

53
582

МАКС БОРН

Депозитарий

ПРОВЕРЕНО
1930 г.

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА

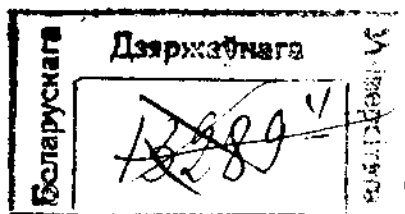
ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО

Проз. 1935

Г. А. КОТЛЯРА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Л. Э. ГУРЕВИЧА

1392395



БІБЛІАТЭКА



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ПРОВЕРЕНО
1935 г.

ОНТИ . ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД 1935 МОСКВА

Sir Douglas looked away to the group beyond; he spoke, with a smile, to Alice: —

"Eusebia has got her pearls in the palm of that avaricious little hand, and we are rid of the pedlar. He has made a good bargain, I am certain; look with what an air he saunters off. More like King Jamie's 'gaberlunzie man' than a common beggar."

For one instant Alice's eyes were fixed on Sir Douglas with that closed glitter of scrutiny which made them so like a cat's. As she lifted them, she met Gertrude's glance, and shrank from it. At that moment the pedlar dropped one of the cases he had been showing, and was proceeding apparently unconscious of the loss, when Alice and Gertrude simultaneously moved forward to restore it to him. Alice was nearest. She hastily picked up the case, and handed it to the man. As she did so, Gertrude heard her distinctly utter the

MAX BORN

M O D E R N E P H Y S I K

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1933

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

Книга М. Борна представляет собой доступное изложение современной атомной физики. Материал, затронутый в ней, колоссален. Кинетическая теория газов, основы физической статистики, катодные лучи, радиоактивность, квантовая теория атома и излучения, строение молекулы и даже основные понятия квантовой химии—все это изложено в ней с единой точки зрения, в простой и понятной форме. Предлагаемая книга, являясь почти единственной книгой такого рода, и, во всяком случае, единственной популярной книгой, несомненно будет полезна и для студентов вузов и для самообразования.

Для полноты в русском издании добавлена статья об атомном ядре, содержащая факты, ставшие известными в последнее время.

Л. Э. Гуревич.

I. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ.

1. Атомная теория в химии.

В виду большого объема материала, который нам предстоит рассмотреть в настоящих лекциях, мы откажемся от общего введения и прямо перейдем к сути дела.

Понятия энергии и материи в современной физике самым тесным образом связаны с учением об атоме. Мы должны поэтому сначала вспомнить происхождение атомистических представлений. Как известно, они впервые появляются в химии и почти сами собой напрашиваются при истолковании тех простых закономерностей, которые обнаруживаются при попытках весового определения количества превращенных во время реакции веществ. Сначала мы устанавливаем, что общий вес веществ при химической реакции не изменяется. Затем, оказывается, что вещества вступают в соединения только в определенных простых весовых отношениях, и, следовательно, определенное весовое количество вещества может вступить в реакцию только с определенными весовыми количествами другого вещества, причем отношение этих весовых количеств не зависит от внешних условий, например от пропорции в которой смешаны между собой эти два вещества. Эти закономерности находят свое выражение на языке химика в законе постоянных и кратных отношений (Прюит, Дальтон). Так, например,

1 вес. часть водорода, соединяясь с 8 вес. частями кислорода, образует 9 вес. частей воды.
1 вес. часть водорода, соединяясь с 35,5 вес. част. хлора, образует 36,5 вес. частей хлористого водорода

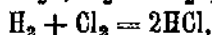
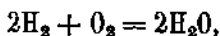
Пример закона кратных отношений мы найдем в соединениях азота с кислородом: 7 весовых частей азота, соединяясь с

1 × 4	вес.	частями	кислорода,	образуют	11	вес.	частей	закиси азота
2 × 4	"	"	"	"	15	"	"	окси азота
3 × 4	"	"	"	"	19	"	"	ангидрида азотистой кислоты
4 × 4	"	"	"	"	23	"	"	двуокиси азота
5 × 4	"	"	"	"	27	"	"	ангидрида азотной кислоты.

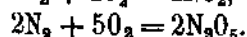
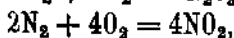
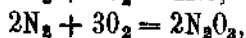
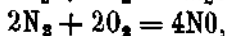
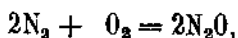
Но в случае газов существуют простые закономерности не только для весовых количеств реагирующих веществ, но и для их объемов (Авогадро). Так

2 объема Н с одним объемом О образуют 2 объема воды
1 объем Н с одним объемом Cl образуют 2 объема хлористого водорода.

Именно эти отношения объемов и находят свое выражение в химических формулах. Так, наши примеры можно однозначно (с точностью до простых множителей) выразить следующими формулами:



или в других случаях:



Теоретически это обстоятельство объясняется, по Авогадро, следующим образом: каждый газ состоит из большого числа частиц — атомов или молекул, причем при одинаковых давлении и температуре в одинаковом объеме всех газов содержится одно и то же число молекул.

Покажем значение этого закона для закономерностей химических реакций на приведенных выше примерах. Тот факт, что два объема водорода, вступая в соединение с одним объемом кислорода, образуют два объема воды, эквивалентен, по Авогадро, с положением, что две молекулы водорода соединяются с одной молекулой кислорода в две молекулы воды. И, соответственно, соединение одной весовой части водорода с восемью весовыми частями кислорода в 9 весовых частей воды означает, что одна молекула кислорода должна быть в восемь раз тяжелее, а две молекулы воды в девять раз тяжелее, чем две молекулы водорода.

Таким образом мы приходим к понятию молекулярного и атомного веса. Это есть вес одной молекулы или одного атома соответствующего вещества. Но этот вес выражают не в граммах, а относят его к нормальному газу, атомный вес которого принимают равным 1. При этом условились относить его не к $\text{H} = 1$, а к $\text{O} = 16$; к этому мы еще вернемся ниже (см. лекцию XII). В дальнейшем мы обозначаем измеренный таким образом молекулярный вес буквой μ .

То количество вещества, вес которого равен μ г, называют моль, употребляя этот термин в более широком смысле, чем в химии. Следовательно, 1 моль атомов водорода весит 1 г, 1 моль молекул водорода весит 2 г и т. д. Из этого определения моля вытекает, что в количестве «1 моль» содержится всегда равное число молекул. Это число молекул в моле играет в кинетической теории газов большую роль; мы обозначаем его буквой L и называем по имени ученого, впервые определившего его, числом Лошмидта. Оно равно:

$$L = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

На основании закона Авогадро при равном давлении p и равной температуре T количество газа в 1 моль занимает всегда равный объем; при давлении в 760 мм ртутного столба и температуре 0°C этот объем равен 22,4 л.

Приведем здесь еще ряд обозначений, которыми мы будем пользоваться ниже. Если m есть масса молекулы в граммах, то $\mu = Lm$; в частности для атомного водорода (μ почти точно = 1) имеем $Lm_{\text{H}} = 1$. Далее, если n

означает число молекул в единице объема, N — число молекул в объеме V , а n — число молей в объеме V , то имеем следующее уравнение: $nL = nV = N$. Наконец, $\rho = nm$ означает плотность газа, а $v = \frac{1}{\rho}$ его удельный объем.

2. Основные допущения кинетической теории газов.

После этих предварительных замечаний, относящихся к химической атомистике, мы можем перейти к кинетической теории газов. При большом числе частиц газа в единице объема было бы, разумеется, совершенно безнадежным пытаться описать состояние газа указанием положения и скорости отдельных частиц. Как во всех явлениях, в которых участвует большее число объектов, мы должны и здесь прибегнуть к статистике. Но статистика, которой мы здесь должны заниматься, несколько иного рода, чем та, которую мы знаем из повседневной жизни. Там статистика заключается в том, что регистрируется большое число происшедших событий и из полученных таким путем чисел делают те или другие выводы. Так, например, статистика смертности дает ответ на вопрос, в какой мере более вероятна смерть человека в 60 лет, чем в 20 лет. Для этой цели в течение большого промежутка времени подсчитывают число смертных случаев у людей обоих этих возрастов и полученные таким образом числа считают пропорциональными искомым вероятностям.

Совсем иначе мы должны поступать, если хотим заниматься статистикой газов, так как сосчитать, например, число молекул, которые в определенный момент времени находятся в определенной единице объема, попросту невозможно. Мы должны, поэтому, идти косвенным путем, введя сначала некоторые допущения, представляющиеся достаточно правдоподобными, и на них построить теорию. Вопрос о том, правильны или неправильны эти допущения, как и во всякой естественно-научной теории, решает согласие окончательных выводов с данными опыта.

Пусть, например, мы задаемся вопросом о вероятности нахождения какой-либо молекулы газа в определенном месте ящика, в котором этот газ находится. Если на молекулы газа не действуют никакие внешние силы, то у нас не будет оснований утверждать, что какая-нибудь частица газа чаще окажется в одном месте ящика, чем в другом. Столь же мало оснований в этом случае утверждать, что частица эта охотнее будет двигаться в одном направлении, чем в другом. Мы вводим поэтому следующую гипотезу, которая носит название принципа молекулярного беспорядка: для газовых молекул, находящихся в замкнутом ящике, при отсутствии внешних сил все места ящика и все направления скорости равновероятны.

В кинетической теории газов мы будем оперировать только средними величинами — средними во времени, средними по объему, средними по всем направлениям и т. д., так как ведь отдельные величины совсем не поддаются наблюдению. Если n_a означает число молекул в единице объема с определенным свойством a , например с определенной скоростью или с определенной составляющей скорости по оси x , то под средней величиной $\bar{a}$ понимается выражение

$$\bar{a} = \frac{\sum n_a a}{\sum n_a} \quad \text{или} \quad n\bar{a} = \sum n_a a,$$

где $n = \sum n_x$ означает число молекул в 1 см^3 . Пусть, например, скорость каждой молекулы выражена вектором $\mathbf{v}$ с составляющими ξ, η, ζ , так что абсолютная величина ее $v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ и пусть мы хотим узнать среднюю величину $\bar{\xi}$ (для молекул со скоростью v). Тогда на основании принципа молекулярного беспорядка по отношению к направлениям движения число молекул газа с составляющей скорости $+\xi$ будет в среднем в точности такое же, как и с составляющей $-\xi$; поэтому средняя величина $\bar{\xi}$ должна быть равна нулю. Значение же $\bar{\xi^2}$, отличное от нуля, означало бы движение всего газа в одном направлении с этой средней скоростью.

В противоположность этому $\bar{\xi^2}$ отлично от нуля. Из соображений симметрии мы имеем

$$\bar{\xi^2} = \bar{\eta^2} = \bar{\zeta^2}.$$

Если взять среднюю величину по всем направлениям при одном и том же абсолютном значении v , то из соотношения $v^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ мы получим

$$v^2 = \bar{\xi^2} + \bar{\eta^2} + \bar{\zeta^2} = 3\bar{\xi^2} \text{ или } \bar{\xi^2} = \bar{\eta^2} = \bar{\zeta^2} = \frac{v^2}{3}.$$

3. Вычисление давления газа.

