таким образом уравнение (2) сводится к следующему:

$$S_2^1(\varepsilon) \rho_2 \sqrt{\varepsilon} = S_1^2(\varepsilon + u) \rho_1 \sqrt{\varepsilon + u}. \quad (3)$$

Хотя о множителе S_2^1 , который нас здесь как раз больше всего интересует, мы знаем очень мало, мы можем из (3) вывести одно важное заключение. Опыты Франка и Герца показали, что если при ударе энергия электронов хотя бы немного превосходит энергию u , нужную для того, чтобы перевести атом из устойчивого внутреннего состояния в высшее квантовое состояние, то и действительно заметная часть ударов протекает таким образом, что атом переводится в высшее квантовое состояние. А это означает [(см. уравнение (3)], что число $S_1^2(\varepsilon + u)$ является заметной величиной, как только ε хотя бы немного превышает 0. Между тем в первый член этого уравнения входит множитель $\sqrt{\varepsilon}$. Чтобы его компенсировать, множитель $S_2^1(\varepsilon)$ должен быть значителен как раз для малых ε . Это показывает, что вероятность удара второго рода велика, когда скорость электрона мала. Это и не должно нас удивлять: в самом деле, если ударяющий электрон имеет малую скорость, он долгое время остается в сфере действия атома, и весьма правдоподобно, что именно при этом вероятность передачи энергии велика.

Точно так же имеется возможность для ударов второго рода и при столкновениях между атомами и молекулами. В виду того, что здесь мы имеем дело с более сложными условиями, желательно для этого случая точнее определить, что мы подразумеваем под такого рода ударом. Когда сталкиваются между собою атомы и молекулы, мы называем ударом второго рода вообще такой удар, при котором один из участвующих атомов теряет квантовую энергию; этот атом находится, следовательно, до удара в более высоком квантовом состоянии, чем после него. Франк¹⁾ первый обобщил соображения Клейна и Росселанда на столкновения между атомами и молекулами и сделал отсюда интересные выводы, которые затем были проверены на опыте им и его учениками²⁾. Мы не станем давать здесь хронологического повествования о каждом шаге, сделанном на этом пути, а обратимся к полученным до сих пор результатам в их логической связи друг с другом.

Как выше замечено, при ударе 2-го рода освобождается квантовая энергия. Куда она девается? Мы должны рассмотреть следующие возможности:

1. Освобожденная энергия превращается в кинетическую энергию сталкивающихся атомов.

2. Квантовая энергия одного из атомов вполне или частью идет на то, чтобы перевести второй атом в более высокое квантовое состояние.

3. Квантовая энергия превращается в химическую энергию.

Эти три случая мы последовательно рассмотрим.

1. Квантовая энергия превращается в кинетическую энергию сталкивающихся атомов. Это удар совершенно того же типа, как рассмотренные Клейном и Росселандом удары между атомами и электронами. Прекрасный пример дают опыты Вуда³⁾ относительно тушения флуоресценции известной линии резонанса ртути $2536,7 \overset{\circ}{\text{A}}$ (т.-е. линии $1,5S - 2p_2$ из схемы серий). Явление резонансного излучения в газах было изучено Вудом на опыте гораздо раньше появления теории Бора. Мы знаем теперь, что, напр., в случае линии $2536,7 \overset{\circ}{\text{A}}$ у ртути — явление заключается в том, что нормальный атом ртути из устойчивого состояния (из состояния $1,5S$ в терминологии спектральных термов) переводится в состояние $2p_2$. Если с атомом ничего другого не произойдет (напр., столкновения с другим атомом), то он может только вновь вернуться

¹⁾ J. Frank, Zeitschrift für Physik. 9. 259. 1922.

²⁾ G. Cario, ZS. f. Physik. 10. 185. 1922. G. Cario и J. Frank, ZS. f. Physik. 11. 161. 1922 и 17. 202. 1923. См. также J. Frank и W. Grotrian, ZS. f. Physik. 6.35. 1921.

³⁾ R. W. Wood, Phys. ZS. 9. 450. 1908; Phil. Mag. 15. 581 1908.

