ДИАМАГНЕТИЗМ ГАЗОВ И ПАРОВ

Я. Шур, Свердловск

I. Введение

Исследования диамагнитной восприимчивости газов и паров преследуют следующие две основные цели.

а) Как известно из теории магнетизма (об этом подробнее в гл. II), диамагнетизм присущ атомам всех веществ и пропорционален квадрату эффективного радиуса электронной оболочки атома. Благодаря этому последнему обстоятельству измерение диамагнитной восприимчивости атомов и ионов является одним из путей определения их размеров. В настоящее время теория находится на такой стадии своего развития, что только восприимчивость отдельных атомов и ионов, а также простейшей из молекул — H_2 — поддается точному расчету. Это происходит потому, что теоретические вычисления диамагнетизма возможны только с той точностью, с которой может быть вычислено распределение плотности заряда электронной оболочки атома. Существует целый ряд приближенных методов, дающих возможность с той или иной степенью точности определить распределение плотности заряда электронного облака атома, а тем самым, и атомарную диамагнитную восприимчивость.

Сравнение теоретически вычисленной различными способами восприимчивости с точными экспериментальными данными может указать, насколько безупречен тот или иной метод теоретического расчета. К сожалению, мы до настоящего времени располагаем очень небольшим числом достоверных экспериментальных данных о диамагнитной восприимчивости атомов (табл. 5) и то только тех, которые находятся в газообразном виде при комнатной температуре, т. е. инертных газов; а, например, о диамагнитных парах металлов до сих пор ничего не известно.

Вообще имеется возможность наблюдать диамагнетизм металлического атома в чистом виде только в парах диамагнитных металлов, так как в твердом и жидком состоянии металла на его восприимчивость всегда еще накладывается парамагнетизм, обусловленный электронами проводимости. Этот так называемый парамагнетизм Паули [1], независящий от температуры, так же как и диамагнетизм, нередко перекрывает диамагнетизм ионов металла, и поэтому теряется всякая возможность экспериментально определить в твердом и жидком состоянии величину диамагнитной вос-

приимчивости металла. Поэтому точное экспериментальное определение восприимчивости атомов в парообразном состоянии является необходимой предпосылкой для дальнейшего развития теории магнетизма.

b) Поскольку диамагнетизм зависит от геометрических размеров атома, постольку всякого рода изменения, которые претерпевает электронная оболочка атома, сразу же сказываются на величине диамагнетизма. Например, в том случае, когда при образовании молекулы химические связи несколько искажают размеры и форму электронных оболочек атомов, составляющих молекулу, то происходит также и изменение диамагнитной восприимчивости. Хотя мы пока еще не в состоянии рассчитать величину этого изменения восприимчивости, однако благодаря существованию вышеуказанной зависимости измерения диамагнитной восприимчивости (наряду с оптическими и рентгеновскими методами) могут многое дать для познания как структуры атомов и молекул, так и характера тех связей, которые существуют между атомами, образующими молекулу.

Вследствие того что плотность вещества в парах незначительна, силы, которые действуют на парообразное вещество в магнитном поле, также ничтожны, и поэтому их измерение представляет большие экспериментальные трудности. Благодаря этому опытный материал по диамагнитной восприимчивости газов и в особенности паров очень не велик, и даже те экспериментальные данные, которые уже получены, сильно колеблются для одних и тех же веществ у различных авторов (табл. 5).

II. Теория диамагнетизма

1. Классическая теория диамагнетизма

На основе классической электронной теории Ланжевен [2] дал первую количественную теорию диамагнетизма. Эта теория в дальнейшем была разработана и уточнена Паули [3] и поэтому носит название теории Ланжевена—Паули. Причиной диамагнетизма по этой теории является прецессия орбиты вокруг направления внешнего магнитного поля.

Как показал Лармор [4], электрон, движущийся по замкнутой кривой, подобен в механическом отношении гироскопу. И так же как гироскоп при вращении прецессирует вокруг направления поля земного тяготения, так и электронная орбита при возбуждении внешнего магнитного поля должна начать вокруг него прецессировать. Эта прецессия электронной орбиты, носящая название „прецессии Лармора", вызовет согласно расчетам Лармора изменение угловой скорости электрона на величину

$$O = -\frac{eH}{2m}, \tag{1}$$

где e и m означают абсолютную величину заряда и массы электрона, H — напряженность внешнего магнитного поля. Но, с другой стороны, электрон, движущийся по орбите, может быть рассматриваем как электрический ток, текущий по замкнутому контуру. Магнитный момент такого тока будет равен

$$M = iS, \tag{2}$$

где i — сила тока, S — обтекаемая током площадь.

Если τ — время обращения электрона, то в нашем случае

$$M = \frac{e}{\tau} S. \tag{3}$$

Обозначая угловую скорость электрона через ω, получаем

$$M = \frac{eS}{2\pi} \omega. \tag{4}$$

Нас интересует дополнительный магнитный момент ΔM, обусловленный прецессией орбиты, который согласно уравнению (1) примет такой вид:

$$\Delta M = \frac{eS}{2\pi} O = -\frac{e^2 SH}{4\pi m}. \tag{5}$$

Обозначая через $\overline{r_1^2}$ среднее по времени значение квадрата проекции радиуса электронной орбиты на плоскость, перпендикулярную к направлению внешнего магнитного поля, можем написать

$$\Delta M = -\frac{e^2 H}{4\pi m} \overline{r_1^2}. \tag{6}$$

Если через $\overline{r^2}$ обозначим квадрат среднего радиуса орбиты, то для сферически симметричного атома можно принять

$$\overline{r_1^2} = \frac{2}{3} \overline{r^2}.$$

Для атома, имеющего n электронов,

$$\Delta M_{ат} = -\frac{e^2 H}{6m} \sum_n \overline{r^2}. \tag{7}$$

И окончательно, для атомной диамагнитной восприимчивости получаем формулу Ланжевена—Паули

$$\chi_A = \frac{\Delta M_A}{H} = -\frac{Ne^2}{6m} \sum \overline{r^2}, \tag{8}$$

где N — число Авогадро.

2. Строгая классическая теория не объясняет явления диамагнетизма

Если строго следовать классической статистике, то получается, что результирующий магнитный момент должен быть равен нулю. Доказывается это положение следующим путем [6].

Для системы, состоящей из n электронов, в отсутствии внешнего магнитного поля, функция Гамильтона имеет вид

$$E=\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2m}(p_{x_i}^2+p_{y_i}^2+p_{z_i}^2)+V(x_i,\ y_i,\ z_i), \tag{9}$$

где x_i, y_i, z_i и p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i} — координаты электронов нашей системы и соответствующие им импульсы.

При возбуждении внешнего магнитного поля вдоль оси z функция Гамильтона согласно законам электродинамики (вектор $\mathbf{p}_i$ в поле заменяется вектором $\mathbf{p}_i-\frac{e}{c}\mathbf{A}$, где $A_x=\frac{H}{2}y$, $A_y=-\frac{H}{2}x$, $A_z=0$) примет форму

$$E=\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2m}\left[\left(p_{x_i}-\frac{He}{2c}y_i\right)^2+\left(p_{y_i}+\frac{He}{2c}x_i\right)^2+p^2_{z_i}\right]+$$
$$+V(x_i,y_i,z_i). \tag{10}$$

Из термодинамических соображений получается связь между магнитным моментом и свободной энергией системы F в виде

$$M=-\frac{\partial F}{\partial H}. \tag{11}$$

Но так как

$$F=-kT\lg Z, \tag{12}$$

где Z — статистическая сумма, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура, то окончательно

$$M=-kT\frac{\partial \lg Z}{\partial H}. \tag{13}$$

В классической статистике Z может быть выражено следующим образом:

$$Z=\frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{E(q,p)}{kT}}dqdp, \tag{14}$$

где h^3 — объем элементарной фазовой клетки.

В рассматриваемом нами случае мы имеем n независимых атомов, и поэтому

$$Z=\left[\frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{E(x_i,y_i,z_i,p_{x_i},p_{y_i},p_{z_i})}{kT}}dx_i\,dy_i\,dz_i\,dp_{x_i}\,dp_{y_i}\,dp_{z_i}\right]^n \tag{15}$$

Можно показать, что после интегрирования по p_i выражение (15) становится независимым от H, и, следовательно, согласно уравнению (13) результирующий магнитный момент системы равен нулю.

Таким образом мы видим, что последовательная классическая теория вообще не может объяснить явление диамагнетизма.

3. Квантовая теория диамагнетизма[5]

Расчет диамагнитной восприимчивости на основе волновой механики был произведен Ван-Флеком.

В волновой механике оператор энергии для системы, состоящей из n электронов при возбуждении внешнего магнитного поля вдоль оси z, может быть записан в следующей форме:

$$E(q,p)=\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}-\frac{eH}{2c}y_i\right)^2+\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y_i}+\frac{eH}{2c}x_i\right)^2+$$
$$+\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z_i}\right)^2+V(x_i,y_i,z_i). \qquad (16)$$

Выделим из уравнения (16) ту энергию возмущения, которая вызвана внешним магнитным полем,

$$\varepsilon(q,p)=H\frac{e}{2mc}\frac{\hbar}{i}\left(x_i\frac{\partial}{\partial y_i}-y_i\frac{\partial}{\partial x_i}\right)+\frac{e^2H^2}{8mc^2}\sum_i\hbar(x_i^2+y_i^2). \qquad (17)$$

Учитывая связь между механическим моментом K и магнитным M,

$$M=-\frac{e}{2mc}K, \qquad (18)$$

можем написать

$$\varepsilon(q,p)=HM+H^2\frac{e^2\hbar}{8\pi m^2}\sum(x_i^2+y_i^2); \qquad (19)$$

здесь M — оператор магнитного момента нашей системы.

Наша задача заключается в определении магнитного момента, обусловленного энергией возмущения $\varepsilon(pq)$. Принимая, что возмущение, вызванное внешним полем, сравнительно слабое, энергия нашей системы во втором приближении может быть получена при помощи метода теории возмущения в следующем виде:

$$E=E_0+\bar{\varepsilon}_0+\sum_{s\neq 0}^{n}\frac{|\varepsilon_{s_0}|^2}{E_s-E_0}, \qquad (20)$$

где s — обозначает индекс стационарного состояния, E_0 — энергия невозмущенной системы $\bar{\varepsilon}_0=\int\psi_0^*\varepsilon\psi_0 dq$, т. е. среднее значение энергии возмущения при ее рассмотрении в стационарном состоянии ψ_0, ε_{s_0} — матричный элемент энергии возмущения.

Подставим в уравнение (20) значения для ε из (19)

$$E=E_0+H\bar{M}_0+H^2\frac{e^2}{8mc^2}\sum(\overline{x_i^2}+\overline{y_i^2})+H^2\sum_{S\neq 0}\frac{|M_{s_0}|}{E_s-E_0}; \qquad (21)$$

так как

$$\overline{M_S} = \frac{\partial E_S}{\partial H}, \tag{22}$$

то окончательно для среднего магнитного момента системы получаем

$$\overline{M} = \overline{M_0} + \frac{He^2}{4mc^2}\sum_i (\overline{x_i^2} + \overline{y_i^2}) + 2H\sum_{s\neq 0}\frac{|M_{s_0}|^2}{E_s - E_0}. \tag{23}$$

Здесь $\overline{M_0}$ — средний магнитный момент в отсутствии внешнего поля. Если предположить, что нормальное состояние нашей системы не вырождено, то

$$\overline{M_0} = 0. \tag{24}$$

Можно показать, что в случае сферической симметрии электрического поля ядра последний член уравнения (23) также будет равен нулю.