С помощью введенных нами понятий мы можем вычислить давление газа p как некоторую силу, действующую на единицу поверхности. Согласно кинетической теории газов, сила эта равна изменению импульса молекул, сталкивающихся в 1 секунду с единицей поверхности стенки. Если n_x означает число молекул в 1 см^3 , обладающих скоростью v , то в бесконечно малый отрезок времени dt на 1 см^2 стенки попадает $n_x \xi dt$ молекул со скоростью v ; при этом ось x предполагается перпендикулярной к стенке (рис. 1). Это—все те молекулы, которые в начале элемента времени dt находились внутри наклонного цилиндра с основанием, равным 1 см^2 площади стенки и с образующей vdt . Так как высота этого цилиндра равна ξdt , то и объем цилиндра тоже равен ξdt ; число молекул в нем поэтому равно, как уже сказано выше $n_x \xi dt$. Поэтому в единицу времени на рассматриваемую часть поверхности стенки попадает $n_x \xi$ молекул со скоростью v .

Рис. 1. Число ударов о стенку молекул со скоростью v за элемент времени dt ; оно равно числу молекул, находящихся в определенном момент в наклонном цилиндре с высотой ξdt и с основанием, равным элементу поверхности стенки.

Если представлять себе молекулы как бильiardные шары, то каждая молекула, попадая на стенку, испытывает перпендикулярное к стенке изменение импульса, равное $2m\xi$; составляющая импульса, параллельная к стенке, не изменяется (рис. 2).

Поэтому рассматриваемые молекулы оказывают на стенку p давление $2m\xi^2 n_x$. Сначала просуммируем эти давления по всем направлениям при заданной величине скорости v , т. е. по полусфере. Сумма эта в рассматриваемом случае равна половине по всей сфере, и, следовательно,

$$2m \sum \xi^2 n_x = 2m \frac{1}{2} \bar{\xi^2} n_x = \frac{m}{3} v^2 n_x;$$

n , есть здесь число молекул в 1 см^3 , обладающих скоростью v . Если теперь просуммировать еще по всем скоростям, то мы получим для полного давления выражение

$$p = \frac{m}{3} \sum n_i v^2 = \frac{mn}{3} \bar{v}^2.$$

Если V означает весь объем газа, а N — общее число молекул в газе, то, умножая это уравнение на V , мы получим, в силу соотношений $nV = \nu L = N$,

$$Vp = N \frac{m}{3} \bar{v}^2 = \frac{2}{3} \nu U,$$

где положено

$$U = L \frac{m}{2} \bar{v}^2.$$

Таким образом U означает, очевидно, среднюю кинетическую энергию на 1 моль и в случае одноатомных газов тождественно с общей энергией молекул одного моля. В случае же многоатомных молекул соотношения становятся более сложными в виду появления вращений молекул и колебаний атомов внутри молекулы. Нетрудно, однако, показать, что и в этом случае приведенная выше формула выражает давление газа; как и раньше, U означает среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул на 1 моль, но уже не тождественно со всей энергией молекул.

4. Температура газа.

Исходя из кинетической теории газов, мы, не зная закона распределения скоростей, т. е. зависимости числа n_i от v , нашли, что произведение давления на объем есть функция только от средней кинетической энергии газа. Но мы знаем из эмпирического закона Бойля-Мариотта, что при постоянной температуре произведение давления идеального газа на объем есть величина постоянная. Отсюда приходится сделать тот вывод, что U — средняя кинетическая энергия на 1 моль — зависит только от температуры газа. Для кинетической теории газов понятие температуры есть сначала чуждое понятие, так как отдельные молекулы газа характеризуются в ней только своими скоростями. Однако естественно предположить, что абсолютная температура газа T должна определяться средней кинетической энергией. Делается это обычно при помощи уравнения:

$$\frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{k}{2} T;$$

в этом уравнении левая часть означает среднюю кинетическую энергию одной составляющей движения центра тяжести, а k носит название постоянной Больцмана.

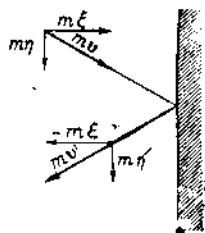


Рис. 2. Диаграмма импульсов в случае упругого удара молекулы о стенку; энергия, величина импульса и его составляющая, параллельная стенке, при ударе не изменяются, а составляющая, перпендикулярная к стенке, изменяет знак; поэтому при ударе молекулы стенке сообщается импульс, равный $2m\xi$.

Тогда для всей кинетической энергии движения центра тяжести мы имеем

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

или, если это уравнение отнести к молю:

$$U = L \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT,$$

где

$$Lk = R.$$

Оправдание такого определения температуры вытекает из того, что, введя последнее выражение в выведенную выше формулу для газового давления, мы формально получаем закон Бойля-Мариотта-Гей-Люссака:

$$pV = \nu RT.$$

R называется абсолютной газовой постоянной и легко может быть определено, если измерить три связанных друг с другом величины: p , V и T . Она равна

$$R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,986 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Мы не станем здесь подробно останавливаться на обсуждении этого определения температуры с точки зрения термодинамической и аксиоматической, ограничившись лишь кратким замечанием относительно единиц для измерения температуры. Если воспользоваться в качестве термометрического вещества идеальным газом, т. е. таким, для которого произведение pV при постоянной температуре есть величина постоянная (отклонение от идеального характера газа наступает тогда, когда плотность газа становится столь велика, что среднее расстояние между двумя газовыми молекулами делается сравнимым с диаметром молекулы), то шкала Цельсия устанавливается следующим образом: пусть $(pV)_g$ есть величина произведения давления на объем газа, когда он находится в соприкосновении с тающим льдом, и $(pV)_s$, та же величина в том случае, когда этот газ находится в соприкосновении с кипящей водой;¹ тогда температура газа по шкале Цельсия определяется следующим образом по измеренному значению:

$$t = 100 \cdot \frac{pV - (pV)_g}{(pV)_s - (pV)_g}.$$

Мы видим, что в таком случае температура тающего льда будет 0°C , а температура кипящей воды 100°C .

Переход от шкалы Цельсия к шкале абсолютной температуры, которую мы выше обозначали буквой T , получается следующим образом: опытным путем было установлено, что при постоянном давлении и температуре 0°C объем идеального газа возрастает на $\frac{1}{273}$, если нагреть его на 1°C ; так, например,

$$\frac{(pV)_s}{(pV)_g} = \frac{T_s}{T_g} = 1 + \frac{100}{273} = \frac{373}{273}.$$

¹ Сохранены немецкие обозначения: g — Gefrierpunkt, s — Siedepunkt.

Если сохранить единицу шкалы Цельсия и для абсолютной температурной шкалы, то T_c и T должны различаться между собой на 100° . Отсюда следует, что тающий лед ($t = 0^\circ\text{C}$) имеет абсолютную температуру $T_c = 273^\circ$, а кипящая вода ($t = 100^\circ\text{C}$) имеет абсолютную температуру $T_c = 373^\circ$. Следовательно, нуль абсолютной температурной шкалы лежит при -273°C . Заметим еще, что сама абсолютная температурная шкала называется иногда шкалой Кельвина и в отличие от шкалы Цельсия обозначается буквой K .

5. Теплоемкость.

Теплоемкость вещества (отнесенная к 1 молю) определяется тем количеством энергии, которое нужно сообщить веществу, чтобы поднять его температуру на 1° . В случае одноатомного газа из этого определения сразу получается выражение теплоемкости одного моля при постоянном объеме:

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R.$$

Если сообщить веществу тепловую энергию, но при этом поддерживать постоянным не объем, а давление, то газ при нагревании расширяется и, преодолевая внешнее давление (которое в случае равновесия равно и направлено противоположно давлению газа), совершает работу

$$p\Delta V = R\Delta T,$$

которая равняется величине R при $\Delta T = 1^\circ$.

Таким образом R есть та часть теплоемкости, которая соответствует работе расширения газа; поэтому теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = \frac{5}{2} R.$$

Отношение c_p/c_v принято обозначать буквой κ ; поэтому для одноатомного газа мы имеем соотношение

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,667.$$

В случае многоатомных молекул к трем степеням свободы поступательного движения присоединяются новые степени свободы, соответствующие вращениям и колебаниям и могущие поглощать часть энергии, сообщаемой газу. Существует, однако, общий закон (теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы), что теплоемкость, соответствующая кинетической энергии одной степени свободы, равна $k/2$, если ее отнести к одной молекуле, и $R/2$ — если отнести к одному молю. Так, например, одна двухатомная молекула имеет две вращательные степени свободы, если считать ее твердой, как гантель. При определении числа степеней свободы вращение около линии, соединяющей ядра, не принимается во внимание. В случае точечных атомов это очевидно; если же учесть пространственную протяженность атомов, то возникает затруднение, которое устраняется только квантовой теорией (см. п. 21 и п. 34). Следовательно, в этом случае

$$c_v = \frac{5}{2} R, \quad c_p = \frac{7}{2} R$$

и потому

$$x = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Эти значения и были в действительности найдены, например в случае молекулярного кислорода.

6. Закон распределения энергии и скоростей.

Пойдем теперь несколько дальше в изложении кинетической теории газов и займемся законом распределения энергии и скоростей в газе. В частности рассмотрим зависимость введенной выше величины n , от скорости. До сих пор нам удалось ограничиться немногими простыми представлениями, но теперь нам придется по-настоящему воспользоваться статистическими методами теории вероятности.

Чтобы начать с простого примера, зададимся вопросом о среднем числе молекул, содержащихся в определенном элементе объема ω , оставляя без внимания их скорости. Точно сосчитать это число в определенный момент времени не только невозможно, но и бесполезно, так как вследствие движения молекул это число тотчас же изменится. Поэтому речь может идти только о среднем числе молекул. Однако, сейчас мы будем определять не это среднее число, а наиболее вероятное распределение газовых молекул во всем объеме газа. Это следует понимать следующим образом: пусть весь наполненный газом ящик разделен на отдельные клетки величины $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s$ (для большей наглядности мы будем представлять их себе двухмерными, см. рис. 3); «бросим» произвольным образом в эту систему клеток газовые молекулы, которые мы представляем себе в виде маленьких шариков. Мы установим при этом, что определенное число шариков попало в первую клетку, другое число — во вторую клетку и т. д. При повторении опыта мы найдем, вероятно, другие количества шариков в отдельных клетках. Если повторить опыт много раз, то окажется, что в первую клетку в среднем за все опыты попало n_1 шариков, во вторую — n_2 шариков и т. д. Это распределение шариков, характеризуемое полученными числами $n_1, n_2, \dots, n_s$, определяется законами вероятности и мы впоследствии увидим, как может быть вычислено это распределение.

Предварительно, однако, мы должны остановиться на одном вопросе принципиального характера. Мы говорили о среднем распределении молекул. Теперь нужно выяснить, совпадает ли это распределение с наиболее вероятным распределением. Здесь как будто существует следующее затруднение: если бы мы знали точное положение и скорость всех частиц газа в определенный момент времени, то дальнейшее движение газа было бы полностью определено. Поведение газа строго каузально определено механическими законами и с самого начала как будто ничего общего не имеет с законами вероятности. Если мы принимаем, что положения и скорости молекул распределены в какой-нибудь момент $t = 0$ по какому-либо статистическому закону, то нельзя ожидать, что в какой-либо

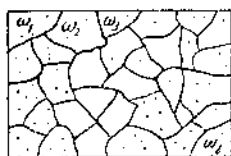


Рис. 3. Разделение объема газа на клетки для определения наиболее вероятного распределения плотности молекул газа.