к нормальному состоянию при излучении той же самой линии. Вся поглощенная энергия таким образом диффузно излучается, и атом ртути ведет себя по отношению к этой линии, — в известном отношении, — как классический резонатор, на который не влияют никакие другие силы трения, кроме трения от излучения. Это явление можно хорошо наблюдать только в том случае, если пары ртути находятся в хорошо эвакуированной трубке и имеют сами давление, не превосходящее нескольких миллиметров ртутного столба. Вуд исследовал также влияние другого газа (воздуха) на резонансное излучение. Оказалось, что последнее, вследствие примешивания воздуха, сильно уменьшается, — так сильно, что даже количество воздуха, соответствующее давлению в 1 см ртутного столба, уменьшает силу излучения приблизительно в 5 раз.

Это последнее явление — уменьшение резонансного излучения ртути, вследствие примешивания посторонних газов — объясняется Ф р а н к о м, как удар второго рода. Атом ртути, находящийся в высшем квантовом состоянии, сталкивается с молекулой воздуха; при этом атом ртути переходит в устойчивое состояние, а квантовая энергия превращается в кинетическую энергию ударяющихся молекул и при том так, что закон сохранения количества движения остается в силе (более легкая молекула приобретает, следовательно, большую энергию). К а р и о точнее доказал опытом приемлемость такого взгляда. Во-первых, он повторил опыты Вуда, но вместо воздуха прибавлял один из инертных газов (*He, Ne, Ar*), чтобы, по возможности, исключить вероятность какого-либо промежуточного химического процесса. Действие оказалось такое же, как от примешивания воздуха. Затем К а р и о постарался исследовать явление по возможности и количественно. Когда атом ртути находится в более высоком квантовом состоянии $2p_2$, он может двумя различными способами вернуться к нормальному состоянию $1,5S$: при помощи излучения линии $2536,7 \text{ \AA}$ и при помощи столкновения с молекулой воздуха. Относительная частота обоих процессов определяет меру интенсивности резонансного излучения. К а р и о подходит к оценке этой интенсивности, предполагая, что когда атом ртути не претерпевает столкновений, он отдает свою энергию при помощи излучения в среднем через 10^{-8} секунды, и что когда он претерпевает столкновение, квантовая энергия каждый раз превращается в кинетическую энергию сталкивающихся атомов. Нужно еще сделать предположение относительно радиуса сферы действия атома ртути, находящегося в состоянии $2p_2$. К а р и о находит, что для получения удовлетворительного соответствия с опытами Вуда нужно предположить, что при этом радиус приблизительно втрое больше того, который получается из кинетической теории для атома ртути, находящегося в нормальном состоянии. Что при этом радиус получается больший, — само по себе, конечно, весьма правдоподобно, так как электрон в состоянии $2p_2$ двигается по более далекому пути.

Если освещать пары ртути ультра-фиолетовой линией ртути 1849 \AA , то в спектре резонанса получается как эта линия, так и линия 2536.7 \AA . Линия 1849 — первая в синглетной системе ($1,5S - 2P$) ртути; если, следовательно, линия $2536,7$ также появилась, то атом, перешедший сперва в состояние $2P$ вследствие поглощения 1849 , должен был после того каким-нибудь образом из состояния $2P$ перейти в состояние $2p_2$ с тем, чтобы затем, излучая $2536,7$, вернуться в нормальное состояние $1,5S$. Как происходит переход из $2P$ в $2p_2$? Если это совершается при помощи процессов излучения, то это возможно только окольным путем, так как прямой переход из $2P$ в $2p_2$ исключен. Это могло бы, напр., происходить по пути через состояние $2,5S$. Тогда получается сперва поглощение $2P - 2,5S$ — инфра-красной линией 10140 \AA , и затем излучение $2p_2 - 2,5S$ зеленой линией 4078 \AA . Однако, мало вероятно, чтобы подобный процесс имел место, так как такое излучение не наблюдается. Поэтому представляется естественным предположить, что переход $2P \rightarrow 2p_2$ совершается непосредственно через столкновение 2 рода с другим атомом ртути и что разность квантовых энергий этих двух состояний идет в пользу энергии поступательного движения обоих сталкивающихся атомов.