Рассматривая сферически симметричный случай, мы можем положить, что

$$\sum (\overline{x_i^2} + \overline{y_i^2}) = \frac{2}{3}\sum \overline{r_i^2}, \tag{25}$$

так как

$$\overline{x_i^2} = \overline{y_i^2} = \overline{z_i^2} = \frac{\overline{r_i^2}}{3}. \tag{26}$$

И окончательно для атомной диамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi_A = N\frac{\partial \overline{M}}{\partial H} = -\frac{Ne^2}{6mc^2}\sum_i \overline{r_i^2}. \tag{27}$$

Таким образом мы видим, что формула (27) для диамагнитной восприимчивости получилась такого же вида, как и в теории Ланжевена—Паули.

4. Методы определения $\sum_i \overline{r_i^2}$.

Как следует из формулы (27), для теоретического определения диамагнитной восприимчивости какого-либо сферически симметричного по отношению к электрическому полю ядра атома или иона требуется знать величину его $\sum_i \overline{r_i^2}$. Мы сейчас укажем ряд приближенных методов, при помощи которых может быть рассчитано значение $\sum_i \overline{r_i^2}$.

Волномеханические методы

a) Метод Паулинга [6]. Паулинг впервые на основе волновой механики дал метод расчета диамагнитной восприимчивости многоэлектронных систем. Решение уравнения Шредингера в нерелятивистской теории для водородного атома приводит к такому выражению для $\overline{r^2}$:

$$\overline{r^2} = \frac{n^2}{Z^2}\left\{\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right\}, \tag{28}$$

где n и l — главное и орбитальное квантовые числа, Z — заряд ядра. Паулинг взял для решения многоэлектронной задачи распределение заряда, подобное водороду, и получил выражение, аналогичное (28)

$$\overline{r^2} = \frac{n^2}{(Z-s)^2}\left\{\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right\}, \tag{29}$$

где s — экранирующая постоянная.

Поправку s Паулинг рассчитал отдельно для различных электронных групп в предположении, что влияние различных подгрупп подобно зарядам, распределенным на сферической поверхности. Таким путем Паулингу удалось вычислить диамагнитную восприимчивость для большого числа веществ. Надо заметить, что в данном методе приближенного расчета величина s подбирается полуэмпирическим путем. Результаты расчетов Паулинга для ряда атомов и ионов приведены в табл. 1.

b) Метод Стонера [7]. Гартри [8] разработал наиболее точный (исключая обобщенный метод Фока) волномеханический метод расчета распределения плотности заряда в атоме или ионе, основанный на представлениях о волновых функциях отдельных электронов. Для целого ряда веществ Гартри рассчитал распределение плотности заряда как функцию расстояния от ядра.

Если обозначить через $\frac{dN}{dr}$ радиальную плотность заряда (заряд на единицу радиального расстояния), то в таком случае

$$\overline{r^2} = \frac{\int_0^\infty r^2 \frac{dN}{dr}\,dr}{\int_0^\infty \frac{dN}{dr}\,dr}, \tag{30}$$

где $\int_0^\infty \frac{dN}{dr}\,dr$ — число электронов в атоме.

В графиках Гартри дается зависимость $\frac{dN}{dr}$ от r. Если по кри-

вой $\frac{dN}{dr}=f(r)$ построить кривую зависимости $r^2\frac{dN}{dr}$ от r, то площадь последней дает величину верхнего интеграла в выражении (30). Для атомной диамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi_A=-0{,}807\cdot 10^{-6}\int_0^\infty r^2\frac{dN}{dr}\,dr. \qquad (31)$$

На рис. 1 показано, как по графикам Гартри (*1*), дающим зависимость $\frac{dN}{dr}$ от r, Стонер построил графики (*2*) — зависимость $r^2\frac{dN}{dr}$ от r.

В табл. 3 приведены результаты вычисления восприимчивости, произведенные Стонером при помощи указанного выше метода. Как видно из табл. 3, в данном случае совпадение с экспериментальными данными неплохое. Но несмотря на большую строгость расчета распределения плотности заряда методом Гартри, его применение сильно ограничено тем, что получение графика $\frac{dN}{dr}=f(r)$ сопряжено с огромной вычислительной работой.

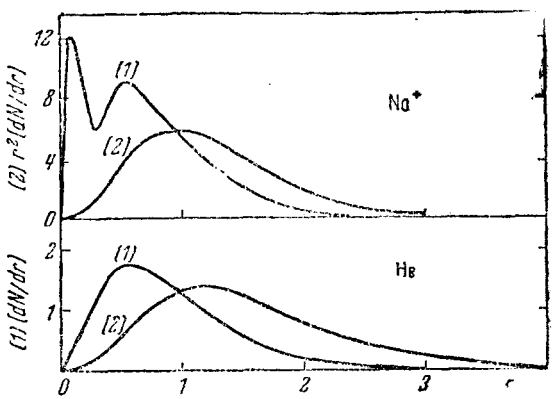

Рис. 1.

c) Метод Слейтера [9]. Наиболее быстрый волномеханический способ приближенного расчета $\overline{r^2}$ дал Слейтер. Для радиальной части волновой функции электрона в симметричном атоме Слейтер подобрал следующего вида выражение:

$$\psi=r^{(n^*-1)}e^{-\frac{Z-s}{n^*}r}, \qquad (32)$$

ТАБЛИЦА 1

Электрон		$Z-s$
1*s*	17 — (1·0,30)	16,7
2*s*, *p*	17 — (7·0,35) — (2·0,85)	12,85
3*s*, *p*	17 — (7·0,35) — (8·0,85) — (2·1,00)	5,75

где n^* — эффективное квантовое число и $(Z-s)$ — эффективный заряд ядра. На основе эмпирических рассмотрений Слейтер дал правила, с помощью которых определяются n^* и s для различных электронных групп.

Электронная плотность на единицу радиальной толщины будет

$$4\pi r^2|\psi|^2.$$

Для электрона, имеющего определенные n^* и s,

$$\overline{r^2}=\frac{\int\limits_0^\infty r^2(4\pi r^2)|\psi|^2dr}{\int\limits_0^\infty 4\pi r^2|\psi|^2dr}. \tag{33}$$

Подставляя значения ψ из уравнения (32) и затем интегрируя полученное выражение, имеем

$$\overline{r^2}=\frac{n^{*2}\left(n^*+\frac{1}{2}\right)\left(n^*+1\right)}{(Z-s)^2}. \tag{34}$$

Из уравнения (34) получаем для диамагнитной восприимчивости каждого отдельного электрона в атоме

$$\chi=-0{,}807\,\frac{n^{*2}\left(n^*+\frac{1}{2}\right)(n^*+1)}{(Z-s)^2}\,10^{-6}. \tag{35}$$

Правила Слейтера для нахождения n^* и s для различных электронных групп следующие:

1. Для данных главных квантовых чисел n — эффективное квантовое число — определяется из следующей таблицы:

n =	1	2	3	4	5	6
n^* =	1	2	3	3,7	4	4,2

2. Все электроны в атоме разбиваются на группы в таком порядке:

$$1s;\ 2s,p;\ 3s,p;\ 3d;\ 4s,p;\ 4d \text{ и т. д.}$$

Электроны в каждой из указанных групп имеют одну и ту же постоянную экранирования s. Расчет постоянной экранирования s производится по следующей схеме: для $n>n_0$ $s=0$.

Для электронов той же группы $s=0{,}35$ (кроме $1s$-электрона, для которого берется $s=0{,}30$).

Для s-, p-электронов при $n=n_0-1$ $s=0{,}85$, при $n<n_0-1$ $s=1{,}00$.

Для d-, f-электронов $s=1{,}0$ по отношению всех электронов более низших групп.

Поясним второе правило Слейтера примером расчета $Z-s$ иона Cl^-. Напомним, что электронное строение Cl^- следующее:

$$1s^2\,2s^2p^6\,3s^2p^6.$$

Заряд ядра Cl равен 17.

По определенным таким (табл. 1) способом n^* и $Z-s$ рассчитывается по формуле (35) доля восприимчивости каждого отдельного электрона. Диамагнитная восприимчивость атома или иона получается в результате суммирования восприимчивостей отдельных электронов.

Пользуясь этим методом, Бриндли[10] произвел расчет восприимчивостей для целого ряда атомов и ионов. Результаты вычисления восприимчивостей по методу Слейтера даны в табл. 3.

d) Метод Энгюса[11]. Энгюс, заметив, что результаты теоретических расчетов восприимчивости по Слейтеру несколько больше экспериментальных величин, предложил некоторое видоизменение подсчета $(Z-s)$. Согласно Энгюсу s- и p-электроны, имеющие одно и то же главное квантовое число n, неравноправны при определении $(Z-s)$, как это было принято Слейтером. Различие, которое вводит Энгюс для s- и p-электронов одного n, лучше всего иллюстрирует табл. 2 для иона Cl^-, аналогичная табл. 1 для этого же иона в предыдущем методе Слейтера.

При помощи такого способа расчета Энгюс вычислил диамагнитную восприимчивость для большого числа атомов и ионов.

e) Метод Плато[12]. В волномеханическом методе Плато для отдельных электронов выбраны следующего вида волновые функции, подобные по форме волновым функциям водородного атома;

$$\left.\begin{aligned}
&\text{для } K\text{-оболочки } \psi_{1s}=\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}\,e^{-\alpha r},\\
&\text{для } L\text{-оболочки}\\
&\qquad\psi_{2s}=\sqrt{\frac{\beta^2}{\pi}}(1+\beta r)\,e^{-\beta r},\\
&\qquad\psi_{2p_1}=\sqrt{\frac{\beta^2}{\pi}}\,\beta r e^{-\beta r}\cos\vartheta,\\
&\qquad\psi_{2p_2}=\sqrt{\frac{\beta^2}{\pi}}\,\beta r e^{-\beta r}\sin\vartheta\, e^{+i\varphi}
\end{aligned}\right\}\qquad(36)$$

и т. д.; численные значения коэфициентов α, β, γ, ..., определяются вариационным методом.

$\overline{r^2}$ определяется таким же образом, как в уравнении (33). Результаты вычислений Плато находятся в хорошем согласии с опытными данными (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Электрон		$Z-s$
1s	17 — (1·0,30)	16,7
2s	17 — (1·0,35) — (2·0,85)	14,95
2p	17 — (7·0,35) — (2·0,85)	12,85
3s	17 — (1 0,35) — (8·0,85) — (2·1,00)	7,85
3p	17 — (7·0,35) — (8·0,85) — (2·1,00)	5,75

Статистические методы

a) Метод Зоммерфельда[13]. Зоммерфельд определил $\sum \overline{r^2}$ при помощи приближенного решения дифференциального уравнения Томаса—Ферми, дающего распределение плотности заряда вокруг ядра, обладающей шаровой симметрией.