Предварительно, однако, мы должны остановиться на одном вопросе принципиального характера. Мы говорили о среднем распределении молекул. Теперь нужно выяснить, совпадает ли это распределение с наиболее вероятным распределением. Здесь как будто существует следующее затруднение: если бы мы знали точное положение и скорость всех частиц газа в определенный момент времени, то дальнейшее движение газа было бы полностью определено. Поведение газа строго каузально определено механическими законами и с самого начала как будто ничего общего не имеет с законами вероятности. Если мы принимаем, что положения и скорости молекул распределены в какой-нибудь момент $t = 0$ по какому-либо статистическому закону, то нельзя ожидать, что в какой-либо

позднейший момент t состояние это определяется одними только законами вероятности, независимо от первоначального состояния. Можно себе представить, например, что при данном начальном состоянии все молекулы в момент времени t на основании механических законов окажутся в одном каком-нибудь определенном углу ящика. Чтобы применение статистики было вообще возможно, необходимо допустить, что не существует связи между состояниями в различные моменты времени. Необходимо представить себе, что механически-каузально происходящие столкновения при своем огромном числе совершенно стирают «воспоминание» о начальном состоянии уже по истечении (макроскопический) короткого времени. Далее, следует еще иметь в виду, что все измерения требуют определенного конечного времени; мы определяем поэтому вовсе не микроскопическое состояние в определенный момент t , а среднюю величину на протяжении довольно длительного промежутка времени. При этом предполагается, что определенные таким образом средние во времени не зависят от выбранного промежутка времени и что они совпадают с величинами, которые мы получаем из определенного выше наиболее вероятного состояния.

Как ни правдоподобна эта гипотеза, строгое ее доказательство до сих пор наталкивалось на неодолимые затруднения. Недавно, однако, математики Нейман и Биргегофф доказали одно положение, практически равнозначное с этой гипотезой. Правда, перед лицом новейших представлений теоретической физики, о которых у нас будет речь ниже, проблема строгого доказательства этой гипотезы теряет свое значение, потому что в настоящее время вообще нет больше смысла определять точное положение отдельных молекул. Повторяем: гипотеза эта утверждает, что при любом начальном состоянии столкновения молекул между собой и со стенкой с течением времени должны привести к стационарному состоянию и что это состояние совпадает с состоянием наибольшей вероятности в указанном выше смысле. Необходимым для этого условием является, правда, то, чтобы стенки ящика не были абсолютно зеркальными, а несколько «шероховаты».

Вернемся теперь к вычислению наиболее вероятного распределения молекул между отдельными клетками ящика. Каждое распределение мы описываем числами $n_1, n_2, \dots, n_s$; сумма их, конечно, равна числу частиц газа в ящике:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_s = n.$$

Простоты ради мы принимаем, что объем ящика равен 1; тогда

$$\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_s = 1.$$

Как часто может быть осуществлено такое распределение?

Прежде всего ясно, что мы получим точно такое же распределение, если отдельные молекулы обмениваются местами; число этих перемещений равно $n!$. Но в это число входят и те случаи, в которых обмениваются местами молекулы, находящиеся в одной клетке; так как эти перемещения не представляют никаких новых возможностей осуществления заданного распределения, то мы должны число $n!$ разделить еще на число $n_1!$ перемещений внутри первой клетки и т. д. Тогда число возможных осуществлений заданного распределения будет выражено следующим образом:

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s!}$$

Чтобы получить вероятность этого распределения, мы должны полученное число умножить еще на априорную вероятность этого распределения, которая определяется выражением $\omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots$. В самом деле, априорная вероятность того, что частица попадет в первую клетку, равна ω_1 и, следовательно, вероятность попадания для n_1 частиц равна $\omega_1^{n_1}$ и т. д. Поэтому вероятность распределения, определяемого числами $n_1, n_2, \dots$, равна

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s!} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_s^{n_s}.$$

Проверка того, что при этом вычислении мы действительно учли все возможности осуществления, заключается в том, что сумма вероятностей всех возможных распределений должна быть равна 1: ведь одно какое-нибудь из этих распределений должно наверняка осуществиться. Поэтому вычислим сумму по всем распределениям $n_1, n_2, \dots$, для которых $n_1 + n_2 + \dots = n$. По формуле для степени полинома эта сумма легко может быть вычислена и мы получим

$$\sum \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s!} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_s^{n_s} = (\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_s)^n = 1,$$

так как $\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_s = 1$.

Преобразуем сначала приведенную выше формулу для вероятности определенного распределения, воспользовавшись формулой Стирлинга, имеющей место в случае больших значений n :

$$\log n! = n(\log n - 1).$$

Логарифмируя выражение для W , получаем

$$\log W = \text{const} + n_1 \log \frac{\omega_1}{n_1} + n_2 \log \frac{\omega_2}{n_2} + \dots$$

Чтобы получить наиболее вероятное распределение, мы должны вычислить максимум логарифма W при всех вариациях чисел распределения, удовлетворяющих добавочному условию: $n_1 + n_2 + \dots + n_s = n$. По методу неопределенных множителей Лагранжа мы получим следующие уравнения для определения этого максимума:

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_1} = \log \frac{\omega_1}{n_1} - 1 = \lambda, \quad \frac{\partial \log W}{\partial n_2} = \log \frac{\omega_2}{n_2} - 1 = \lambda, \dots$$

где λ есть некоторая постоянная, значение которой определяется условием $n_1 + n_2 + \dots = 1$. Отсюда следует, что

$$\frac{\omega_1}{n_1} = \frac{\omega_2}{n_2} = \dots = e^{\lambda+1} = \text{const}; \quad n_1 = n\omega_1; \quad n_2 = n\omega_2 \dots$$

Это значит, что количества шариков в отдельных клетках пропорциональны величине клеток; получается, следовательно, равномерное распределение молекул по всему ящику; величина клеток не играет роли.

Выведенный здесь результат для распределения плотности молекул можно было ожидать заранее, однако тот же метод, примененный для определения распределения скоростей молекул, приводит к новому результату. Вычисления производятся совершенно аналогично. Мы конструируем «пространство скоростей», откладывая от какой-нибудь точки векторы

которые по величине и направлению представляют собой скорости отдельных молекул, и изучаем распределение концов векторов в пространстве скоростей. Здесь, как и раньше, можно разделить все пространство на ячейки и задаться вопросом о числе векторов, конечные точки которых попадают в одну определенную клетку. Однако, есть и существенная разница сравнительно с прежним случаем, заключающаяся в том, что теперь мы имеем два добавочных условия: в условие

$$n_1 + n_2 + \dots + n_s = n$$

для полного числа частиц прибавляется еще условие для полной энергии газа E :

$$n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_s \varepsilon_s = E,$$

где ε_i обозначает энергию молекулы, вектор скорости которой своим концом попадает в клетку i . Если учесть эти два добавочных условия, мы получим для максимума вероятности уравнения (λ и β суть множители Лагранжа):

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_i} = \log \frac{\omega_i}{n_i} - 1 = \lambda + \beta \varepsilon_i, \quad (i = 1, 2, \dots, s).$$

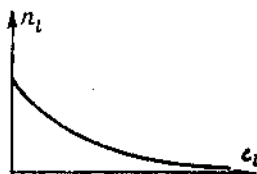


Рис. 4. Закон распределения Больцмана: при равной величине ячеек, клетки с большей энергией содержат меньшее количество частиц, чем клетки с меньшей энергией.

Отсюда вытекает закон распределения Больцмана

$$n_i = \omega_i e^{-1-\lambda-\beta \varepsilon_i} = \omega_i A \cdot e^{-\beta \varepsilon_i},$$

где A и β означают две постоянные величины, которые должны быть определены из обоих добавочных условий. Таким образом, в выражение числа частиц в ячейке i входит наряду с ее величиной ω_i и соответствующая этой ячейке энергия, и притом таким образом, что при равной величине ячеек ячейки с большей энергией содержат меньше частиц, чем клетки с меньшей энергией; кривая падения числа частиц в ячейке в зависимости от энергии подчинена показательному закону (рис. 4).

Применим теперь закон распределения Больцмана в частном случае одноатомного газа. В этом случае энергия определяется выражением

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Положение в пространстве скоростей однозначно определяется тремя составляющими скорости ξ, η, ζ . Клетки ω по своему своему смыслу конечны. Но с макроскопической точки зрения их можно считать «бесконечно малыми» и обозначать через $d\xi d\eta d\zeta$. Таким путем мы сможем при вычислении средних величин заменить суммы интегралами:

$$\sum_i \omega_i \dots \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\eta d\zeta \dots$$

Так как, далее, мы интересуемся только средними значениями $v, v^2, \dots$ ($\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ обращаются в нуль по соображениям симметрии, $\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$), то в интегралах, подлежащих вычислению, подынтеграль-

ное выражение зависит только от v , вследствие чего целесообразно ввести в пространстве скоростей сферические координаты с v в качестве радиуса. Интегрирование по полярному углу может быть тогда осуществлено непосредственно и дает поверхность шара радиуса единица, равную 4π , так что мы получаем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int \int d\xi d\eta d\zeta \dots = 4\pi \int_0^{\infty} v^2 dv \dots$$

Общее число n молекул мы получим из Больцмановского закона распределения, вычисляя интеграл

$$n = 4\pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} dv,$$

а общую энергию из уравнения

$$E = 4\pi A \int_0^{\infty} \frac{m}{2} v^4 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} dv.$$

Эти два уравнения однозначно определяют постоянные A и β , до сих пор оставшиеся неизвестными. Вычисление интегралов несложно (см. приложение 1); мы получаем в результате следующие соотношения:

$$n = A \sqrt{\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^3}, \quad \left(\lambda = \frac{\beta m}{2}\right)$$

$$E = \frac{3}{4} m A \sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda^3}} = \frac{3}{4} \frac{m n}{\lambda} = \frac{3}{2} \frac{n}{\beta}.$$

Но мы уже раньше видели, что в среднем молекула обладает кинетической энергией $\frac{3}{2} kT$, соответственно трем степеням свободы поступательного движения. Значит вся кинетическая энергия E газа равна $\frac{3}{2} n k T$, и

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Тем самым постоянные Больцмановского закона выражены через число молекул газа и его абсолютную температуру.

Выясним еще, сколько молекул обладает скоростью, заключающейся в пределах от v до $v + dv$. Это число $n_v dv$, очевидно, определяется под-интегральной функцией вышезаписанного интеграла для n :

$$n_v = 4\pi A e^{-\lambda v^2} v^2 = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} v^2.$$

Это соотношение называется Максвелловским законом распределения скоростей; графически он изображен на рис. 5.

Чтобы установить порядок величин скоростей газовых молекул, можно, пользуясь законом распределения, вычислить наиболее вероятную скорость v_m или среднюю скорость $\bar{v}$, или другие подобные им средние вели-

шины (см. приложение 1); так, например, для наиболее вероятной скорости мы получим значение $v_0 = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$; значит, для водорода ($\mu = 2$) при 0°C

$$v_0 = 1506 \text{ м/сек.}$$

Для экспериментальной проверки Максвелловского закона распределения можно поступить следующим образом; пусть в печи O (рис. 6) находится газ при определенной температуре T . Пусть, далее, в стенке печи имеется отверстие, сквозь которое газовые молекулы могут попадать в сосуд, в котором создан высокий вакуум. Выходящие из отверстия молекулы летят прямолинейно со скоростью, которой они обладали в печи в момент выхода из отверстия. По способу Дюнуайе можно с помощью системы диафрагм выделить из молекул, вылетающих по всем направлениям, одна молекулярный пучок. Распределение скоростей в луче может быть непосредственно измерено. Для этого существует

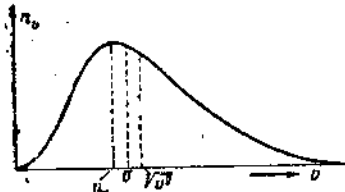


Рис. 5. Максвелловский закон распределения скоростей с указанием наиболее вероятной скорости (v_0), средней скорости (v) и корня квадратного из среднего квадрата скорости ($\sqrt{v^2}$).