Приведенная здесь гипотеза получает сильную поддержку в опыте Франка и Карио над аналогичным явлением в парах натрия. Спектр натрия имеет структуру дублетов, первый дублет главной серии образуют известные линии D 5890 \AA ($1,5s - 2p_1$) и 5895 \AA ($1,5s - 2p_2$); второй дублет составляют линии $3302,3$ ($1,5s - 3p_1$) и $3302,9$ ($1,5s - 3p_2$). Линии D — типичные линии резонанса ($1,5s$ — нормальное состояние атома Na). Если пары Na освещать линией $3302,9$, то в спектре резонанса оказываются как эта линия, так и обе линии D . Случайно существует яркая линия цинка, которая по длине волны очень точно совпадает с линией Na $3302,9$, и это сильно облегчает производство опыта в данном случае. В силу приведенного выше объяснения мы должны предположить, что когда мы будем освещать пары Na линией цинка $3302,9$, то эта линия будет поглощаться и атомы Na перейдут в состояние $3p_2$. Часть этих атомов будет сталкиваться с другими атомами прежде, чем успеет отдать свою энергию через излучение, и перейдет, вследствие удара, в состояние $2p_1$ или $2p_2$. Затем они будут излучать одну из линий D и перейдут снова в устойчивое состояние. Избыток энергии ($2p_1 - 3p_2$ или $2p_2 - 3p_2$) перейдет при ударе в кинетическую энергию сталкивающихся атомов. Атом Na , переходящий таким образом в состояние $2p_1$ или $2p_2$, имеет, следовательно, исключительно большую скорость; если он теперь будет излучать линию D , то по принципу Доплера, она будет расширена. Нужно это расширение констатировать. Это и сделали Франк и Карио столь же простым, как изящным способом.

На рис. 2 оба четырехугольника представляют резонансные лампы натрия. Это—эвакуированные кварцевые трубки, содержащие небольшие количества металлического натрия. Их температура поддерживается на 200° . Лампа *a* попеременно освещается или линиями *D* из источника света *Na* (случай I), или линией 3302,9 цинковой искры (случай II). Стрелка на рис. 2 указывает направление первичного света, первичные источники света не показаны на рисунке. В *C* наблюдаются в обоих случаях резонансные линии *D*. Условия так регулируются, что в обоих случаях при отсутствии лампы *b* интенсивность резонансных линий *D* одна и та же. Если теперь включить лампу *b*, то оказывается, что резонансный свет лампы *a* в случае I сильнее поглощается лампой *b*, чем в случае II. Это как раз то, чего и следовало ожидать. В случае II имеется расширение излучаемых линий *D* по принципу Доплера, только центральная часть линий поглощается лампой *b*, и больше света проходит к наблюдателю в *C*, чем в случае I, когда расширение линий *D* не имеет места.

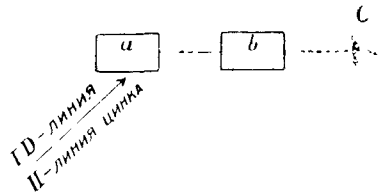


Рис. 2.

Удары вышеописанного типа, несомненно, происходят и в пламени. Наиболее естественным является предположение, что химическая энергия соединения прямо превращается в квантовую энергию молекулы. Рассмотрим, например, водородо-кислородное пламя. Если бы можно было принять, что здесь мы имеем дело только с соединением двух атомов водорода и одного атома кислорода, то дело было бы весьма просто. Тогда было бы несовместимо с законом количества движения, если бы мы приняли, что химическая энергия соединения непосредственно переходит в энергию поступательного движения. На самом же деле действительно имеется еще процесс диссоциации молекулы кислорода. Но трудно понять, каким образом этот процесс диссоциации давал бы повод к непосредственному превращению химической энергии в энергию поступательного движения. Гораздо вероятнее, что молекула тотчас после своего образования находится в высшем квантовом состоянии. Она может перейти затем в свое устойчивое состояние или через излучение, или через столкновение с другой молекулой. В последнем случае квантовая энергия сполна переходит в тепловую.

II. Квантовая энергия одного атома вполне или частью переходит в квантовую энергию другого атома. Этот случай схематически представлен на рис. 3. Так же, как на рис. 1, большой круг представляет атом в высшем квантовом состоянии, малый круг— атом в более низком квантовом состоянии. Стрелки представляют скорости атомов. Если *A* и *B*— атомы одного сорта, то процесса, о котором здесь говорится, опытом нельзя установить. Однако, как следует из дальнейшего, подобный обмен кванто-

вых энергий вследствие столкновений должен часто происходить в природе. Если A и B —атомы различного рода, то перенос квантовой энергии при помощи удара возможен следующим образом. A находится в высшем квантовом состоянии и может отдать квантовую энергию $h\nu_A$.