Как известно, метод Томаса — Ферми основан на квантовой статистике и пригоден для многоэлектронных систем. Зоммерфельд нашел для диамагнитной восприимчивости следующие формулы:

для нейтрального атома

$$\chi_A = -3{,}1\, Z^{\frac{1}{3}} \cdot 10^{-5}, \tag{37}$$

для положительного иона

$$\chi_A = -3{,}1\,(Z^{\frac{1}{3}} - 1{,}846\sigma^{\frac{2}{3}}) \cdot 10^{-5}, \tag{38}$$

где Z — заряд ядра, σ — число ионизированных электронов. Значения восприимчивости, вычисленные по этим формулам, чересчур велики по сравнению с экспериментальными величинами. Причина этого кроется в том, что в рассматриваемом методе плотность заряда при переходе к бесконечности исчезает недостаточно быстро, и поэтому при получении $\sum \overline{r^2}$ на общий результат сильное влияние оказывают области, далеко отстоящие от ядра. Данные расчета Зоммерфельда приведены в табл. 3.

b) Метод Гомбаса[14]. Преимущество метода Гомбаса заключается в том, что в примененном им статистическом методе Ленца и Иенсена дифференциальное уравнение, подобное уравнению Томаса—Ферми, дает значительно более быстрое уменьшение плотности заряда в наружных областях атома. Статистически метод Ленца и Иенсена заключается в том, что распределение плотности заряда представлено в функции, содержащей коэфициенты, определяемые вариационным методом Ритца. Выражение для энергии составляется согласно статистике Ферми. Для восприимчивости Гомбас нашел следующие формулы:

для нейтрального атома

$$\chi_A = -9{,}41 Z^{\frac{1}{3}} \cdot 10^{-6}, \tag{39}$$

для иона

$$\chi_A = -2{,}84 D(\mu, c) \frac{N}{Z^{\frac{2}{3}}} \cdot 10^{-6}. \tag{40}$$

$D(\mu, c)$ — функция, зависящая только от коэфициентов, содержащихся в выражении плотности заряда, определяемых вариационным методом. Как видно из табл. 3, этот способ расчета, так же как и в предыдущий метод Зоммерфельда, дает результаты, весьма приближенные.

ТАБЛИЦА 3

Вещество	Атомная восприимчивость·10^6							
	Эксперимент	Паулинг	Стонер	Слейтер	Энгюс	Плато	Зоммерфельд	Гомбас
He	1,9[15]	1,54	1,87	1,68	1,68	1,84	—	—
Ar	19,7[15]	21,5	25,3	18,87	16,95	19,75	81	25
Ne	7,6[15]	5,7	8,81	5,7	5,07	6,42	67	20
Kr	28[16]	42	—	31,7	29,3	—	—	—
Xe	42[16]	66	—	48,0	44,78	—	—	—
Li^+	1,6[17]	0,6	0,7	0,665	0,665	0,731	—	—
K^+	13,6[17]	16,7	17,6	14,40	13,06	15,37	26	20
Na^+	7,6[17]	4,2	5,74	4,2	3,74	—	—	15
Rb^+	27,2[17]	35	30,1	25,8	24,05	—	—	28
Cs^+	45,75[17]	55	—	39,5	37,2	—	—	33
Cl^-	20,4[17]	29	40,4	25,79	22,86	25,93	—	31

В табл. 3 дана сводка теоретических расчетов восприимчивости различными способами и найденные значения сравнены с наиболее убедительными экспериментальными данными. Из всех перечисленных методов, несмотря на всю теоретическую нестрогость, способ расчета восприимчивости, предложенный Слейтером, оказывается наиболее доступным для вычислений и дает хорошее согласие с опытом.

Что касается молекул, то строгий квантовомеханический расчет имеется только для молекулы водорода, и в этом случае вычисление χ произведено на основе формулы (23) с учетом третьего члена. Совпадение с экспериментальной величиной восприимчивости очень хорошее (теоретическое значение $\chi_{H_2} = 3{,}96 \cdot 10^{-6}$, а экспериментальное $4{,}00 \cdot 10^{-6}$).

Для расчета восприимчивости молекул Энгюс[11] использовал следующий способ. Он рассчитал отдельно по формуле (35) восприимчивость, например, J^- и J^+ и положил, что сумма восприимчивостей J^- и J^+ соответствует восприимчивости молекулы J_2. Этим путем Энгюс определил восприимчивости не только гомо-, но и гетерополярных соединений. Для целого ряда молекул им получено неплохое совпадение с экспериментальными данными. Несмотря на это, мы все же не должны забывать, что не только сам способ Энгюса для расчета восприимчивостей ионов не имеет строгого теоретического обоснования, но и предположение о том, что диамагнитная восприимчивость молекулы аддитивно складывается из восприимчивостей составляющих ее ионов без введения поправок на связь, безусловно, вводит погрешность. Кроме того, в случае молекул мы при расчете восприимчивости согласно формуле (23) обязаны учитывать и третий член, которым в вычислениях Энгюса пренебрегается.

III. Обзор экспериментальных исследований диамагнитной восприимчивости газов и паров

Впервые Фарадей в своих классических исследованиях магнитных свойств различных веществ пришел к заключению, что вообще в природе не существует нейтральных к магнитному полю тел и что при достаточно сильном магнитном поле все тела обнаруживают либо пара-, либо диамагнитные свойства (1845 г.). Им было также показано, что в этом законе газы не составляют исключения. Но Фарадею только удалось к этому времени заметить чисто качественный характер намагничивания газов.

Беккерель (1850 г.) сделал первую попытку количественного определения намагничиваемости газов. Им был применен метод крутильных весов, который в принципе и до последних лет оставался основным методом по определению восприимчивости. Этот метод заключается в следующем.

Если в пустоте подвесить палочку из слабомагнитного материала (например, стеклянную) на тонкой нити и наложить магнитное поле, то палочка под действием поля повернется на некоторый угол. Замечается поворот палочки, который будет пропорционален ее восприимчивости. Затем это же наблюдение производится, когда палочку окружает испытуемый газ. Разность этих двух наблюдений дает величину, пропорциональную восприимчивости газа. Производя этим методом ряд измерений, Беккерель получил количественное представление об относительной намагничиваемости различных газов.

В 1853 г. Фарадей, создавая шкалу всех веществ по степени их намагничиваемости при одинаковых объемах, промерил методом крутильных весов большое число различных газов.

В это же время Плюкером был предложен и другой метод количественного определения намагничиваемости газов. В методе

Плюкера измерялась сила, с которой втягивался или выталкивался из неоднородного магнитного поля стеклянный шар, заполненный исследуемым газом. Конечно, чувствительность такого метода очень невелика, и его пригодность ограничивалась только парамагнитными газами. Беккерель, посвятивший много труда исследованию магнитных свойств газов, использовал также метод Плюкера. Третьим методом, которым производил свои наблюдения Беккерель, является определение намагничиваемости газов, растворенных в воде. При этом замечалось то изменение, которое вносит растворенный газ, на намагничиваемость воды.

Все эти три метода в принципе сохранились и до наших дней. Результаты же исследований Фарадея и Беккереля не представляют сейчас уже никакой ценности, ибо им не удалось определить для большинства измеренных ими газов даже правильно знака восприимчивости; главной причиной этого была, повидимому, слабость техники очистки исследуемых газов.

Среди позднейших исследований заслуживают внимание измерения восприимчивости газов, произведенные Ефимовым (1888 г.). Измерения свои Ефимов[18] производил методом крутильных весов и для исследованных диамагнитных газов получил правильные качественные результаты.

Все дальнейшие исследования восприимчивости диамагнитных газов до тщательных экспериментов Сонэ (1920 г.) давали совершенно разноречивые данные. Лучшей иллюстрацией сказанному могут служить физико-химические таблицы Ландольта — Бернштейна, издание 1923 г., где для таких „классических" диамагнитных газов, как H_2, N_2 и CO_2, приводятся данные некоторых исследователей, приписывающих им парамагнитную восприимчивость. Повидимому, и здесь главной причиной столь грубых экспериментальных ошибок являлась плохая очистка газа от парамагнитных примесей[1]).

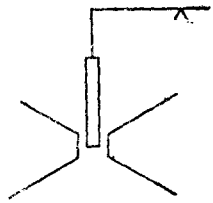

Рис. 2.

Свои измерения восприимчивости газов Сонэ[19] производил методом Гюи, принцип действия которого заключается в следующем.

Если стержень, с объемной восприимчивостью $\varkappa$ и поперечным сечением s, подвешенный вертикально так, что его нижний конец находится между полюсами электромагнита в равномерном поле H, а верхний конец — в месте поля, равного почти нулю (рис. 2), окружен исследуемым газом с объемной восприимчивостью $\varkappa_0$, то на стержень будет действовать пондермоторная сила

$$F = (\varkappa - \varkappa_0)\frac{sH^2}{2}. \qquad (41)$$

---

[1]) Например, примесь O_2 в 0,5% достаточна, чтобы перекрыть диамагнетизм остальных 99,5% исследуемого газа.

В своих измерениях Сонэ следующим образом видоизменил метод Гюи. Вместо стержня была взята стеклянная трубка, разделенная горизонтальной перегородкой пополам на две равные части, которую тем местом, где находилась перегородка, помещали между полюсами электромагнита в равномерное магнитное поле (рис. 3). Одна часть стеклянной трубки наполнялась воздухом, другая — водой и измерялось отношение восприимчивостей воздуха и воды. При этом измерении удельная восприимчивость воды служила эталоном и бралась равной $\chi_{H_2O} = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$. Затем одно из отделений трубки наполнялось исследуемым газом, а второе наполнялось воздухом или откачивалось. Отмечались отклонения весов, к одному из коромысел которых прикреплялась на нити стеклянная трубка. Для малых углов отклонения можно принять, что

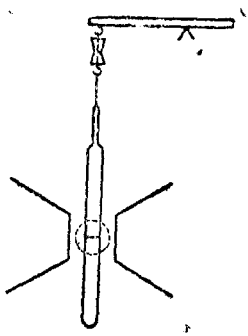

Рис. 3.

$$F = c\alpha, \tag{42}$$

где α — угол поворота, c — постоянная.

Из уравнений (41) и (42) получаем

$$(\varkappa - \varkappa_0) = \frac{2c\alpha}{H^2 s}. \tag{43}$$

При постоянном магнитном поле $\frac{2c}{H^2 s}$ постоянно, следовательно

$$\varkappa - \varkappa_0 = p\alpha. \tag{44}$$

Обозначая через $\varkappa_0$, $\varkappa_g$ и $\varkappa_w$ восприимчивости вакуума, газа и воды и через α_0, α_g и α_w — соответствующие им отклонения, можем написать

$$\varkappa_0 - \varkappa' = p\alpha_0;\ \varkappa_g - \varkappa' = p\alpha_g;\ \varkappa_w - \varkappa' = p\alpha_w.$$

Беря $\varkappa_0 = 0$, получаем окончательно

$$\frac{\varkappa_g}{\varkappa_w} = \frac{\alpha_g - \alpha_0}{\alpha_w - \alpha_0}. \tag{45}$$

Таким способом Сонэ определил восприимчивости следующих диамагнитных газов: H_2, N_2, CO_2 и Ar.

Но и в это тщательное исследование Сонэ вкралась большая экспериментальная ошибка при измерении восприимчивости Ar, для которого измеренное значение оказалось во много раз более ожидаемого [1]).

---

[1]) Ионы атомов, находящихся в периодической системе элементов близко к инертному газу, имеют такую же электронную оболочку, как и у атома этого газа, и разнятся от него только зарядом ядра. Поскольку

В 1924 г. Вилс и Гектор[20] с помощью весьма остроумной установки, основанной на принципе измерения восприимчивости газов методом Квинке, промерили несколько простейших газов.