ряд методов, и мы сейчас познакомимся с важнейшими из них. Но делая отсюда заключение о распределении скоростей в газе, находящемся в закрытом сосуде, необходимо иметь в виду, что в пучке содержится большей процент молекул с большей скоростью, чем в газе. В самом деле, пучок состоит из всех молекул, вышедших в единицу времени изнутри наружу; согласно п. 3, число их пропорционально $n \cdot v dv$, если $n \cdot dv$ есть распределение скоростей в газе. Таким образом оба распределения различаются между собой на множитель v .

Более старый метод (Штерн) измерения скоростей в пучке основан на следующем принципе. Наличие пучка, состоящего, например, из атомов серебра, легко установить, если поместить на пути этого луча стеклянную пластинку, на которой серебро будет осаждаться. Если всю трубку вращать вокруг оси, перпендикулярной к пути пучка, то молекулы не будут уже, как раньше, когда трубка оставалась в покое, осаждаться на одном и том же месте стеклянной пластинки, а на большем или меньшем расстоянии от этого места в зависимости от скорости своего движения, ибо в течение того времени, когда молекулы пролетели от печи до стеклянной пластинки, трубка, а с ней и стеклянная пластинка вращались. Таким образом, измеряя количество осадки на определенном расстоянии от первоначального места, можно непосредственно получить на пластинке распределение скоростей в пучке.

В основе более нового метода лежит тот же принцип, которым пользовался Физо для измерения скорости света, а именно принцип соединения между собой вращающихся зубчатых колес. Вращаясь, они наобо-

к массе

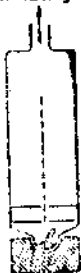


Рис. 6. Схематическое изображение получения молекулярного пучка. Печь O , в которой находится газ, ставится снаружи.

ность останавливаться на более подробном описании этого метода. Измерения, произведенные главным образом Штерном и его учениками, на самом деле показали, что распределение скоростей молекул в печи удовлетворяет закону Максвелла.

В основе другого метода лежит эффект Доплера. Если молекула, испускающая в состоянии покоя определенную частоту ν_0 , движется к наблюдателю с составляющей скорости v , то излучение молекулы кажется этому наблюдателю смещенным в сторону больших частот в отношении $1 + \frac{v}{c}$. При разложении света, испускаемого светящимся газом, в спектр наряду с частотой ν_0 наблюдаются также и все те частоты, которые происходят из ν_0 вследствие смещения Доплера, вызванного движением молекул, и при том с интенсивностью, которая определяется числом молекул, движущихся с определенной составляющей скорости по направлению к наблюдателю.

7. Длина свободного пробега.

Мы говорили выше о молекулярном пучке. Этот пучок состоит из молекул, которые, пройдя через систему диафрагм, летят прямолинейно через вакуум. Если, однако, вакуум недостаточно высок и в сосуда сохранились еще остатки газа (из тех же молекул или молекул другого сорта), то в зависимости от давления этого газа, большее или меньшее число молекул пучка будет сталкиваться с газовыми молекулами и во время этих процессов рассеиваться. Вследствие этого молекулярный пучок будет ослабляться и при том, очевидно, по показательному закону, так как число процессов рассеяния пропорционально числу находящихся в пучке молекул. Если через $n(z)$ обозначить число молекул в пучке, которые, пройдя расстояние z от отверстия печи, проходят в единицу времени через некоторую поверхность, перпендикулярную к пучку, то закон рассеяния имеет вид:

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{z}{l}},$$

где l есть неопределенная пока величина размерности длины. Легко убедиться, что величина эта равна длине того отрезка, который пролетает в среднем молекула пучка прежде чем она столкнется с молекулой другого газа. Поэтому l называется «средней длиной свободного пробега» молекул в газе. В соответствии с этим определением она может быть установлена, согласно Борну и Борману, измерением того ослабления, которое претерпевает пучок атомов серебра при прохождении через покоящийся газ (воздух). Более важен тот случай, когда пучок и газ состоят из одних и тех же молекул; тогда средняя длина свободного пробега l есть свойство этого газа.

Теоретически нетрудно установить, от каких величин должна зависеть средняя длина свободного пробега. Очевидно, все дело сводится к определению числа столкновений, которые испытывает определенная молекула при прохождении через газ, сталкиваясь с его молекулами. Для последних рассуждений мы можем считать эти молекулы покоящимися, учет их движения не даст ничего существенно нового. Будем рассматривать молекулы как шары с диаметром s и попробуем ответить на вопрос, сколько столкновений испытает такой движущийся шар, про-

летая через газ, состоящий из покоящихся шаров. Столкновение наступит в том случае, когда центр движущейся молекулы окажется от центра покоящейся молекулы на расстоянии меньшем σ . Поэтому мы можем получить число столкновений, если рассмотрим покоящиеся шарики радиуса σ и движущуюся точку (рис. 7).

Перед нами, следовательно, такая же задача, как в случае, если бы мы произвели выстрел в лесу и задались вопросом о числе деревьев, в которые мы при этом попали. Число это, очевидно, пропорционально толщине каждого дерева и числу деревьев; обратное значение произведения этих двух чисел определяет среднее расстояние попадания выстрела. Точно также и в случае газа число столкновений должно быть пропорционально числу n газовых молекул в единице объема и газокинетическому сечению $\pi\sigma^2$. Так как средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна числу столкновений, то она пропорциональна величине

$$\frac{1}{n\pi\sigma^2} = \frac{V}{\pi L\sigma^3},$$

где V есть объем одного моля.

Поэтому, измерив среднюю длину свободного пробега l , мы можем определить величину произведения $L\sigma^2$. О непосредственном методе определения l (в случае пучка посторонних молекул) мы уже говорили выше. Из методов косвенных упомянем прежде всего определение, основанное на измерении теплопроводности газа (см. приложение II). Если бы не было никаких столкновений газовых молекул, то повышение температуры в одном месте газа, или, что то же самое, повышение кинетической энергии газовых частиц, распространялось бы по всему газу с большой молекулярной скоростью, приблизительно в тысячу метров в секунду. Но, как известно из опыта, газы относительно плохие проводники тепла. Происходит это потому, что газовая молекула может пролететь лишь сравнительно короткое расстояние, порядка длины свободного пробега, после чего она столкнется с другой газовой частицей, и при этом столкновении не только изменит направление своего движения, но и отдаст этой частице часть своей кинетической энергии.

Другие методы определения l основаны на внутреннем трении и диффузии (см. приложение II). Последний метод очень нагляден, если, например, хлор диффундирует в воздух. Так как этот газ видим благодаря своему цвету, то можно непосредственно наблюдать, как медленно он диффундирует в воздух.

Из всех этих опытов получают среднюю длину свободного пробега, при давлении в одну атмосферу, порядка $l \sim 10^{-6}$ см, а при давлении в 10^{-4} мм ртутн, т. е. нормальном вакууме в рентгеновской трубке, приблизительно $l \sim 10$ см.

8. Определение числа Ломшмидта.

Мы видели уже выше, что одновременно с длиной свободного пробега мы определяем и произведение $L\sigma^2$, т. е. произведение квадрата диаметра молекулы на число Ломшмидта. Чтобы определить σ^2 и L в отдельности, необ-

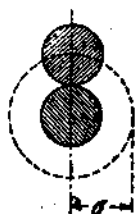


Рис. 7. Газокинетическое сечение столкновения. Центры тяжести двух молекул могут приблизиться только на расстояние σ (σ = диаметру молекулы).

ходимо еще одно соотношение между этими двумя величинами. Такое соотношение, по крайней мере с точностью до порядка величины, даст нам молярный объем твердого тела. Для твердого агрегатного состояния можно предположить, что молекулы упакованы наиболее плотно, вследствие чего объем, занятый одним молем вещества, определяется с точностью до множителя порядка единицы числом молекул в моле, помноженным на объем одной молекулы, т. е. $L\sigma^3$. Из $L\sigma^3$ и $L\sigma^3$ можно определить отдельно L и σ . При этом мы получаем приблизительно

$$L \sim 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad \sigma \sim 10^{-8} \text{ см.}$$

Впрочем влияние «собственного объема» молекул сказывается не только в конденсированном состоянии (твердые тела), но уже и в газовом состоянии, как отклонение от закона идеальных газов

$$pV = RT.$$

Если объем V определенного количества газа уменьшается настолько, что становится сравнимым с собственным объемом молекул, то объем, приходящийся на одну молекулу, становится меньше V , и мы получаем тогда уравнение состояния:

$$p(V - b) = RT.$$

Точное вычисление дает для b значение в 4 раза большее, чем собственный объем молекул. В случае сферических частиц с диаметром σ

$$b = 4L \frac{4\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3}{3} = \frac{2\pi}{3} L\sigma^3$$

(см. приложение III). В случае плотных газов наблюдаются еще и другие отклонения от идеального уравнения состояния, зависящие от сил сцепления молекул и проявляющиеся в том, что давление при данной температуре и данном объеме оказывается меньше, чем по формуле $pV = RT$. Для выражения этих фактов было предложено много различных видов уравнений состояния; наиболее известно уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Нас здесь интересует главным образом то, что, определяя постоянную b , мы снова получаем произведение $L\sigma^3$. Что касается сил сцепления, измеряемых величиной a , то к ним мы еще вернемся в п. 48.

Конечно такое вычисление числа Лошмидта довольно неточно. Более точный метод дает расчет флуктуаций. Рассматривая 1 см³ какого-нибудь газа, мы в нем найдем точно столько же молекул, как и в любом другом кубическом сантиметре, а именно, примерно, 10^{19} . Разница в несколько сот молекул не играет, разумеется, никакой роли при таких больших числах. Другое дело, если мы перейдем к меньшим элементам объема. В кубе в 0,1 μ находится в среднем примерно 10^4 молекул, и очевидно, что здесь разница в несколько сот молекул играет сравнительно большую роль. Если перейти к еще меньшим элементам объема, то мы можем прийти, наконец, к таким, в которых окажется одна или две молекулы или даже не окажется ни одной. Таким

образом, чем меньше число частиц, которые принимаются в расчет, тем большую роль играют флуктуации (см. приложение IV).

Примером таких флуктуаций является Броуновское движение, наблюдающееся на микроскопических частицах (например, коллоидных растворах или дыме в воздухе); макроскопически оно проявляется также в отклонениях зеркала, подвешенного на тонкой проволоке. Другой пример этих отклонений — осаждение взвешенных частиц, при котором коллоидальные частицы стремятся в силу своей тяжести опуститься на дно сосуда, но вследствие столкновений с частицами растворителя отталкиваются в некоторой мере вверх, что приводит к распределению плотности, несущему тот же характер, что и распределение плотности в атмосфере, выражаемое барометрической формулой. Третий пример — рассеяние света в атмосфере, которое является причиной цвета неба. Если бы плотность воздуха была везде одна и та же, то свет в нем рассеивался бы как в идеальном кристалле, так как исходящие от отдельных молекул воздуха рассеянные волны взаимно уничтожались бы интерференцией, и небо казалось бы нам черным. Светорассеяние возможно только тогда, когда появляются несправильности в равномерном распределении, т. е. колебания плотности, и эти колебания должны быть настолько велики, чтобы они могли стать заметными на расстоянии порядка длины волны. Так как эти колебания в малых объемах больше, то короткие (голубые) волны сильнее рассеиваются, чем длинные (красные), и поэтому мы видим небо голубым.