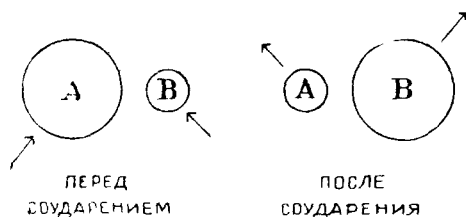


Рис. 3.

B находится в устойчивом состоянии, нужна энергия $h\nu_B$ для того, чтобы перевести его в ближайшее более высокое квантовое состояние. Если теперь $h\nu_B$ меньше, чем $h\nu_A$, то B может при столкновении с A поглотить энергию $h\nu_B$, а избыток энергии атома A , т.-е. $h\nu_A - h\nu_B$ перейдет в энергию поступатель-

ного движения. Франк и Карио исследовали этот тип ударов опытным путем. В качестве первого сорта атомов служила ртуть, в качестве второго — таллий, серебро, кадмий. Кварцевая трубка, содержащая небольшое количество паров ртути и таллия, освещалась ртутной линией $2536,7 \text{ \AA}$, в спектре резонанса, который при этом излучала трубка, обнаружались кроме этой ртутной линии еще некоторые линии таллия. Чтобы сделать эти линии таллия достаточно сильными, нужно было озаботиться, чтобы ртутная линия не обнаруживала расширения и обращения.

Когда в трубке находился один только таллий, спектр таллия не появлялся при освещении линией $2536,7 \text{ \AA}$. Все это доказывает, что эта линия должна быть сперва поглощена атомом ртути (только центр линии поглощается парами ртути при температуре опыта), после чего имеет место передача энергии атому таллия. Ближайшее исследование соотношений энергий подтвердило это предположение. Атом таллия может заимствовать у атома ртути только такую квантовую энергию, которая меньше количества $h\nu$ ртутной линии $2536,7 \text{ \AA}$. Вообще в спектре таллия и появлялись лишь такие линии, для которых начальное состояние ближе к устойчивому состоянию, т.-е. разность энергий начального состояния и устойчивого не превышала $h\nu$ линии $2536,7$.

Чем меньше $h\nu$, поглощенное Tl , тем больше количество квантовой энергии, переходящее в поступательную энергию. Излучаемая линия должна, следовательно, обнаруживать более сильный эффект Доплера. На это получились указания в опытах Франка и Карио. Устойчивое состояние атома Tl (сть состояние $2p_2^1$). В возбужденном указанным образом спектре Tl обнаружались обе линии

$$2p_2 - 1,5s = 3776 \text{ \AA} \text{ и } 2p_2 - 3d_2 = 2768 \text{ \AA}.$$

1) Это связано с тем, что оптический электрон Tl движется по пути 6_2 .

Обе линии — линии поглощения Tl . Но соотношение интенсивностей не было нормальное: 3776 \AA была очень яркая, 2768 \AA — была слабая. Когда атом Tl вследствие удара, переходит в состояние $1,5s$, то получается большой избыток квантовой энергии, он превращается в поступательную энергию, и при излучении линии 3776 , получается сильный доплеровский эффект; поэтому эта линия почти не поглощается другими атомами таллия. В случае же линии 2768 , близкой к ртутной линии $2536,7$, избыток энергии гораздо меньше: эта линия снова поглощается остальными атомами Tl , которые во многих случаях по другому (не при помощи излучения 2768 \AA) возвращаются из состояния $3d_2$ в устойчивое состояние. Подобные же результаты были получены и при других изученных комбинациях.

Следует обратить внимание еще на одну замечательную особенность: в определенных случаях может случиться, что атом B (см. рис. 3) поглощает большую квантовую энергию, чем та, которую A отдает. Недостающее количество $h\nu_B - h\nu_A$ следует искать в энергии относительного движения сталкивающихся атомов. Что и это явление может происходить, видно из следующего: имелась смесь паров ртути и кадмия, которая опять освещалась линией $2536,7$. Устойчивое состояние атомов Cd есть $1,5S$. На фотограммах получился между прочим и триплет кадмия $2p_1 - 1,5s$, хотя и весьма слабый. Для того, чтобы перевести атом Cd из устойчивого состояния $1,5S$ в $1,5s$, нужна энергия, соответствующая $6,3$ вольт. Линии же ртутной $2536,7$ соответствует $4,9$ вольт. Следовательно энергия, соответствующая $1,4$ вольт, должна была быть заимствована у теплового движения. Сообразно с этим замечено, что триплет $2p_1 - 1,5s$ появлялся (в противоположность с другими линиями Cd) только при температуре пара не ниже 800° . Вычисление показывает, что при этом только $3 \cdot 10^{-5}$ числа всех столкновений имели энергию относительного движения, достаточную для выполнения недостающей квантовой энергии. Повидимому это не стояло в противоречии с наблюдаемыми интенсивностями.