Способ Квинке заключается в следующем. Между полюсами электромагнита в равномерное магнитное поле помещается стеклянная трубка, наполненная жидкостью, мениск которой устанавливается в центре полюсов и за уровнем которого наблюдают в микроскоп. Сила, действующая на мениск в магнитном поле, будет та же, что и в случае метода Гюи, ибо метод Квинке является видоизменением метода Гюи, для случая жидких и газообразных тел.

Прибор, которым пользовались Вилс и Гектор, схематически изображен на рис. 4. В колене CF находится парамагнитный раствор. G — суженное место трубки, в котором взвешена частица, за уровнем которой наблюдают в микроскоп. Буквой F обозначена граница газа и жидкости, которая помещалась между полюсами электромагнита.

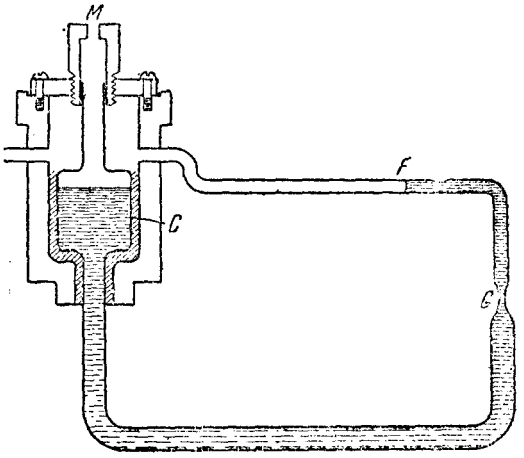

Рис. 4.

В этом приборе газ магнитно уравновешивался по отношению к водному раствору парамагнитной соли с известной восприимчивостью. Точное приведение к равновесию газа и жидкости происходило или при помощи изменения давления газа, что меняло только объемную восприимчивость газа, или изменением температуры газа и раствора и, следовательно, изменением восприимчивости раствора при неизменном значении восприимчивости диамагнитного газа. Восприимчивость раствора была известна при любой температуре, так как выбранный раствор строго следовал закону Кюри. Восприимчивость при этих измерениях вычислялась следующим путем.

Считая правильным закон смесей Видемана для взятого раствора,

---

восприимчивость определяется размерами электронной оболочки, то восприимчивость атома инертного газа должна лежать где-то в промежутке между восприимчивостями ближайших к нему ионов. По Паскалю восприимчивости „соседей" Ar следующие: $\chi_{K^+} = -18{,}5$ и $\chi_{Cl^-} = -20{,}1$. По измерениям Сонэ $\chi_{Ar} = 246$ (!). Другим, более грубым критерием является определение из величины восприимчивости размера эффективного радиуса атома и сравнение его с этой же величиной, определенной другими методами.

имеем

$$m_l\chi_l = m_w\chi_w + m_s\chi_s, \tag{46}$$

где m — масса, а χ — удельная восприимчивость, относящаяся соответственно к раствору, воде и соли.

Вводя $R = \frac{m_w}{m_s}$ и учтя, что $m_l = m_w + m_s$, получаем

$$\chi_l = \frac{R\chi_w + \chi_s}{1+R}. \tag{47}$$

Или если R_0 означает значение R при $\chi_l = 0$, имеем

$$\chi_l = \frac{R - R_0}{1+R}\chi_w.$$

Далее $p_l = \frac{1+R}{1+R-K}p_w$, где $K = \left(1 - \frac{p_w}{p_l}\right)\frac{m_c}{m_s}$, где p — плотность, а индекс c относится к начальному раствору.

Если выражать χ через объемную восприимчивость $\varkappa$, тогда $\varkappa_l = p_l\chi_l$. И окончательно

$$\varkappa_l = \frac{R - R_0}{1+R-K}p_w\chi_w. \tag{48}$$

Изменим теперь температуру газа и раствора на небольшую величину $\Delta\theta$ и происшедшее вследствие этого нарушение магнитного равновесия скомпенсируем изменением давления на величину ΔP. Тогда

$$\frac{\partial\varkappa}{\partial p}\Delta P = \frac{\partial\varkappa_l}{\partial\theta}\Delta\theta. \tag{49}$$

Для диамагнитного газа $\varkappa = \frac{p\theta_0}{p_0\theta}\varkappa_0$.

После дифференцирования получаем

$$\frac{\partial\varkappa}{\partial p} = \frac{\partial\varkappa}{\partial P} = \frac{\theta_0}{P_0\theta}\varkappa_0;\ \frac{\partial\varkappa_l}{\partial\theta} = -\left(p_w\frac{dR_0}{d\theta}\frac{1}{1+R-K}\right)\chi_w$$

и окончательно получаем рабочую формулу для восприимчивости диамагнитного газа

$$\varkappa_0 = -\frac{dR_0}{d\theta}\frac{\Delta\theta}{\Delta P}\frac{p_0\theta}{\theta_0}\frac{p_w}{1+R-K}\chi_w. \tag{50}$$

При помощи такого метода измерений диамагнитных газов Вилс и Гектор[20], а затем один Гектор[21] получили довольно удовлетворительные результаты для восприимчивости ряда простейших газов.

Измерения восприимчивости газов, проведенные Глазером (1924—1930 гг.), были посвящены проверке зависимости удельной диамагнитной восприимчивости от давления. Свои измерения Глазер[22] производил методом крутильных весов. В магнитное поле помеща-

лась маленькая стеклянная палочка, имеющая форму эллипсоида, подвешенная в месте центра тяжести на тонкой кварцевой нити. Все пространство вокруг палочки было наполнено исследуемым газом.

По разности углов вращения палочки в магнитном поле, окруженной исследуемым газом и газом с известной восприимчивостью, определялась магнитная восприимчивость исследуемого газа. Если обозначим через $\varkappa_0$ и $\varkappa_2$ объемную восприимчивость материала палочки и исследуемого газа, то момент пары, действующей на палочку, будет

$$G = (\varkappa_0 - \varkappa_2)\int \frac{1}{2}(\nabla H^2 \cdot r)dv. \tag{51}$$

С другой стороны, при отклонениях палочки на малые углы можно принять

$$G = C\alpha_2, \tag{52}$$

где C — постоянная (крутильный момент нити подвеса) и α_2 — угол поворота палочки.

Обозначая

$$\frac{C}{\int \frac{1}{2}(\nabla H^2 \cdot r)dv} = c,$$

имеем $\varkappa_2 = \varkappa_0 + c\alpha_2$. Если α_0, α_1 и α_2 относятся соответственно к пустоте, газу с известной восприимчивостью и к исследуемому газу, то $0 = \varkappa_0 + c\alpha_0$; $\varkappa_1 = \varkappa_0 + c\alpha_1$ и $\varkappa_2 = \varkappa_0 + c\alpha_2$. Отсюда окончательно для объемной восприимчивости исследуемого газа

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{\alpha_2 - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0}. \tag{53}$$

Таким путем Глазером были проведены относительные измерения восприимчивости ряда газов в зависимости от давления. Во всех указанных измерениях эталоном служила восприимчивость H_2, для которого бралось значение из измерений Сонэ и Вилса и Гектора.

По данным Глазера при понижении давления, начиная с атмосферного, объемная восприимчивость вначале линейно изменяется с давлением, но при некотором давлении, характерном для каждого диамагнитного газа, перестает этому закону следовать. На рис. 5 приведен один из графиков зависимости восприимчивости CO от давления.

Этот экспериментальный результат не может быть теоретически объяснен, если не предположить наличия экспериментальной ошибки. Поэтому неудивительно, что на проверку „эффекта Глазера“ были направлены усилия ряда исследователей. Измерения восприимчи-

вости диамагнитных газов в зависимости от давления, проведенные различными авторами при различных методах (Лерер[23], Бухнер[24], Хаммар[25], Вайдиханатан[26] и Биттер[27]), привели к однозначному выводу: „эффекта Глазера" в природе не существует. Биттеру удалось при некоторых особых условиях, когда к исследуемому газу примешивались пары воды, наблюдать аналог „эффекта Глазера" — зависимость удельной диамагнитной восприимчивости от давления исследуемого газа. В шести последующих работах вплоть до 1930 г. Глазер отстаивал свой „эффект", но, однако, всеми, кроме самого Глазера, этот „эффект" рассматривается как досадная экспериментальная ошибка, лишний раз указывающая, какой исключительной тщательности требуют измерения над диамагнитными газами.

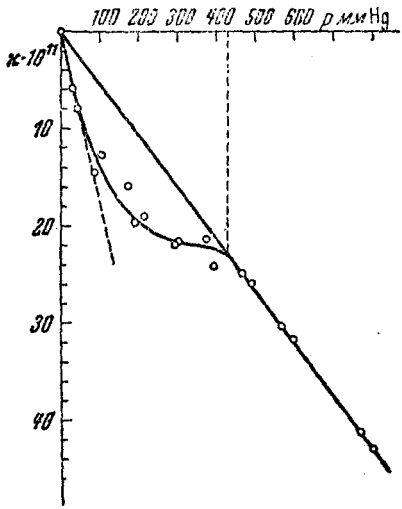

Рис. 5.

Биттер[27] (1930 г.) проверял зависимость диамагнитной восприимчивости от температуры. Его измерительная установка была примерно такой же, как и у Глазера, только вследствие подбора более выгодной формы вращающегося тельца имела большую чувствительность. Результаты его измерений молекулярной восприимчивости представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Газ	T° K	$-\chi_M \cdot 10^6$
N_2	298	14,8
N_2	88	14,2
H_2	298	5,8
H_2	88	3,3

Этот результат, так же как и вышеописанный „эффект Глазера", находится в противоречии с теоретическими представлениями о природе диамагнетизма.

Проверка „эффекта Биттера", произведенная Хавенсом[15] на установке, аналогичной установке Биттера, но обладающей еще бо́льшей чувствительностью, не показала никакого изменения восприимчивости с температурой. Можно полагать, что и „эффект Биттера" является следствием экспериментальной ошибки.

Вайдиханатан[28] исследовал восприимчивость ряда органических соединений в парах и нашел, что для некоторых из них восприимчивость резко меняется при их переходе из жидкого состояния в газообразное. Его метод измерения восприимчивости аналогичен методу Глазера. Этот результат Вайдиханатана, так же как и предыдущие „эффекты" Глазера и Биттера, кажется мало правдоподобным. Проверка измерений Вайдиханатана, проведенная Я. Шуром[35], показала, что и „эффекта Вайдиханатана" также не существует.

Наиболее надежным из всех примененных методов по измерению восприимчивости газов следует признать способ, предложенный Лерером [23]. Метод Лерера основан на измерении скорости газового потока, возникающего под действием магнитного поля в неравномерно нагретом газе. На рис. 6 схематически изображен прибор Лерера. В междуполюсном пространстве магнита проходит горизонтальная трубка ABC. При возбуждении поля возникают разности давлений между B и A или C, которые равны между собой. Но если поддерживать отрезок трубки AB при температуре T_1, а отрезок BC при температуре T_2 ($T_1 > T_2$), то теперь уже при включении магнитного поля возникающие давления не будут равны. Следовательно, между концами трубки появится разность давлений. Эта разность давлений измеряется с помощью чувствительного манометра M, состоящего из легкого крылышка, подвешенного на тонкой нити (манометр Гейса [30]). Струя газа направлялась на крылышко, и по повороту прикрепленного к крылышку зеркала отмечалась скорость газового потока. При помощи вспомогательной аппаратуры манометр мог быть проградуирован, и это давало возможность производить абсолютные измерения восприимчивости. Способ расчета восприимчивости для этого метода будет подробно описан в дальнейшем.