Более точный метод определения L основан на придуманном Эренгафтом и осуществленном Милликеном методе измерения элементарного количества электричества e . В явлениях электролиза мы наблюдаем следующий открытый Фарадеем основной закон: при электролитическом осаждении одного моля вещества переносится количество электричества, равное 96 540 кулонов, т. е.

$$\frac{e}{m_H} = eL = F = 96\,540 \text{ кулонов.}$$

Поэтому, если известно e , то можно вычислить L . Для определения e поступают по Эренгафту и Милликену следующим образом: Если электричество действительно состоит из элементарных порций, то весь заряд какого-нибудь тела должен быть равен целому числу этих зарядов e . В виду малой величины этого заряда трудно, разумеется, проверить этот факт на макроскопических заряженных телах. Это возможно только в том случае, когда весь заряд состоит из очень небольшого числа элементарных зарядов. Этот случай мы и имеем в методе Милликена основанном на наблюдении над капелькой масла (рис. 8).

Заряд капельки масла может быть определен с достаточной точностью, если поместить ее в поле конденсатора, силовые линии которого направлены вертикально вверх. Тогда частица будет находиться под действием двух противоположно направленных сил — электрической силы, направленной вверх, и силы тяжести, направленной вниз. Частица окажется

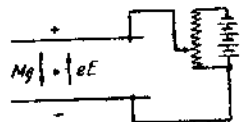


Рис. 8. Конденсатор для определения элементарного заряда e по Милликену. Сила тяжести Mg компенсируется электрическим полем E .

в равновесии, если выбрать напряжение на обкладках конденсатора, так чтобы

$$eE = Mg,$$

где e и M суть заряд и масса капельки масла, E есть сила электрического поля, а g — ускорение силы тяжести. Наибольшую трудность представляет определение массы M . Она может быть вычислена из плотности и радиуса капельки масла, если принять, что плотность имеет нормальную величину. Чтобы определить радиус, включают электрическое поле, капля падает вниз и тогда измеряют постоянную скорость, с которой она падает вследствие трения окружающей среды. Если эту скорость ввести в формулу падения Стокса, мы получим радиус частицы. Опыт этот был проделан Милликоном и другими авторами и результаты их не только однозначно показали, что заряд капельки состоит из целого числа элементарных зарядов, но позволили также точно измерить этот элементарный заряд e ; при этом было получено значение

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$$

Пользуясь этой величиной, можно получить из основного закона Фарадея следующее значение для числа Лошмидта:

$$L = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ молекул на моль.}$$

В этой связи укажем еще на различные методы для определения L , которые используют радиоактивное излучение. Можно, например, сосчитать число появляющихся частиц либо по сцинтилляциям на светящемся экране, либо при помощи счетчика Гейгера, и отсюда вычислить L .

В заключение упомянем еще, что Больцмановская постоянная k , которая, согласно определению, равна газовой постоянной, деленной на число Лошмидта, может быть измерена и непосредственно — определением спектрального распределения интенсивности излучения, испускаемого черным телом. В функцию, выражающую зависимость интенсивности от частоты и температуры, входят только две универсальные постоянные k и h , из которых первая есть Больцмановская постоянная, а вторая — постоянная Планка — основная постоянная квантовой теории (см. лекцию VI, п. 33).

II. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА: ПРОТОНЫ, ЭЛЕКТРОНЫ.

9. Прохождение электрического тока через разреженные газы.

Мы показали в предыдущей лекции, что развитие химии и кинетической теории газов привело к допущению, что материя состоит из молекул и атомов. Для химика эти частицы являются последними кирпичиками, из которых построены твердые тела, жидкости и газы и на которые он наталкивается при всех своих попытках разделения вещества чисто химическими средствами.

Обратимся теперь к решению вопроса о тех мельчайших кирпичиках, из которых построена материя с точки зрения физика. Мы будем изучать эту проблему следующим образом. Сначала мы рассмотрим целый ряд экспериментальных данных и попытаемся дать им возможно более простое объяснение. Мы придем, например, к тому выводу, что атомы построены из ядра и некоторого количества электронов, что сами ядра не неделимы, а в свою очередь состоят из протонов и электронов и т. д. Вместе с тем мы, однако, увидим, что при наших простых объяснениях мы наталкиваемся на противоречия. Так, например, мы увидим, что пучок электронов в одних опытах ведет себя как поток частиц, а в других опытах, столь же несомненно, как поток волн. Эти противоречия заставили выдвинуть новую теорию, так называемую квантовую механику.

Начнем с изучения прохождения электрического тока через разреженные газы. При нормальных условиях газ в общем плохой проводник электричества. Но, если поместить его в сосуд, куда введены два электрода, и понизить давление газа, то оказывается, что при давлениях в несколько миллиметров рт. ст. через газ происходит перенос электричества, который проявляется в течении электрического тока во внешних проводах, соединенных с электродами. Одновременно с этим газ начинает интенсивно светиться. С теоретической точки зрения это довольно сложное явление, однако оно нашло довольно широкое применение в технике в виде так называемых Гейслеровских трубок, в особенности для световой рекламы.

Если еще больше понизить давление замкнутого в сосуд газа (ниже 0,1 мм рт. ст.), то это свечение исчезает почти совершенно. Однако при очень низких давлениях (порядка 10^{-6} до 10^{-8} мм рт. ст.) наблюдается появление лучей, исходящих из катода и вызывающих флюоресценцию на противоположной ему стенке сосуда. (При известных условиях эти лучи можно видеть и непосредственно в форме голубоватой нити, кото-

рая тянется от катода вдоль всей стеклянной трубки. Эти лучи называются катодными лучами (рис. 9).

Свойства этих лучей могут быть изучены следующим образом. Если на пути лучей поместить какое-нибудь тело, то на флюоресцирующем месте стенки трубки получается его тень. Из геометрических соотношений можно сделать тот вывод, что лучи, создающие эту тень, распространяются прямолинейно. Далее, оказывается, что с появлением этих лучей связан перенос электрического заряда через трубку. Затем, лучи могут быть отклонены от своего прямолинейного пути действием находящихся вне трубки электрических, а также магнитных полей. Это отклонение дает нам право заключить, что лучи состоят из быстро движущихся отрицательно заряженных частиц; они называются электронами.

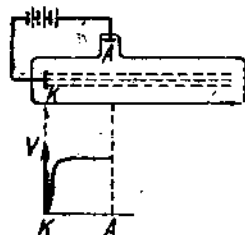


Рис. 9. Образование катодных лучей; катодные лучи исходят от катода К; при не очень малом давлении газа они видны в трубке в виде голубоватой нити. А — анод. Прямолинейное распространение лучей от катода происходит от того, что напряжение между К и А вследствие наличия слабых остатков газа в трубке возрастает не равномерно от К до А, а почти полностью в непосредственной близости от катода. (Кривая роста потенциала дана в нижней части рисунка). Ток замыкается слабым потоком положительных ионов.

Далее, можно определить скорость и удельный заряд, т. е. отношение заряда этих частиц к массе. Если на пути луча поместить перпендикулярно к нему две проволоочные сетки и приложить к ним напряжение V (рис. 10), то в образовавшемся между ними продольном электрическом поле электроны испытывают ускорение, либо, наоборот, затормозятся.

Изменение скорости, которое претерпевают электроны при прохождении через это поле, может быть определено из закона сохранения энергии. Действительно, пусть v_0 есть скорость электронов до прохождения через поле, а v — после прохождения; тогда в том случае, если поле направлено обратно скорости движения, и, следовательно, электроны, имеющие отрицательный заряд, испытывают в нем ускорение, мы имеем

$$\frac{m}{2} v_0^2 = \frac{m}{2} v^2 + eV.$$

Если начальная скорость мала, можно принять $v_0 \approx 0$ и

$$\frac{m}{2} v^2 = -eV.$$

Таким образом, если известно V , то можно этим путем определить величину $\frac{m}{e} v^2$.

Та же величина может быть измерена и путем отклонения в поперечном электрическом поле (рис. 11). Если поместить парал-

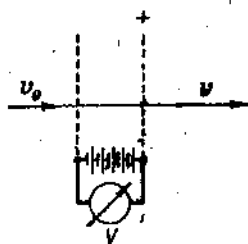


Рис. 10. Ускорение движения электронов при прохождении через электрическое поле; приращение кинетической энергии равно пройденной разности потенциалов, помноженной на заряд электрона $-e$.

нельзя лучу две конденсаторные пластинки на расстоянии l и приложить к ним напряжение V , то на электроны действует перпендикулярно к первоначальному направлению луча постоянная отклоняющая сила $e \frac{V}{l}$. Путь электронов будет поэтому представлять собой параболу, определяемую уравнениями

$$x = v_0 t, \quad y = \frac{g}{2} t^2,$$

где v_0 есть начальная скорость, а $g = \frac{e}{m} \cdot \frac{V}{l}$ есть ускорение, вызванное полем. Если исключить время t , мы получим

$$y = \frac{e}{2m} \cdot \frac{V}{l} \cdot \frac{x^2}{v_0^2}$$

или

$$\frac{m}{e} v_0^2 = \frac{V}{l} \cdot \frac{x^2}{2y}.$$

Поэтому, если измерить отклонение луча y на пройденном электронами пути длиной x , то тоже можно определить величину $\frac{m}{e} v_0^2$.

В магнитном поле H на движущийся заряд e действует, как известно, сила, перпендикулярная как направлению поля, так и к направлению скорости движения заряда; величина этой силы, так называемой силы Лоренца, равна выражению $e \frac{v}{c} H$, помноженному на

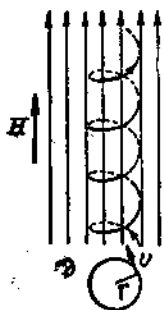


Рис. 12. Движение электрона в постоянном магнитном поле H ; путь движения вообще есть винтовая линия (ось ее параллельна магнитному полю); в частном случае, когда движение электрона перпендикулярно к магнитному полю, этот путь есть окружность.

синус угла между направлениями поля и скорости. ($c = 300\,000$ км/сек = скорости света). Путь электрона есть винтовая линия, ось которой параллельна полю (рис. 12). В частности, если составляющая движения, параллельная магнитному полю, равна нулю, то винтовая линия превращается в окружность, перпендикулярную к полю. Радиус этого круга r легко может быть вычислен: сила Лоренца $e \frac{v}{c} H$ направлена к центру окружности; она должна быть, очевидно, равна центробежной силе $\frac{mv^2}{r}$, вследствие чего имеем

$$e \frac{v}{c} H = \frac{mv^2}{r}$$

или

$$\frac{m}{e} v = \frac{Hr}{c}.$$

Если измерить радиус r и силу магнитного поля, можно получить величину $\frac{m}{e} v$.

Итак мы получили следующий результат: измерения отклонений в электрическом поле дают величину $\frac{m}{e} v^2$, а в магнитном поле — величину $\frac{m}{e} v$; отсюда можно

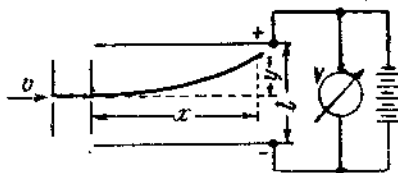


Рис. 11. Отклонение электрона в поперечном электрическом поле (между пластинками конденсатора). Путь электрона представляет тогда параболу (такую же, как и при бросании тяжелого тела).

«определить $\frac{e}{m}$ и v . Выполненные таким образом измерения дали скорости электронов, возрастающие, при повышении напряжения в катодной трубке, почти до скорости света.