III. Квантовая энергия переходит в химическую. Существование подобного перехода показано Франком и Карло на одном прекрасном опыте. Он относился к диссоциации водорода. Энергия диссоциации водорода, определенная термическим путем, заключается между 80 и 100 бол. кал. на одну граммолекулу. Это соответствует энергии электрона, прошедшего падение потенциала в $3,6 - 4$ вольта. Если бы молекула водорода диссоциировала прямо вследствие поглощения света, то, в силу соотношения Эйнштейна, достаточен был бы свет длины волны приблизительно в 3200 \AA . На самом же деле водород вполне прозрачен приблизительно до 1300 \AA . Когда водород бомбардируется электронами, наступает излу-

чение лишь при 10 вольтах. приблизительно: видимый полосатый (banden) спектр появляется только при бомбардировании электронами при 18 вольтах. Это показывает, что при этом молекулярные связи еще не нарушены и что молекула водорода может поглощать энергию, приблизительно в пять раз бóльшую своей энергии диссоциации, не распадаясь. Франку пришла в голову счастливая мысль попробовать, не может ли молекула водорода диссоциировать от удара о другой атом, находящийся в более высоком квантовом состоянии. При этом, конечно, нужно, чтобы освобождающаяся при этом квантовая энергия была, по крайней мере, так же велика, как энергия диссоциации. Это имеет место, если имеются атомы ртути, поглотившие линию $2536,7 \overset{0}{\text{Å}}$ и находящиеся, следовательно, в состоянии $2p_2$ — случай, который легко осуществить на опыте. В качестве реакции на одноатомный водород применялось его восстанавливающее действие на окись меди или триокись вольфрама. Легко теперь представить себе постановку опыта. Небольшое количество водорода и паров ртути подвергалось действию линии $2536,7$ в хорошо заранее эвакуированной кварцевой трубке. К трубке присоединялся манометр Мак-Леода, отделенный от нее приспособлением для охлаждения жидким воздухом, затем была еще боковая трубочка с окисью меди и другая трубочка с фосфорным пентоксидом — для восстановления. При освещении линией $2536,7$ оказалось, что давление, измеряемое при помощи Мак-Леода понижалось; когда освещение прекращалось, давление снова делалось постоянным. Когда приспособление для охлаждения удалялось, то давление сначала повышалось, чтобы затем постепенно возвратиться к своему первоначальному состоянию. Это происходило благодаря воде, которая образовалась при восстановлении окиси металла и задерживалась первоначально в охладителе. Она освобождалась, когда охладитель убирали, чтобы затем быть поглощенной фосфорным пентоксидом.

Поверочные опыты показали, что описанные явления получались только тогда, когда были выполнены эти три условия: наличие ртути, наличие водорода и освещение линией $2536,7 \overset{0}{\text{Å}}$, при чем последняя не должна обнаруживать обращения. Через некоторое время оказалось, что окись меди была восстановлена на поверхности, что можно было узнать по красному цвету.

Опыты, подобные описанному, открывают новые перспективы для химии. Ясно, что таким образом — по крайней мере в теории — можно с чрезвычайно большой точностью определять энергии диссоциации. Большая экспериментальная трудность заключается однако в том, что таким образом можно определить лишь верхний предел для энергии диссоциации и что мы не располагаем достаточным выбором атомов, которые должны были бы заменить ртуть, чтобы точнее приблизиться к истинной величине этой энергии.

Несомненно, во многих случаях, когда химические процессы происходят или, по крайней мере, ускоряются вследствие освещения, мы имеем дело с ударами второго рода. Это — большое достижение теории квантов, что мы теперь и такие процессы учимся понимать. Достижение, которым мы обязаны, главным образом, Франку и его сотрудникам.

Перевела *Т. А. Афанасьева-Эренфест.*