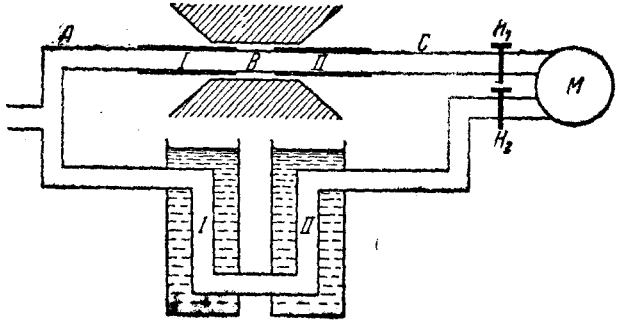

Рис. 6.

Этим методом Лереру удалось измерить восприимчивости ряда диамагнитных газов при различных давлениях, показать отсутствие „эффекта Глазера", а также применимость закона аддитивности восприимчивости Видемана для газовых смесей.

Однако, прибор Лерера, являясь удачным по идее, в то же время из-за малой устойчивости манометра становится прибором, весьма капризным в обращении, и, конечно, не может быть применен для случая высоких температур, так же как и для химически активных газов. Этот прибор в несколько более улучшенной конструкции, хотя наиболее уязвимая часть его — манометр Гейса — оставалась

неизмененной, был использован для дальнейших исследований газов Герлахом[31] (Ar) и Манном[16] (Ne, Kr, Xe).

ТАБЛИЦА 5

Молекулярная диамагнитная восприимчивость некоторых газов по данным различных исследователей (измерения при комнатной температуре) — $\chi_m \cdot 10^6$

Газ	Соне	Вилс и Гектор	Гектор	Глазер	Лерер	Вайдиханатан	Хаммер	Биттер	Хавенс	Герлах	Манн
He	—	1,94	1,88	—	—	—	—	—	1,90	—	—
Ne	—	—	18,1	20,1	20,11	25,3	—	—	19,23	19,72	19,54
Ar	—	—	6,52	6,85	—	—	—	—	7,65	—	6,75
Kr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,02
Xe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	42,40
H_2	3,99	3,84	—	—	5,08	—	—	5,8	4,00	—	—
N_2	7,42	—	11,8	7,36	—	12,9	8,0	14,8	11,94	—	—
CO_2	18,6	—	—	21,0	20,86	20,5	19,3	—	20,88	—	—

В табл. 5 приведены результаты измерений диамагнитных газов различными авторами за последние годы. Из этой таблицы наглядно видно, насколько малонадежны экспериментальные данные о диамагнетизме даже простейших газов. Например, восприимчивость H_2 колеблется от 3,8 до 5,8 (здесь и в дальнейшем значение восприимчивости необходимо умножить на 10^{-6}) или восприимчивость N_2 от 7,3 до 14,8. Значения восприимчивости для остальных газов колеблются хотя в меньшей степени, но все же довольно значительно.

Причина как указанных выше „эффектов", так и большого разброса данных в табл. 5 заключается в следующих двух дефектах экспериментальной техники:

1. При измерениях диамагнитных газов совсем ничтожные примеси парамагнитных газов в сильнейшей степени искажают результат измерений.

2. Во всех перечисленных методах внутри прибора, наполненного газом, находились подвижные части, которые меняли свои свойства под действием адсорбции газа на их поверхности, температурных изменений и т. п.

Если первый недостаток сравнительно легко может быть устранен при современной технике очистки газов, то для устранения второго требуется создание такой аппаратуры, в которой бы полностью отсутствовали подвижные части [1]).

[1]) Метод Вилс и Гектора, подробно описанный выше, на это претендовать не может, ибо наличие в приборе непосредственного соприкосновения газа с парамагнитным раствором делает возможным как поглощение газа раствором, так и испарение самого раствора, что не может не исказить результатов измерений. Кроме того, этот метод совершенно неприменим для высоких температур.

Предложенный Р. И. Янусом и Я. С. Шуром[32] прибор не содержит никаких подвижных деталей внутри исследуемого газа, вследствие чего в нем совершенно исключено влияние адсорбированного газа, что позволяет производить измерения в почти насыщенных парах; применимость метода ограничивается лишь химической и термической устойчивостью материала прибора.

В основу метода этих авторов положен принцип измерения восприимчивости газов, предложенный Лерером. Но в их приборе осталась использованной только идея Лерера при коренном видоизменении его установки. В данном способе исследования восприимчивости газ заключен в трубку, образующую замкнутый прямоугольник (рис. 7). Этот прямоугольник из стекла помещается в вертикальной плоскости между полюсами электромагнита так, чтобы середина верхней горизонтальной его части, охваченная на рисунке окружностью, находилась, в однородном максимуме магнитного поля H. При помощи вспомогательных печей по обе стороны от этой области максимума H поддерживаются равномерные температуры T_1 и T_2 вплоть до таких расстояний, где напряжение поля практически становится близким к нулю. Вертикальные стороны прямоугольника поддерживаются при равномерных температурах T_3 и T_4.

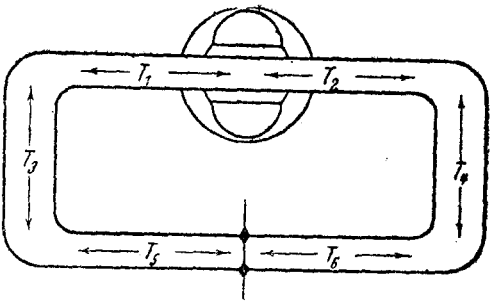

Рис. 7.

Создадим такие условия, при которых $T_1 > T_2$ и $T_3 = T_4$. В этом случае, при отсутствии магнитного поля, газ в трубке находится в покое. При включении магнитного поля возникает разность давлений Δp_H, которая равна

$$\Delta p_H = \frac{1}{2} H^2 (\varkappa_1 - \varkappa_2), \tag{54}$$

где $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — объемные восприимчивости участков трубки при температурах T_1 и T_2. Заменяя $\varkappa = \frac{\chi}{\rho}$, где χ — удельная восприимчивость газа, а ρ — его плотность, получаем

$$\Delta p_H = \frac{1}{2} H^2 (\chi_{T_1} \rho_{T_1} - \chi_{T_2} \rho_{T_2}); \tag{55}$$

так как удельная восприимчивость диамагнитного газа не зависит от температуры, то

$$\Delta p_H = \frac{1}{2} H^2 \chi (\rho_T - \rho_{T_2}). \tag{56}$$

В результате созданного таким образом давления наступит циркуляция газа по трубке с некоторой скоростью. Для измерения этой скорости газового потока служит микроманометр, помещенный в нижней горизонтальной части трубки. Принцип действия микроманометра следующий. В максимуме градиента температуры, полученного между двумя участками трубки, имеющими резко различную температуру T_5 и T_6, помещается индикатор температуры (термопара или болометр). При возникновении циркуляции газа смещается и распределение температуры около индикатора, которое им же и отмечается. Измерив температуру для покоящегося газа, мы в дальнейшем по ее изменению можем судить как о направлении, так и о скорости движения газа по трубке. Таким образом изменение температуры в месте нахождения измерителя температуры в первом приближении будет прямо пропорционально изменению скорости циркуляции газа, которая в свою очередь зависит от геометрических данных трубки, вязкости газа и Δp, т. е.

$$\Delta t = k\Delta p, \tag{57}$$

где k — некоторая постоянная.

Подставляя в выражение (57) Δp из (56), получаем

$$\Delta t_H = \frac{1}{2} kH^2\chi(\rho_1 - \rho_2). \tag{58}$$

Выключим магнитное поле и повысим несколько температуру T_3 против T_4. При этом возникнет гравитационная разность давлений между левой и правой вертикальными частями трубки.

Величина полученной таким образом разности давления Δp_g следующая:

$$\Delta p_g = gh(\rho_3 - \rho_4), \tag{59}$$

где h — высота вертикальной части трубки, g — ускорение земного тяготения и ρ_3, ρ_4 — плотности газа соответствующих вертикальных участков трубки при температурах T_3 и T_4. В результате возникновения Δp_g в трубке будет происходить циркуляция газа, которая вызовет изменение температуры микроманометра на величину Δt_g.

Если T_3 увеличено лишь незначительно против первоначального его значения T_4, то влиянием небольших изменений в трении газа о стенки прибора можно пренебречь и применить уравнение (57) с той же постоянной k

$$\Delta t_g = kgh(\rho_3 - \rho_4). \tag{60}$$

Решая совместно уравнения (58) и (60) и считая, что на практике точность формулы Клайперона вполне достаточна, получаем окончательное выражение для удельной диамагнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{2gh}{H^2} \frac{\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_4}\right)}{\left(\frac{1}{T_5} - \frac{1}{T_6}\right)} \frac{\Delta t_H}{\Delta t_g}. \tag{61}$$

Этот же метод, конечно, применим и для парамагнитных газов. Легко видеть, что для случая парамагнитного газа, подчиняющегося закону Кюри, т. е. в котором $\chi T = C$ (C — постоянная Кюри), получаем

$$C = \frac{2gh}{H^2} \frac{\left(\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3}\right)}{\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)} \frac{\Delta t_H}{\Delta t_g}. \qquad (62)$$

В дальнейшем при описании исследований этим методом различных газов и паров будет подробно указано, каким образом настоящий принцип измерения осуществлялся на практике при решении той или иной экспериментальной задачи. Общим для всех конструкций приборов, осуществленных на этом принципе, является отсутствие всякого рода подвижных деталей, что давало возможность довести до минимума влияние внешних возмущений и полностью устранить влияние адсорбционных явлений. Манипуляции по измерению магнитной восприимчивости в данном методе сводятся в основном к точному измерению температуры отдельных участков прибора (T_1, T_2, T_3 и T_4) и изменения температуры микроманометра. По сравнению со всеми предыдущими методами, в которых пробное слабомагнитное тело, окруженное исследуемым газом, подвешивалось на тончайших нитях и за поворотом которого нужно наблюдать, этот метод значительно более прост в обращении и поэтому может быть легко использован для массовых физико-химических исследований.

Для проверки метода была измерена восприимчивость CO_2. В табл. 5 даны значения для молекулярной восприимчивости CO_2, колеблющейся от $-18{,}6 \cdot 10^{-6}$ до $-21{,}0 \cdot 10^{-6}$. При этом было получено среднее значение, равное $-20{,}24 \cdot 10^{-6}$. Эта величина хорошо согласуется с наиболее надежными экспериментальными результатами. Чувствительность метода при атмосферном давлении газа в приборе позволяет сравнительно легко определять χ с точностью до $5 \cdot 10^{-9}$. Описанный метод значительно расширил возможности измерений самых разнообразных газов и паров, так как благодаря ему стало возможным производить измерения при высоких температурах, а также паров химически активных веществ. Остановимся несколько подробнее на ряде измерений, проведенных при помощи этого метода.