Что касается измерения $\frac{e}{m}$, то точные опыты показали, что этот удельный заряд не является в точности постоянной величиной, а в некоторой, хотя и слабой степени зависит от скорости электронов (Кауфманн). Это явление находит объяснение в теории относительности: по Эйнштейну заряд электрона e обладает неизменной величиной, масса же его является переменной; величина ее зависит от скорости, которой она обладает в отношении наблюдателя, желающего ее измерить. Пусть m_0 есть «покоящаяся масса» электрона, т. е. масса его в том случае, когда он находится в состоянии покоя по отношению к наблюдателю; при движении по отношению к наблюдателю со скоростью v он ведет себя так (например, в силовом поле), как будто он обладает массой

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Это утверждение теории может быть проверено на опытах с отклонением катодных лучей и оно находит в них полное подтверждение.

Из этих опытов для величины $\frac{e}{m_0}$, т. е. удельного заряда электронов, приведенного к скорости нуля, было получено значение

$$\frac{e}{m_0} = 1840 F,$$

где F есть постоянная Фарадея, т. е. количество электричества, перенесенное при электролитическом выделении одного моля вещества. Согласно лекции I, п. 8

$$F = \frac{e}{m_H},$$

где m_H есть масса одного атома водорода. Таким образом, мы получаем для покоящейся массы электрона соотношение

$$m_0 = \frac{m_H}{1840} = 9,0 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

10. Каналовые и анодные лучи.

Мы познакомились с катодными лучами, представляющими собой поток отрицательно заряженных частиц электричества. Возникает вопрос, нельзя ли получить таким же способом и положительно заряженные лучи. Гольдштейну удалось действительно получить их следующим образом. Если в разрядной трубке сохранить некоторые остатки газа, то электроны на своем пути от катода к аноду будут сталкиваться с этими газовыми молекулами и ионизировать их. Образовавшиеся таким

путем ионы, поскольку они заряжены положительным электричеством, получают вследствие приложенного к разрядной трубке напряжения ускорение по направлению к катоду. Они наталкиваются, следовательно, на катод и, конечно, остались бы на нем, если бы Гольштейн не пробуровал в катоде канал, дающий выход ионам (рис. 13).

Полученные таким образом лучи называются поэтому канальовыми лучами.

При известных условиях положительно заряженные лучи исходят также из анода. Они состоят из ионов, вырванных из атомной решетки анода; этот род лучей называется анодными лучами.

Свойства этих положительных лучей могут быть определены аналогично катодным лучам. Из опытов с отклонением для удельного заряда этих частиц получены величины порядка Фарадеева числа F . Лучи эти состоят из однократно или многократно заряженных атомов или молекул (ионов); что касается масс этих ионов, то здесь получают те же величины, которые химики получили своими методами.

Для точного определения удельного заряда были сконструированы приборы (масс-спектрографы), в которых ионы отклоняются от своего пути сначала электрическим полем, а затем параллельно к нему направленным магнитным полем. Если поместить фотографическую пластинку перпендикулярно в первоначальную направлению луча, мы получим на ней ряд парабол. Достаточно несложного вычисления (см. п. 9), чтобы убедиться, что каждая парабола получается при отклонении частиц с определенным

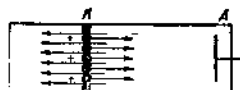


Рис. 13. Получение канальовых лучей по Гольштейну; появившиеся у катода положительные ионы летят к катоду и выходят наружу через канал в нем.

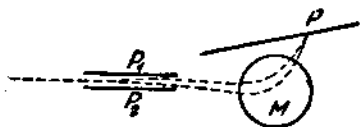


Рис. 14. Схематическое изображение масс-спектрографа Астона. Канальовый луч сначала отклоняется в электрическом поле (между пластинами конденсатора P_1 и P_2), а затем в магнитном поле (намагниченном катушкой M) вверх. Как показали Астон и Фаулер, можно при этом, подбирая размеры и расположение приборов, добиться того, что частицы канальовых лучей

с одинаковым отношением $\frac{e}{m}$ «фокусируются» в одной и той же точке P фотографической пластинки. Парабола Дж. Дж. Томсона, которая вместе с тем изображает спектр скоростей этих частиц, сжимается здесь в одну точку P ; на фотографической пластинке получают таким образом «спектр масс», как он изображен на рис. 15.

значением $\frac{e}{m}$ и что отдельным точкам

этой параболы соответствуют различные скорости частиц; следы частиц с меньшими скоростями находятся на большем расстоянии от вершины параболы в соответствии с большей степенью отклонения. Таким образом каждой величине $\frac{e}{m}$ соответствует определенная парабола, и поэтому, если измерить положение отдельных парабол, можно легко определить удельные заряды содержащихся в луче ионов, а этим самым и их массы (если известна величина их заряда, которая представляет собой целое кратное элементарного заряда). Самую совершенную аппаратуру этого рода сконструировал Астон (см. п. 12).

«Масс-спектрограф Астона» (конструкцию его см. рис. 14; параболы по Томсону (рис. 15) дает возможность непосредственного определения масс. Это определение уже потому превосходит

«Масс-спектрограф Астона» (конструкцию его см. рис. 14; параболы по Томсону (рис. 15) дает возможность непосредственного определения масс. Это определение уже потому превосходит

химические методы, что здесь на самом деле определяются массы отдельного иона, между тем как химия всегда измеряет среднюю величину массы очень большого числа частиц. Ниже мы еще вернемся к этим работам.

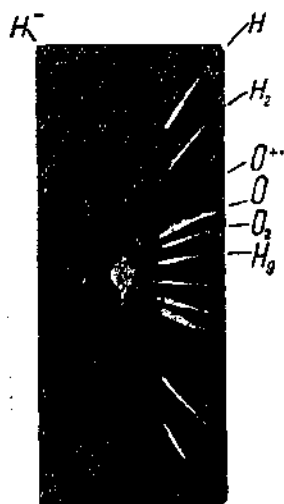


Рис. 15. Параболы катодных лучей по Дж. Дж. Томсону. На основании этих снимков отклонений может быть установлена связь между отдельными параболом и химическими элементами и соединениями. Электрические и магнитное отклоняющие поля параллельны к касательным в вершинах парабол (по Geiger-Scheel, Handbuch der Physik 22).

11. Радиоактивные лучи.

До сих пор мы занимались только искусственно полученными лучами. Но существуют, как известно, и естественные лучи в виде излучения, исходящего из радиоактивных веществ. При этом различают три различных рода лучей:

1. α -лучи. Опыты отклонения этих лучей показали, что это положительно заряженные частицы, отклоняющиеся гораздо меньше, чем катодные лучи, и потому гораздо более тяжелые, чем электроны. Значение $\frac{e}{m}$ для них соответствует дважды ионизованному атому гелия, т. е. частице He^{++} . Что мы здесь имеем дело действительно с частицей He^{++} , а не с однократно заряженной частицей с атомным весом 2, обладающей тем же удельным зарядом, доказывает самым убедительным образом следующий произведенный Резерфордом опыт: ему удалось получить α -частицы в разреженном сосуде; если затем заставить газ, состоящий из α -частиц, светиться, то в спектральном аппарате наблюдаются линии гелия.

2. β -лучи. Как показали опыты с отклонением их, эти лучи состоят из электронов и отличаются от катодных лучей только своей скоростью; в то время как с катодными лучами

удалось достигнуть скоростей, отличающихся от скорости света на несколько процентов, скорости β -лучей отличаются от скорости света всего на несколько промиллей.

3. γ -лучи. Они не отклоняются ни в электрическом, ни в магнитном поле. Это лучи света с очень короткой длиной волны (ультрафиолетовые лучи).

Приведем еще два опыта, которые, повидимому, однозначно свидетельствуют о корпускулярной природе α -и β -лучей. Особенно важно для нас здесь констатировать, что сразу представляется совершенно невозможным понять эти опыты с другой точки зрения, кроме той, что перед нами здесь действительно отдельные частицы. Тем не менее мы в ближайшей лекции приведем ряд опытов над теми же лучами, из которых, повидимому, столь же однозначно будет вытекать, что эти лучи представляют собой волновой процесс.

Сначала мы рассмотрим явления сцинтилляции, о которых мы говорили уже в конце последней лекции, когда шла речь о методах определения числа Лошмидта. Если вблизи радиоактивного пре-

парата поместить флюоресцирующий экран, мы заметим, что вещество экрана внезапно то тут, то там начинает светиться. Имея часы, снабженные «самосветящимся» циферблатом, легко можно убедиться с помощью лупы в существовании этих вспышек. Светящееся вещество состоит из слоя радиоактивного вещества, на который наложен слой цинковой обманки. В том месте, где в этот слой попадает радиоактивное излучение, он начинает светиться, и при достаточном увеличении можно на самом деле видеть появление в отдельных точках ряда вспышек. Эти явления как будто заставляют предположить, что радиоактивное излучение (α - и β -лучи) состоит из ряда отдельных частиц и что флюоресцирующий экран начинает светиться там, где об него ударяется одна из таких частиц. —

Другое наглядное доказательство корпускулярной природы этих лучей дает другой метод счета отдельных частиц при помощи счетчика Гейгера. Последний в существенной своей части состоит из металлической пластинки, против которой находится металлическое острие (рис. 16); все вместе находится в сосуде, наполненном газом (воздухом). К пластинке и острию прикладывается напряжение такой величины, что, несмотря на действие острия, искры еще нет. Если теперь мимо острия пролетит α -частица, то она ионизирует молекулы воздуха, и которые она ударится, и этого ничтожного изменения в распределении силы поля достаточно для того, чтобы между острием и пластинкой возникла искра. После этого разряда острие и пластинка опять заряжаются и все повторяется сначала. Каждая пролетающая частичка вызывает таким образом

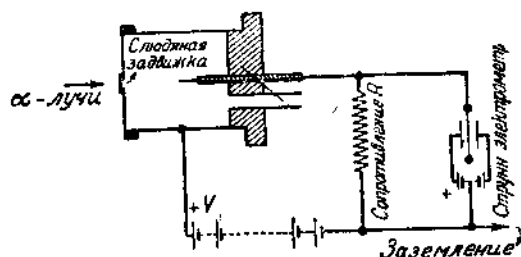


Рис. 16. Схематическое изображение счетчика Гейгера для регистрации α - и β -частиц. Приложенное напряжение как раз такой величины, что самостоятельный разряд между острием и стенкой счетчика еще не наступает. Разряд вызывается пролетающей ионизирующей частицей. Для ограничения тока и для прекращения разряда служит сопротивление R . Число разрядов можно сосчитать, например, с помощью регистрирующего аппарата (телефонного усилителя), индуктивно связанного с этим током, или прямо при помощи струнного электрометра, как это изображено на рисунке (по Hevesy и Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität).

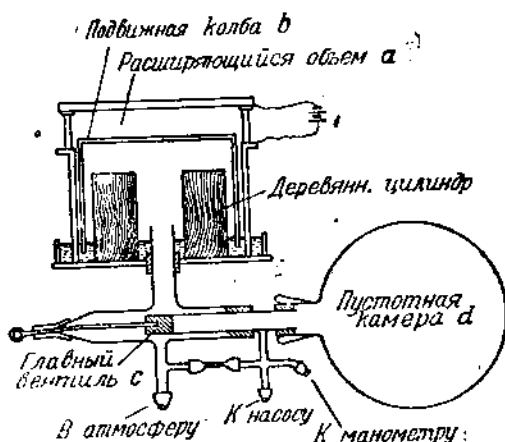


Рис. 17. Схематическое изображение туманной камеры Вильсона. Подвижной поршень внезапно опускается, потому что открывается главный вентиль C и устанавливается сообщение между вакуумной камерой d и частью прибора, находящейся под поршнем (см. Hevesy и Paneth).