А. Определение характера связи в молекуле окиси углерода из величины магнитной восприимчивости [33]

О характере химической связи можно судить по величине диамагнитной восприимчивости данного химического соединения. Как известно из главы II, диамагнитная восприимчивость зависит от эффективных размеров атома. Выше указывалось, что эффективные

размеры атомов заметно изменяются от наличия связи: следовательно, оно должно в какой-то степени отразиться и на величине диамагнитной восприимчивости. Впервые эта зависимость была замечена Паскалем[34] и в продолжение ряда лет (1908—1913) подробнейшим образом изучалась на основе измерений огромного числа различных органических соединений. Путем обобщения огромного экспериментального материала Паскаль обнаружил, что диамагнитная восприимчивость большинства органических соединений и солей одновалентных металлов получается из сложения составляющих данное химическое соединение элементов с прибавлением некоторой постоянной λ, зависящей от характера имеющихся в данном соединении химических связей

$$\chi_M = \Sigma\chi_A + \lambda, \quad (63)$$

где χ_M — молекулярная, а χ_A — атомные восприимчивости входящих в это соединение элементов.

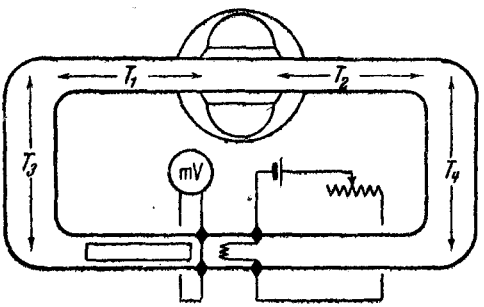

Рис. 8.

Целью этого исследования было измерение восприимчивости CO и сравнение найденного значения со значениями, найденными Паскалем; это даст возможность определить λ, а тем самым, и характер химической связи в данной молекуле.

Прибор для измерения магнитной восприимчивости состоял из стеклянных трубок, образующих замкнутый прямоугольник (рис. 8). Ширина вертикальных трубок прибора — 20 *мм*, горизонтальных, за исключением участка трубки, находящегося внутри магнитного поля, — 12 *мм*. Участок трубки, находящийся в междуполюсном пространстве, имел эллиптическое сечение с осями 15 и 5 *мм*. Последнее сделано с целью уменьшения расстояния между полюсами электромагнита и, тем самым, получения более высокого напряжения магнитного поля, не увеличивая одновременно сопротивления газовому потоку внутри прибора. Участки трубок, находящиеся при температурах T_1, T_2, T_3 и T_4, охватывались медными обкладками (толщина 2 *мм*), плотно прилегающими к стеклу. К этим медным обкладкам были приварены термопары медь — константан.

В эллиптической части прибора находились две молибденовые трубки, которые гарантировали создание равномерной температуры вдоль отдельных температурных участков внутри магнитного поля. Температуры T_1, T_2, T_3 и T_4 создавались наружными печами, изолированными от металлических обкладок слоем листового асбеста толщиной в 3—5 *мм*. Специальной проверкой было установлено, что при достаточном времени выдержки (от 1 до 2 час.) температура газа внутри прибора вполне соответствует температуре

восприимчивости водорода и азота, определенной Вильсом и Гектором[20]: $\chi_{H_2} = -3{,}94$ и $\chi_{N_2} = -11{,}8$ (как здесь, так и в дальнейшем все значения восприимчивости должны быть умножены на 10^{-6}). Биттером[28] же в последующей работе измерялась восприимчивость взятых им ранее эталонов и найдены для них следующие сильно отличные значения: $\chi_{N_2} = -14{,}8$ и $\chi_{H_2} = -5{,}8$ (при комнатной температуре). Одновременно с этим он нашел (как указывалось ранее) резкое изменение диамагнитной восприимчивости при понижении температуры: $\chi_{H_2} = -3{,}3$ и $\chi_{N_2} = -14{,}2$ при 88° К. Как абсолютные значения магнитной восприимчивости нормальных газов, полученные Биттером, так и найденная им температурная аномалия для этих диамагнитных газов опровергаются последующими исследователями, производившими свои наблюдения наиболее безупречными методами[15].

По измерениям Биттера[37] молекулярная восприимчивость метана и этилена следующая: $\chi_{CH_4} = -12{,}2$ и $\chi_{C_2H_4} = -12{,}0$. Молекулярная восприимчивость этих же веществ в жидком состоянии[38] значительно большая: $\chi_{CH_4} = -40{,}1$ и $\chi_{C_2H_4} = -44{,}8$. Так как техника измерений магнитной восприимчивости в жидком состоянии весьма надежна, то вряд ли приходится сомневаться в достоверности этих опытных данных. С другой стороны, нет никаких оснований полагать, чтобы сама магнитная восприимчивость так сильно изменялась при переходе вещества из жидкого в парообразное состояние. Также вызывает сомнение и тот факт, что по измерениям Биттера молекулярная восприимчивость сильно отличных друг от друга органических соединений, как метан, этилен и ацетилен, примерно одна и та же: $\chi_{CH_4} = -12{,}2$; $\chi_{C_2H_2} = -12{,}5$ и $\chi_{C_2H_4} = -12{,}0$. Повидимому, при проведении всех своих измерений Биттер не добился исключения влияния адсорбированного газа, находящегося внутри прибора, искажающего как абсолютное значение величины магнитной восприимчивости, так и с особой резкостью сказывающегося при изменениях температуры и дающего то явление, которое было принято Биттером как изменение диамагнитной восприимчивости газа с температурой. Все это вместе взятое ставит под сомнение количественные результаты, полученные измерениями Биттера над магнитной восприимчивостью парообразных органических соединений.

Значительно бо́льшее значение для познания магнитных свойств паров органических соединений имеет исследование Вайдиянатхана[29]. Вайдиянатхан поставил перед собою задачу — проследить, изменяется ли магнитная восприимчивость органических соединений при переходе их из жидкого состояния в пар. Результаты его измерений показали, что почти все измеренные им вещества (11 из 12) имели в парообразном состоянии восприимчивость, несколько бо́льшую ($\sim 10\%$), чем в жидкости, за исключением сероуглерода и бензола. Для этих двух последних веществ эта разница особенно велика: молекулярная восприимчивость для жидкого состояния $\chi_{C_6H_6} = -57$ и $\chi_{CS_2} = -45$, а для газообразного $\chi_{C_6H_6} = -83$ и $\chi_{CS_2} = -75$.

наружных обкладок во всех участках вдали от концов обкладок. Заметные отклонения внутренней температуры от наружной обнаруживаются вблизи концов обкладок на расстояниях, сравнимых с поперечными размерами прибора в этом месте. Ввиду этого обкладки вертикальных участков прибора с температурами T_3 и T_4 были удлинены настолько, что ими охватывались также ближайшие горизонтальные участки прибора на расстоянии 40 *мм*.

Микроманометр, помещенный в центре нижней трубки (рис. 8), имел следующее устройство. Между концом массивной металлической втулки и проволочной вольфрамовой спиралью, нагреваемой током от вспомогательной батареи, создавался большой градиент температуры (около 400° на 1 *см*). В точке максимума этого градиента помещалась термопара медь — константан ($\varnothing = 0{,}05$ *мм*), измерявшая температуру в этой точке. От тока, пропускаемого в нагревательную спираль микроманометра, требовалось очень большое постоянство; при силе тока от 0,2 до 0,5 А его колебания не превышали 0,001 А.

Эти измерения дали для молекулярной восприимчивости газообразного CO величину $-118 \cdot 10^{-7}$. Сравним ее с величиной восприимчивости, рассчитанной по Паскалю.

По Паскалю атом C входит в состав молекулы с восприимчивостью $-60{,}0 \cdot 10^{-7}$; атом O соответственно имеет $-46{,}0 \cdot 10^{-7}$. Двойная связь всегда значительно понижает диамагнетизм. Тройная связь понижает диамагнетизм в гораздо меньшей степени, чем двойная. Четверная связь оставляет диамагнетизм молекулы почти без изменения или даже слегка увеличивает его. Так например, связь (C = N —) понижает диамагнетизм молекулы на величину $\lambda = +81{,}5 \cdot 10^{-7}$, а связь (C ≡ N —) — лишь на $\lambda = +8{,}0 \cdot 10^{-7}$. Двойная связь C = O понижает по Паскалю диамагнетизм на $\lambda = 63{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Отсюда при наличии двойной связи мы должны были бы иметь для молекулы CO величину $\chi_M = -(60{,}0 + 46{,}0 - 63{,}5) \cdot 10^{-7} = -42{,}5 \cdot 10^{-7}$ вместо измеренных $-118 \cdot 10^{-7}$. Согласие с опытом требует введения в расчет $\lambda = -12 \cdot 10^{-7}$. Таким образом магнитные свойства CO безусловно отвергают наличие двойной связи и так же, как результаты измерений эффективных радиусов атомов в молекуле CO и энергии диссоциации молекулы CO, говорят в пользу наличия тройной связи.

В. Магнитная восприимчивость паров органических соединений [35]

Измерения магнитной восприимчивости органических веществ в парах были проведены всего лишь дважды двумя исследователями: Вайдиянатханом [29] и Биттером [36].

Биттер измерил магнитную восприимчивость целого ряда органических веществ, пользуясь как эталоном величиной молекулярной

Последний результат совершенно непонятен, ибо для значительного изменения магнитной восприимчивости необходимо, чтобы произошли какие-то весьма существенные изменения в размерах самой молекулы при переходе из одного агрегатного состояния в другое. Но как раз для случая этих двух молекул (CS_2 и C_6H_6) можно меньше всего ожидать такого рода изменений. Например, изменение магнитной восприимчивости может произойти, если молекулы жидкости находятся в ассоциированном состоянии (в виде комплексов молекул) и при переходе в пар происходит распад этих комплексов молекул. Магнитная восприимчивость при этом процессе должна увеличиться.

Убедительным примером такого изменения магнитной восприимчивости вследствие распада комплексов молекул может служить вода. Изучение раман-спектра воды[37] показало, что при повышении температуры она из состояния $(H_2O)_3$, $(H_2O)_2$ и H_2O постепенно все больше переходит в состояние H_2O за счет разрушения комплексов $(H_2O)_3$ и $(H_2O)_2$. Рядом исследований показано, что в парах существует только H_2O. Наряду с этим удельная восприимчивость воды, равная у льда $\chi = -0{,}699$[38], доходит при комнатной температуре до $\chi = -0{,}72$[39]. Если сопоставить изменение состояния воды при повышении температуры, полученное при помощи раман-спектра, с соответствующим этим же температурам изменением магнитной восприимчивости, то для отдельных состояний воды получаются следующие значения восприимчивости: $\chi_{H_2O} = -0{,}77_5$; $\chi_{(H_2O)_2} = -0{,}72_2$ и $\chi_{(H_2O)_3} = -0{,}70$[40]. Но, как известно, вода обладает значительным дипольным моментом ($\mu_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$[3,41]) и поэтому образует в жидком состоянии комплексы молекул. Что же касается молекул бензола и сероуглерода, то эти молекулы не имеют дипольного момента[42], и поэтому трудно также ожидать заметной их ассоциации в жидком состоянии.

Вайдиянатхан[29] в своей работе указывает, что изменение магнитной восприимчивости в зависимости от агрегатного состояния вещества имеет место также у ряда чистых элементов при их переходе из твердого в жидкое состояние, как это показали Хонда[43] и Оуэн[44]. Но измерения, на которые ссылается Вайдиянатхан, не могут претендовать на большую прецизионность, поскольку они произведены 25 лет назад над препаратами недостаточной чистоты, и поэтому простая очистка исследуемого вещес ва в точке плавления от поглощенных газов может вполне вызвать заметное изменение восприимчивости. Кроме этого факта, возможно и действительное изменение восприимчивости в точке плавления, например, когда валентные электроны атома теряют возможность охватывать одновременно несколько атомов (разрушение аномального диамагнетизма висмута).

Все перечисленные возможности для изменения восприимчивости при переходе из одного агрегатного состояния в другое не могут иметь места в случае перехода органических соединений из жидкости в пар. Пользуясь новым методом для измерения магнитной восприимчивости газов и паров, Я. Шур определил заново

величину восприимчивости парообразных бензола и сероуглерода[35].

Для этого исследования был изготовлен прибор из молибденового стекла (рис. 9). В качестве индикатора температуры служил болометр, состоящий из тонкой вольфрамовой проволоки (толщина 0,023 *мм*). Градиент температуры создавался вольфрамовой печью, находящейся внутри прибора на расстоянии 10 *мм* от болометра. Все температуры (T_1, T_2, T_3 и T_4) измерялись при помощи термопар Cu — const, приваренных к наружным медным обкладкам (толщина 0,5 *мм*), охватывающим соответствующие участки прибора. Часть прибора, помещенная внутри магнитного поля, имела эллиптическое сечение (большая полуось 6 *мм*, малая 3 *мм*).

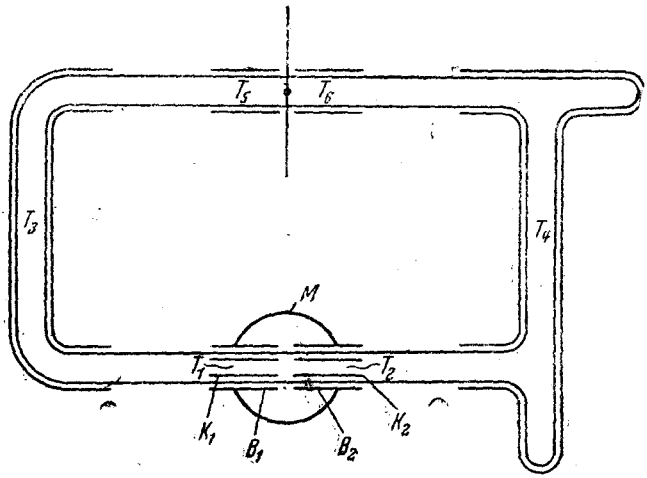

Рис. 9.

Внутри этой части трубки находились две эллиптической формы трубки (K_1 и K_2) из танталовой жести, которые гарантировали создание равномерной температуры вдоль отдельных участков прибора B_1 и B_2.

Бензол. Для исследования был взят химически чистый бензол. Перед заполнением прибора C_6H_6 многократно перегонялся в вакууме при помощи очистительной установки L (рис. 10). Очистка производилась в таком порядке: прибор A, так же как и припаянная к нему очистительная установка L, предварительно обезгаживался при температуре 500° С в продолжение нескольких часов до достижения вакуума $\sim 10^{-6}$ *мм*. Затем через отверстие a в отросток b наливался бензол, и отверстие быстро запаивалось. С помощью жидкого воздуха бензол замораживался, и вся очистительная установка L вместе с прибором A откачивалась до вакуума $\sim 10^{-6}$ *мм*. После этого, не прекращая откачки, погружают ловушку c в жид-

кий воздух, давая одновременно испариться бензолу из отростка *b*. При этом поглощенные бензолом газы, как кислород, азот и водород, будут полностью откачаны. После закрытия крана бензол опять перегоняется в отросток *a*, и процесс очистки возобновляется. В конце пятикратной перегонки, проведенной в описанном выше порядке, бензол был собран при помощи замораживания в отросток прибора *e*, и затем после продолжительной откачки прибор *A* отпаивался в суженном месте трубки *f*.

Проведенная таким образом очистка гарантирует полное отсутствие кислорода, который является наиболее опасной примесью при измерении восприимчивости диамагнитных газов, и содержание других примесей, как H_2O и CO_2, доводит до ничтожных количеств.

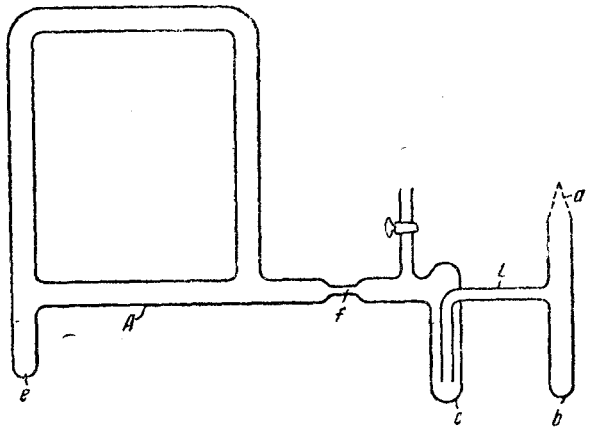

Рис. 10.

Сероуглерод. Сероуглерод был взят также химически чистый и затем очищался при помощи чистой ртути от следов серы. Дальнейшая очистка CS_2 производилась подобно бензолу. При высоких температурах порядка 800° С наступает заметная диссоциация CS_2 ($\sim 8\%$)[45]. В целях гарантии полной химической устойчивости молекул сероуглерода при проведении измерений наивысшая температура в приборе не превышала 100° С.

Измерения дали для удельной восприимчивости сероуглерода следующее значение:

$$\chi = -0{,}53 \cdot 10^{-6}$$

и для удельной восприимчивости бензола

$$\chi = -0{,}75 \cdot 10^{-6}.$$

Измерение магнитной восприимчивости бензола и сероуглерода в жидком состоянии было проведено многократно, и результаты

исследований различных авторов весьма мало отличаются друг от друга. Поэтому мы считаем, что данные вполне достоверны, и нет необходимости в их проверке. Удельная восприимчивость жидкого бензола и сероуглерода соответственно равна

$$\chi_{C_6H_6} = -0{,}71 - 0{,}73^{46} \text{ и } \chi_{CS_2} = -0{,}56 - 0{,}59^{47}.$$

Если сравнить эти значения с теми данными, которые найдены нами в парообразном состоянии, то мы видим, что в пределах ошибок эксперимента величина магнитной восприимчивости остается неизменной.

Как указывалось в начале, для данных двух веществ трудно было ожидать иного результата.

Таким образом мы сейчас можем с полным правом сделать тот вывод, что в случае всех органических веществ, исследованных до настоящего времени, магнитная восприимчивость в парообразном состоянии остается примерно такой же величины, как и в жидком.

С. Магнитная восприимчивость паров брома[48]

Данное исследование преследовало своей целью решение двух задач: 1) изготовить прибор, пригодный для измерения восприимчивости химически активных паров, и, тем самым, расширить круг применимости нового метода определения восприимчивости; 2) сравнить значение восприимчивости парообразного брома как с приближенными теоретическими расчетами, так и с экспериментальным значением восприимчивости жидкого брома.

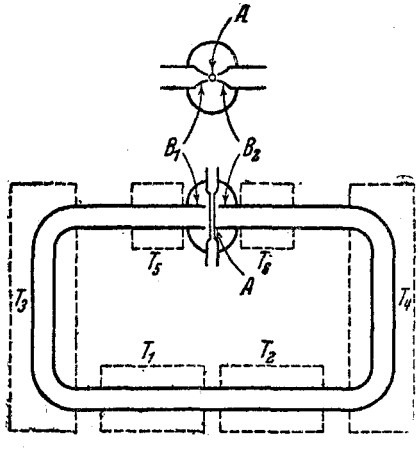

Рис. 11.

Прибор состоит из замкнутого прямоугольника, изготовленного из тугоплавкого стекла (рис. 11). Пунктирными линиями обозначены термостаты, обеспечивающие с необходимой точностью постоянство температур в отдельных участках трубки. Через центр верхней части трубки проходит впаянный в стенки трубки капилляр A, в котором помещается термопара (медь — константан, диаметром 0,04 *мм*). Показания этой термопары могут служить для сравнения скоростей движения газа внутри прибора, вызванных действием на газ либо магнитного, либо гравитационного поля. Для концентрации газового потока и усиления градиента температуры около капилляра A, внутри трубки впаяны сопла B_1 и B_2,

концы которых весьма близко подходят к капилляру *A*. Участок трубки, находящийся в магнитном поле, имеет элиптическое сечение с осями 15 и 6 *мм*. Весь прибор помещался в термостат для создания необходимого давления пара внутри трубки.

Таким образом в этом приборе не имеется ни одной подвижной и механической детали, что обеспечивает возможность сохранения измеряемого вещества в совершенно чистом виде. И поэтому, несмотря на несколько уменьшенную чувствительность этого прибора по сравнению с описанным ранее, в котором термопара непосредственно соприкасалась с заключенным в приборе газом, имеется полная возможность измерить с достаточной точностью магнитные восприимчивости таких веществ, которые до сих пор не могли быть изучены.

Бром, полученный от фирмы Кальбаум, был многократно перегнан при вакууме 10^{-5} *мм* Hg (температура испарения брома — комнатная, конденсации — жидкого воздуха), и затем бром собирался в прибор, который потом отпаивался. Прибор до его заполнения обезгаживался в течение нескольких часов при температуре около 400° также при высоком вакууме. Все эти предосторожности и отсутствие в приборе всякого рода металлических деталей, впаев и шлифов дают основание полагать, что в измеряемых парах брома отсутствовали сколько-нибудь значительные примеси других веществ (H_2O и другие легко конденсирующиеся вещества); совершенно отсутствовали газы, имеющие при температуре жидкого воздуха еще заметную упругость (O_2 и другие). Наинизшая температура во всем приборе равнялась 60° С. Это делалось с целью получения давления паров брома не ниже атмосферного (температура кипения брома 59°)

Точность измерений зависела, прежде всего, от точности определения температуры газа T_1, T_2, T_3, T_4 в соответствующих участках прибора, поэтому измерениям температуры было уделено особое внимание. Непосредственно измерялась с точностью до 0,02 °С температура металлической обкладки, плотно прилегающей к стеклу прибора и изолированной от нагревающих печей термостатов слоем асбеста толщиной 3—5 *мм*. Участок равномерного магнитного поля в стыке температур T_1 и T_2 имел длину в 50 *мм* при расстоянии между концами обкладок в 10 *мм*; ошибка, происходящая от приписывания газу на границах равномерного магнитного поля температур T_1 и T_2, остается здесь ниже 5%.

Изолирование термопары микроманометра от газового потока стеклянным капилляром создает в ней также некоторую температурную инерцию: она не сразу показывает ту температуру, которая возникает в газе, окружающем капилляр, вследствие смещения градиента температуры при включении магнитного поля или изменения температур T_3 и T_4. Соответствующей проверкой было найдено, что в случае описываемого прибора необходимо 7 мин. для окончательной стабилизации показаний термопары микроманометра после каждого изменения режима прибора (при неизмененных T_5 и T_6).

Как указывалось в главе II, строгих теоретических расчетов диамагнитной восприимчивости молекул, кроме H_2, до настоящего времени не произведено; приближенный метод расчетов восприимчивости молекул предложил Энгюс[11]. По Энгюсу восприимчивость брома равна сумме восприимчивостей $\overset{+}{Br}$ и $\overset{-}{Br}$. В табл. 6 приведены значения молекулярной восприимчивости, вычисленные по этому способу из значений ионной восприимчивости, рассчитанной приближенными методами Паулинга, Слейтера и Энгюса, и сопоставлены с экспериментальной величиной восприимчивости паров брома.