мгновенный разряд, который можно регистрировать соответствующими приборами или непосредственно слушать ухом при помощи телефонного усилителя.

Самый наглядный метод для доказательства корпускулярной природы радиоактивного излучения дает туманная камера Вильсона, в которой отдельные частицы могут быть непосредственно видны (рис. 17). Если чистый водяной пар, свободный от всяких ядер конденсации в форме частиц пыли и т. п., настолько охладить внезапным расширением, что давление станет больше давления насыщенного пара, то этот пар не сможет конденсироваться в капельки за отсутствием ядер конденсации; мы получим тогда пересыщенный водяной пар. Если теперь в этот пар влетит α -частица, то она столкнется с молекулами пара и

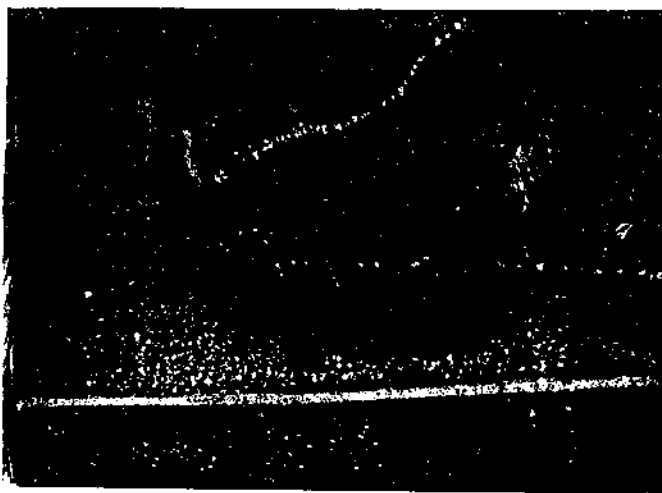


Рис. 18. Вильсоновский снимок при помощи туманной камеры. Виден толстый прямой след α -частицы (с изгибом на конце) и тонкий многократно изогнутый след β -частицы.

ионизует их. Но ионы действуют как ядра конденсации и около них молекулы пересыщенного пара конденсируются в капельки. Таким образом путь α -частицы представится нам в виде ряда водяных капелек. Остроумная конструкция аппарата дает возможность одним поворотом крана одновременно заставить водяной пар расширяться до пересыщения, освободить путь радиоактивным лучам через пар, осветить все и моментально сфотографировать. На пластинке виден тогда ряд прямолинейных и ломаных путей.

Пути α -частиц можно отличать от путей β -частиц не только по большему ионизационному действию первых (более сильная конденсация), но и по большему пробегу соответственно их большей массе (более интенсивные, более прямые, более длинные, менее изломанные пути) (рис. 18). Если собрать достаточно большое количество снимков, можно сделать статистические выводы относительно средней длины пробега, величины отклонения и т. д.

12. Гипотеза Прюта. Масс-спектрограф. Изотопия.

Убедившись в корпускулярной природе заряженных частиц, испускаемых радиоактивными веществами, мы можем заняться поставленным вначале вопросом о построении атомов и молекул из элементарных частиц. Еще в начале прошлого столетия Прют выдвинул гипотезу о том, что все атомы в конце концов построены из атомов водорода. Но эта гипотеза была забыта, когда химики перешли к более точному определению атомных весов химических элементов. Если бы гипотеза Прюта была правильна, то все атомы должны были бы обладать весом, равным весу целого числа атомов водорода. Но оказалось, что у целого ряда атомов это не так; резкий пример отклонения от целочисленности представляет хлор с атомным весом, который, будучи отнесен к весу водорода, как единице, равен 35,5.

Явления, наблюдаемые при радиоактивном распаде, впервые навели на мысль о том, что элементы, которые химически оказывались совершенно чистыми, на самом деле представляют собой смесь атомов различных сортов, обладающих хотя и одинаковым строением, но различной массой. Такие химически совершенно эквивалентные атомы с различной массой называются изотопами. Для лучшего понимания последующего напомним в кратких чертах периодическую систему элементов (таблица 1). Химическое поведение каждого элемента уже во многом определяется тем местом, которое он занимает в этой системе. Так, например, щелочные металлы, обладающие одинаковыми химическими свойствами, стоят в одном вертикальном ряду; за ним следует ряд щелочно-земельных металлов, благородных металлов, тяжелых металлов и т. д. и, наконец, ряд галоидов и благородных газов. Первоначально элементы были размещены в этой схеме на основании их атомных весов; в настоящее время их располагают в системе по заряду их ядра, как мы увидим ниже.

В конце периодической системы находятся обычные радиоактивные элементы. Они тоже могут быть размещены в определенном порядке по своим химическим свойствам. Так, например, радий принадлежит к группе щелочно-земельных металлов и должен, следовательно, в периодической системе занять место в вертикальном ряду ниже бария и кальция. Эманация радия ведет себя как благородный газ, и потому должна занять место в системе под гелием и неоном. На основании этих и подобных им фактов был выведен следующий закон радиоактивного смещения: излучение одной α -частицы (потеря заряда $+2e$) перемещает остающийся атом в периодической системе на два места влево, т. е. в направлении к меньшим валентностям по водороду; например, радий, отдав одну α -частицу, превращается в эманацию радия. Отдача же одной β -частицы (отдача одного заряда $-e$) перемещает остающийся атом на одно место вправо. Если проследить по этому правилу три радиоактивных ряда (рис. 19), то оказывается, что многим местам системы соответствует несколько элементов. Приведем один наиболее характерный пример. Согласно закону радиоактивного смещения, в том месте периодической системы, в котором находится обыкновенный свинец, должны кроме того быть помещены конечные продукты трех радиоактивных рядов RaG, AcD и ThD, так как всем трем присущ характер свинца, что неоспоримо доказано на опыте. Сюда нужно присоединить RaD, AcB, ThB и RaB. Все эти элементы;

Таблица 1
Периодическая система элементов 1

	I	II	III	V	V	V	VI	VII	VIII
1	1 H 1,0078								2 He 4,002
2	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,00	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,183	
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 31,02	16 S 32,06	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944	
→ 4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,94
4	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,93	34 Se 78,962	35 Br 79,916	36 Kr 83,7	37 Rb 85,44
5	37 Rb 85,44	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 93,3	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	58 Ce 140,12	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 144,912	62 Sm 150,03	63 Eu 151,96
7	87 Fr 223,02	88 Ra 226,025	89 Ac (227)	90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,029	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)

Между 57 La и 72 Hf должны быть помещены редкие земли:

58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (144,912)	62 Sm 150,03	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25
65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,967

Числа перед символами элементов означают "порядковые номера", числа под ними — атомные веса. Последнее выстроено из отчета Между-народной Комиссии атомных весов за 1922 г. Двойная стрелка — означает места, где атомный вес не постоянен (изотопный состав).

1. Некоторые цифры изменены из издания О. Гана (O. Hahn), Ver. dtscb. chem. Ges. 66 (1938).

Таблица 2

Таблица изотопов¹

Изотопы размещены в порядке их распространенности; радиоактивные изотопы снабжены звездочкой

Элемент	Z	Изотопы	Элемент	Z	Изотопы
H	1	1, 2, 3	Ru	44	102, 101, 104, 100, 99, 98, 98*
He	2	4, 3	Ag	47	107, 109
Li	3	7, 6	Cd	48	114, 112, 110, 113, 111, 116, 115
Be	4	9, 8	In	49	115
B	5	11, 10	Sn	50	120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 121, 112, 114, 115
C	6	12, 13	Sb	51	121, 123
N	7	14, 15	Te	52	130, 128, 126, 125, 124, 122, 123, 127*
O	8	16, 18, 17	J	53	127
F	9	19	Xe	54	129, 132, 131, 134, 136, 130, 128, 124, 126
Ne	10	20, 22, 21	Cs	55	133
Na	11	23	Ba	56	138, 135, 136, 137
Mg	12	24, 25, 23	La	57	139
Al	13	27	Ce	58	140, 142
Si	14	28, 29, 30	Pr	59	141
P	15	31	Nd	60	146, 144, 142, 145*
S	16	32, 34, 33	Ta	73	181
Cl	17	35, 37, 39	W	74	184, 186, 182, 183
Ar	18	40, 38	Re	75	187, 185
K	19	39, 41*	Os	76	192, 190, 189, 188, 186, 202, 200, 199, 201, 198
Ca	20	40, 44	Hg	80	204, 196
Sc	21	45	Tl	81	205, 206, 207, 208, 210, 208, 206, 207, 204, 203, 205, 209, 210*, 211*, 212*, 214*
Ti	22	48, 50	Pb	82	209, 210*, 211*, 212*, 214*
V	23	51	Po	84	210*, 211*, 212*, 214*, 215*, 219*, 218*
Cr	24	52, 53, 60, 54	Em	86	222*, 219*, 220*
Mn	25	55	Ra	88	226*, 223*, 224*, 228*
Fe	26	56, 54	Ac	89	227*, 228*
Co	27	59	Th	90	232*, 227*, 228*, 230*, 234*
Ni	28	58, 60			
Cu	29	63, 65			
Zn	30	64, 66, 68, 67, 70			
Ga	31	69, 71			
Ge	32	74, 72, 70, 73, 76, 75, 71, 77			
As	33	75			
Se	34	80, 78, 76, 82, 77, 74			
Br	35	79, 81			
Kr	36	84, 86, 82, 83, 80, 78			
Rb	37	85, 87*			
Sr	38	88, 86, 87			
Y	39	89			
Zr	40	90, 94, 92, 96*			
Nb	41	93			
Mo	42	98, 96, 95, 92, 94, 100, 97			
			Pa	91	231*, 234*
			U	92	238*, 234*

Было произведено много тщательных исследований изотопов, и общий результат их может быть сформулирован следующим образом. Все элементы (в химическом смысле) или обладают целым атомным весом, или состоят из смеси различных сортов атомов с целыми атомными весами.

¹ По докладу О. Гана. Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1933.

Из практических соображений мы давно уже относим атомные веса не к атомному весу водорода, равному 1, а к атомному весу кислорода, равному 16. Для понимания существующих здесь соотношений это оказалось очень удачным приемом. Целочисленность весов изотопов при этом выступает гораздо яснее, чем в том случае, если бы мы считали $H = 1$. Правда, если принять $O = 16$, то атомный вес водорода получает величину не 1, а 1,0078, но зато атомные веса всех других чистых изотопов выражаются почти точно целыми числами.

Чтобы стало понятным, отчего это происходит, мы должны несколько забежать вперед и сказать, что массы атомов почти полностью концентрированы в атомных ядрах. Каждый атом состоит из ядра, окруженного облаком электронов (см. п. 13). Это ядро и есть существенная часть атома. Результат исследований Астона мы должны отнести к ядрам: каждое ядро состоит из целого числа водородных ядер или протонов, положительно заряженных первичных атомов, сцементированных несколькими отрицательными электронами (см. впрочем приложение к русскому изданию).