ТАБЛИЦА 6

	Паулинг	Слейтер	Энгюс	Измерения
$-\chi_M \cdot 10^6$	89,81	67,56	62,24	74

Как видно из табл. 6, приближенные расчеты довольно хорошо совпадают с экспериментальной величиной восприимчивости паров брома.

Измерения для брома в жидком и твердом состоянии были проведены Оуэном[44], который получил для удельной восприимчивости $\chi = -0{,}40 \cdot 10^{-6}$. Это показывает, что удельная восприимчивость брома остается неизменной в пределах ошибок эксперимента при переходе из жидкого в газообразное состояние.

D. Магнитная восприимчивость паров ртути

Как указывалось в главе I, диамагнетизм металлического атома может быть определен только в парах металла. Величина восприимчивости металлического атома может быть вычислена несколькими приближенными методами расчета восприимчивости (глава II). Сравнение экспериментальной величины с теоретической может указать, насколько точны теоретические методы расчета диамагнитной восприимчивости. Сравнивая восприимчивость металлического пара с восприимчивостью его иона, можно оценить долю восприимчивости, обусловленную валентными электронами атома. В качестве объекта исследования была взята ртуть как диамагнитный металл с наиболее низкой температурой кипения (360° С при атмосферном давлении).

Прибор для измерения восприимчивости ртути был изготовлен из тугоплавкого стекла (температура размягчения $\sim$850° С) и имел примерно такую же форму и размеры, как описанный прибор для измерения восприимчивости паров органических соединений. Его отличие от предыдущих приборов заключается в особой конструкции микроманометра и термостата. На рис. 12 схематически представлено устройство микроманометра, находящегося в центре

верхней горизонтальной трубки прибора (рис. 9). Буквой *A* (рис. 12) обозначена стеклянная трубка, на краях которой приварены стеклянные держатели, имеющие форму грибков. Болометром служила тонкая вольфрамовая проволока (∅ = 0,023 *мм*), имеющая зигзагообразную форму, как это видно из верхнего чертежа рис. 12. Внутри стеклянной трубки *A* находилась толстостенная танталовая трубка *C*, служащая для создания фиксированной „холодной части" микроманометра. Нагревательная печь микроманометра была изготовлена из тонкой вольфрамовой спирали, укрепленной на таких же крючках, как и болометр (трубка *B*, рис. 12). Края трубок *A* и *B* находились на расстоянии 8 *мм* друг от друга.

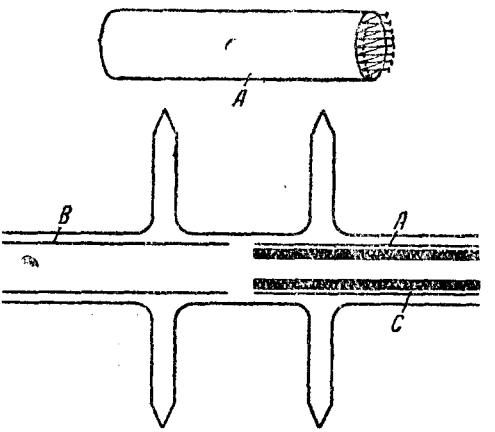

Рис. 12.

После заполнения прибора ртутью и отпайки от очистительной установки весь прибор обматывался равномерной нагревательной обмоткой (нихром ∅ = 0,3 *мм*). Эта печь давала возможность поддерживать наинизшую температуру в приборе около 360° С. Весь прибор теплоизолировался слоем асбеста в 5 *см*. Нагрев наружной печи контролировался восемью термопарами. Все термопары в данном приборе были изготовлены из Pt — (Pt — Rh) ∅ = 0,1 *мм* и градуировались при помощи эталонной термопары. Во всех остальных деталях прибор ничем не отличался от описанных ранее.

Для исследования была взята ртуть, очищенная от металлических примесей азотной кислотой и от всяких других загрязнений — перегонкой в вакууме. Прибор вместе с очистительной установкой, аналогичной рис. 10 (вместо ловушки *C* имелся просто запаянный отросток трубки), обезгаживались в продолжение 12 час. при температуре в 700° С. Затем в отросток *b* наливалась ртуть, и трубка *a* быстро запаивалась. При высоком вакууме ($\sim 10^{-6}$ *мм* Hg) происходила многократная перегонка ртути (температура испарения ртути около 100° С). Наконец, ртуть перегонялась в прибор, который затем отпаивался.

Химический анализ показал, что металлы вольфрам и тантал не амальгамируются, находясь в течение многих дней в парах кипящей ртути. Поэтому все металлические детали, находящиеся внутри прибора, были изготовлены только из вольфрама и тантала. Измерения дали для удельной восприимчивости ртути.

$$\chi = -(0{,}39 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-6}.$$

В твердом и жидком состоянии восприимчивость ртути была промерена Оуэном[44], Окслеем[50] и Фогтом[51]. Как видно из табл. 7, результаты измерений довольно близки между собой и поэтому могут быть приняты как достаточно достоверные.

ТАБЛИЦА 7

Удельная восприимчивость ртути ($\chi \cdot 10^6$)

Оуэн	Окслей	Фогт		
—0,15	—0,155	—	Твердая (поликристалл)	
—	—	—0,122	‖ главной оси	Твердая (монокристалл, гексагональная решетка)
—	—	—0,115	⊥ главной оси	
—0,18	—0,185	—	Жидкая	

Сравнивая данные табл. 7 с результатами измерений паров ртути, мы видим, насколько резко парамагнетизм электронов проводимости снижает в твердом или жидком состоянии ртути ее результирующую диамагнитную восприимчивость.

ТАБЛИЦА 8

Атомная восприимчивость ртути ($\chi_{Hg} \cdot 10^6$)

Слейтер	Энгюс	Зоммерфельд	Гомбас	Эксперимент
—84,6	—84,2	—133,3	—40,4	—78,2

В табл. 8 представлены теоретические расчеты восприимчивости, произведенные несколькими методами. И в данном случае приближенный расчет восприимчивости методом Слейтера дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом.

ТАБЛИЦА 9

Паулинг	Слейтер	Энгюс	Эксперимент[17]
—55	—47,8	—47,5	—40,4

В табл. 9 сравнена теоретическая и экспериментальная восприимчивость иона ртути.

Полученное Я. С. Шуром[49] значение восприимчивости атома ртути почти вдвое больше, чем экспериментальное значение восприимчивости ее иона. Это показывает, что два валентных электрона ртути обусловливают почти половину всей восприимчивости атома ртути.

Этот результат весьма существенен, поскольку впервые удалось экспериментально определить величину диамагнитной восприимчивости валентных электронов атома.

IV. Заключение

Настоящий обзор показывает, что наши познания в области диамагнитной восприимчивости газов и паров еще далеко не достаточны. Тем не менее даже те немногочисленные результаты, которые получены, представляют значительный научный интерес. В связи с разработкой нового метода измерения восприимчивости газов и паров[32], благодаря которому стало доступным исследование значительного числа веществ, ранее не могущих быть изученными (пары металлов, химически активные вещества), можно надеяться, что в ближайшие годы наши знания в этой области будут значительно приумножены.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pauli, Z. Physik, **41**, 81, 1927.
2. P. Langevin, J. Phys. et Radium, **4**, 678, 1905.
3. W. Pauli, Z. Physik, **2**, 201, 1920.
4. J. Larmor, Phil. Mag., **44**, 509, 1897.
5. F. Bloch, Molekulartheorie des Magnetismus, Handb. d. Radiologie, 1.
6. L. Pauling, Proc. Roy. Soc., **114**, 181, 1927.
7. E. Stoner, Proc. Leeds. Phil. Soc., **1**, 484, 1929.
8. D. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc., **24**, 89, 1928.
9. J. Slater, Phys. Rev., **36**, 57, 1930.
10. G. Brindley, Phil. Mag., **11**, 786, 1931.
11. R. Angus, Proc. Roy. Soc., **136**, 569, 1932.
12. Plato, Ann. d. Phys., **21**, 745, 1935.
13. A. Sommerfeld, Z. Physik, **78**, 283, 1932.
14. P. Gombas, Z. Physik, **87**, 57, 1933.
15. G. Havens, Phys. Rev., **43**, 992, 1933.
16. K. Mann, Z. Physik, **98**. 548, 1936.
17. K. Kido, Sci. Rep. Tôhoku Univ., **22**, 834, 1933.
18. А. Ефимов, К вопросу о магнетизме газов, 1888 г.
19. T. Sone, Phil. Mag., **39**, 305, 1920.
20. Wills a. Hector, Phys. Rev., **23**, 209, 1924.
21. L. Hector, Phys. Rev., **24**, 418, 1924.
22. A. Glaser, Ann. d. Phys., **75**, 459, 1924; **5**, 380, 1928; **1**, 814, 1929; **2**, 233, 1929; **3**, 1119, 1929; **4**, 82, 1930.
23. E. Lehrer, Ann. d. Phys., **81**, 229, 1926.
24. H. Buchner, And. d. Phys., **1**, 40, 1929; **7**, 716, 1930.
25. G. Hammar, Proc. Nat. Acad. Sci., **12**, 594, 1926.
26. V. Vaidyanathan, Phil. Mag., **5**, 530, 1928.

27. F. Bitter, Phys. Rev., 35, 1572, 1930.
28. F. Bitter, Phys. Rev., 36, 1648, 1930.
29. V. Vaidyanathan, Phys. Rev., 30, 512, 1927.
30. L. Heis, Physik. Z., 25, 326, 1924.
31. W. Gerlach, Z. Physik, 85, 545, 1933.
32. R. Jaanus a. J. Shur, C. R. USSR, 2, 465, 1934.
33. R. Jaanus a. J. Shur, Sow. Phys., 7, 19, 1935.
34. P. Pascal, Ann. d. chim. et phys. C. R., 1908—1913.
35. J. Shur, Sow. Phys., 11, 194, 1937.
36. F. Bitter, Phys. Rev., 33, 389, 1929.
37. R. Rao, Proc. Roy. Soc., A 145, 506, 1934.
38. T. Jchiwara, Sci. Rep. Tôkoku Univ., 3, 303, 1914.
39. H. Auer, Ann. d. Phys., 18, 583; 1933.
40. L. Sibaiya, Current Science, 3, 421, 1935.
41. Williams, Physik. Z., 29, 683, 1928.
42. Williams, Physik. Z., 29, 174, 1928.
43. K. Honda, Ann. d. Phys., 32, 1029, 1910.
44. M. Owen, Ann. d. Phys., 37, 696, 1912.
45. Kofer, Z. anorg. chem., 66, 88, 1910.
46. Berkman u. Zocher. Z. Physik. Chem., 124, 318, 1926; Meslin Ann. chem. Phys., 7, 145, 1906.
47. Varadachari, J. Annamalai Univ., 4, 73, 1935; Meslin, Ann Chem. Phys., 7, 145, 1906.
48. J. Shur a. R. Jaanus, Sow. Phys., 7, 501, 1935.
49. J. Shur, Nature, 139, 804, 1937.
50. A. Oxley, Phil. Trans. Roy. Soc., 214, 109, 1914.
51. E. Vogt, Ann. d. Phys., 21, 791, 1935.