Отклонения от целочисленности, так называемые дефекты масс, могут быть теоретически истолкованы на основании выдвинутой теорией относительности положения, что каждой энергии E соответствует масса m , связанная с ней соотношением

$$E = mc^2.$$

Мы не будем останавливаться на точном обосновании этого основного закона, а ограничимся тем, что покажем при помощи мысленного эксперимента, что дело идет здесь не о каком-нибудь мелочном теоретическом умушловании, а о весьма простом эффекте. Представим себе замкнутый ящик, на противоположных концах которого находятся два совершенно одинаковых прибора (I и II), сконструированных таким образом, что они могут в течение короткого промежутка времени испускать световой сигнал в определенном направлении, а также целиком поглощать сигнал, прибывающий к ним (рис. 20). Пусть прибор I в определенный момент времени испускает световой сигнал в направлении прибора II . В результате процесса излучения прибор I , а с ним вместе и весь ящик, испытывает отдачу. Появление этой последней обусловлено давлением излучения; давление это было впервые экспериментально наблюждено Лебедевым и в полном согласии с теорией. Позднее оно исследовалось также Гуллем и др., а в последнее время очень точно изучено Герлахом и его учениками. Под влиянием этой отдачи ящик в течение того промежутка времени, за который свет перейдет от I к II , будет перемещаться в противоположном направлении, и придет в состояние покоя только тогда, когда свет достигнет прибора II и его давление полностью затормозит движение ящика. Поменяем теперь оба прибора местами, что не внесет никаких изменений, так как они имеют одинаковые массы.

Пусть после этого прибор II испускает по направлению к прибору I то же самое количество световой энергии, вследствие чего весь ящик снова перемещается влево на то же расстояние, что и раньше; после этого мы опять



Рис. 20. Иллюстрация мысленного эксперимента Эйнштейна для доказательства соотношения $E = mc^2$. Прибор I излучает по направлению к приемнику II определенную световую энергию E , вследствие чего весь ящик испытывает смещение, обратное движению светового сигнала.

меняем оба прибора местами. Этим путем было бы возможно перемещать ящик на любое расстояние, хотя внутри ящика и вокруг него ни малейшего изменения не происходило бы, что находится в очевидном противоречии с законом движения центра инерции.

Это противоречие, однако, тотчас исчезает, если принять в расчет положение Эйнштейна об эквивалентности энергии и массы. Испуская световой сигнал в первой стадии нашего мысленного эксперимента, первый прибор отдает определенное количество энергии E , вследствие чего его энергия, а тем самым и его масса становятся меньше. Энергия второго прибора с поглощением светового сигнала становится больше и, следовательно, масса этого прибора становится тоже больше, так что второй прибор становится тяжелее первого. Обмен местами обоих приборов вследствие закона движения центра инерции возможен только таким образом, что весь ящик при этом снова перемещается направо на определенное расстояние. Если же задаться вопросом о той связи, которая должна существовать между массой и энергией для того, чтобы перемещение ящика под влиянием давления светового луча было компенсировано перемещением приборов, то достаточно небольшого вычисления (см. приложение V), чтобы получить приведенную выше формулу Эйнштейна.

Вернемся теперь к проблеме дефектов массы. Когда водородные ядра (протоны) соединяются с электронами в сложные ядра, то вообще говоря происходит выделение энергии; для того, чтобы от образующегося при этом конечного продукта, т. е. от ядра высшего элемента, отщепить один протон или одну α -частицу, мы должны сообщить ему энергию (за исключением радиоактивных веществ, у которых такой процесс отщепления может происходить самопроизвольно, т. е. без предварительного сообщения энергии). Но эта потеря энергии при соединении протонов и электронов в ядре эквивалентна по Эйнштейну потере массы, так что получившееся в виде конечного продукта ядро легче суммы весов его составляющих в изолированном состоянии. Приведем еще численный пример: больше всего потеря массы при образовании одного атома гелия из четырех атомов водорода. Совокупная масса последних равна $4 \cdot 1,008$, а масса атома гелия равна $4,002$. Следовательно, количество энергии, освобождающейся при соединении четырех атомов водорода в один атом гелия, согласно формуле Эйнштейна, равно

$$E = (4 \cdot 1,008 - 4,002) \cdot c^2 = 0,27 \cdot 10^{20} \text{ эрг/моль.}$$

Следовательно, для того, чтобы расщепить атом гелия на четыре атома водорода, необходимо сообщить ему по меньшей мере такую энергию; чтобы наглядно представить порядков величины этой энергии, перечислим ее в большие калории на один моль; мы получим огромную величину в $6,9 \cdot 10^8$ кг-кал. на моль. Для сравнения напомним, что теплоты сгорания обычно порядка до 100 кг-кал. на моль.

Таким образом измерения дефектов массы, произведенные Астоном с величайшей точностью, дают нам сведения о «теплотах образования» ядер и, следовательно, об энергетических соотношениях при образовании ядер. При этом обнаруживается вполне закономерный ход. Оказалось целесообразным разделить ядра на четыре группы, в зависимости от того, делятся ли их атомные веса на 4 без остатка или с остатками в 1, 2 или 3. Так как в ядре четыре протона (с двумя электронами) соединяются, как предполагают, в одну α -частицу, то очевидно, что ядра первой группы

должны состоять из одних α -частиц, а ядра других групп будут содержать еще слабо связанные протоны. На рис. 21 приведены энергии связи (а следовательно, и дефекты массы); мы видим, что сначала они сильно возрастают, а потом перед радиоактивными элементами снова слабо спадают.

Здесь мы упомянем еще о знаменитых опытах Резерфорда и его учеников над расщеплением ядра. Пользуясь Вильсоновским методом, им удалось доказать, что α -частица, пролетая через вещества с малым атомным весом, может иногда так сильно столкнуться с их атомами, что α -частица застревает в ядре и вместо нее из ядра вылетает протон, который легко узнать по его следу на фотографии Вильсона (рис. 22). Точное определение энергетических соотношений показывает, что энергии вылетающего протона и вновь образовавшегося атома вместе взятые больше, чем энергия бомбардирующей α -частицы. Мы имеем здесь, следовательно, процесс, подобный взрыву (с выделением

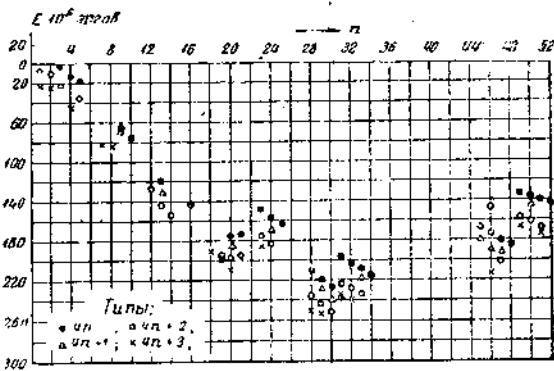


Рис. 21. Диаграмма энергий связи (дефектов массы) в эргах в зависимости от A , где A есть наибольшее целое число, не превышающее четырехкратного атомного веса соответствующего элемента; на рисунке ясно видно различие между отдельными четырьмя группами, о которых говорится в тексте (делящимися на 4 с остатками 0, 1, 2, 3) (по Гамову).

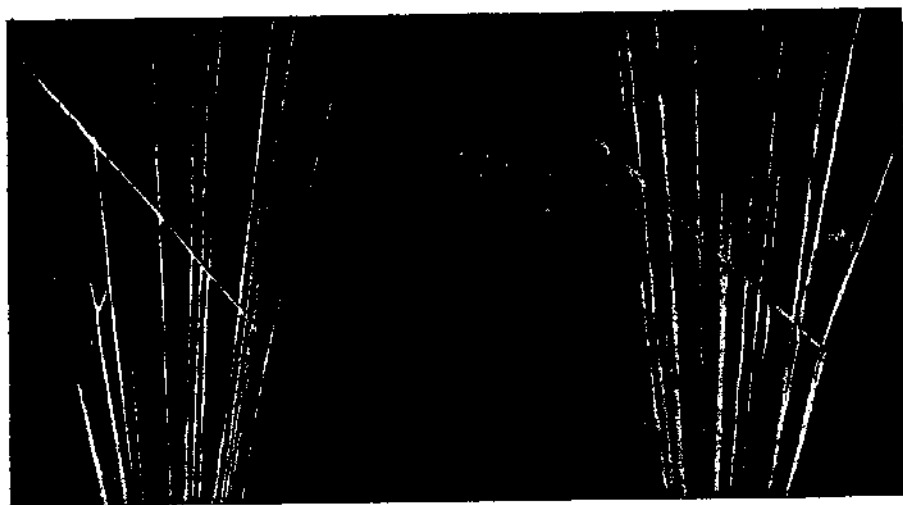


Рис. 22. Стереоскопический Вильсоновский снимок процесса расщепления атома (по Блеккету). Превращение азота с поглощением α -частицы. Ясно видно разделение луча (пути α -частицы); из двух ветвей более слабая соответствует протону, выбитому из ядра азота, а более сильная — ядерному остатку.

энергии), вызванному α -частицей. Рисунок Блэккетта дает нам стереоскопический снимок этого столкновения при помощи Вильсоновского метода; ясно видно раздвоение падающего луча.

Величайший успех в этой области выпал недавно на долю двух учеников Резерфорда — Кокрофта и Уолтона. Они работали не с α -лучами, а с протонными лучами, которым они сообщали ускорение в пустотной трубке (400—600 kV), и затем заставляли их падать на литий. Атомный вес лития равен 7, и, следовательно, можно ожидать, что он состоит из одной α -частицы и трех слабо связанных протонов. Так как, далее, заряд ядра равен 3, то в его ядре должны быть еще два электрона. Если протон столкнется с ядром лития, то можно думать, что он соединится с тремя протонами этого ядра и его двумя электронами в новую α -частицу с большим выделением энергии и что эта энергия выбросит с большой скоростью обе α -частицы. Этот именно процесс и был наблюден названными учениками. Таким образом здесь перед нами случай расщепления одного атома на два равных осколка. Впрочем, подобные же попытки расщепления оказались успешными и по отношению к другим элементам, в частности в случае легкого изотопа лития, а также в случае бора и фтора.

Учение о строении ядра тем самым обогатилось еще одним достижением. По целому ряду основных вопросов физики ядра имеется еще в настоящее время значительная неясность, и тем не менее именно эта часть физики представляет собой чрезвычайно благодарную область работы как для теоретиков, так и для экспериментаторов.

13. Строение атомов.

В последних лекциях мы познакомились с природой тех элементарных частиц, из которых строятся атомы и которые излучаются радиоактивными веществами при их распаде. Перейдем теперь к вопросу о том, каким образом эти элементарные частицы соединяются в целые атомы. Один из важнейших методов для изучения строения атома заключается в том, что излучаемое вещество освещают какими-либо лучами и затем исследуют, что произошло с этими лучами после прохождения их через материю.

Начнем с рассеяния света атомами. Согласно представлению Максвелловской электромагнитной теории света, свет (а также рентгеновы лучи) состоит из периодически изменяющегося электромагнитного поля. Если световая волна попадает на заряженную частицу, то эта последняя увлекается в колебательное движение и при том тем сильнее, чем легче частица и чем ближе частота падающего света к собственной частоте связанной частицы. Таким образом, во-первых, электроны, обладающие малой массой, будут гораздо сильнее приведены в колебательное движение, чем протоны или еще более тяжелые частицы; во-вторых, видимый свет приведет в колебательное движение преимущественно только частицы, находящиеся у поверхности атома и потому сравнительно слабее связанные, между тем как для того, чтобы привести в колебательное движение электроны, находящиеся дальше внутри атома и сильнее связанные, нужны уже рентгеновы лучи.

Но колеблющаяся заряженная частица действует, как известно, как антенна, испуская сама тоже электромагнитные колебания в виде сфери-

ческих волн. Энергия, полученная (свободным или слабо связанным) электроном в единицу времени от падающего луча и превращенная в рассеянное излучение, равна (приложение VI)

$$J = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) J_0,$$

где J_0 означает интенсивность падающего луча. Если каждый атом содержит n электронов, участвующих в этом процессе рассеяния, и если N есть число атомов в единице объема, то потеря энергии падающего луча на 1 см пути, т. е. коэффициент поглощения, равна по Дж. Дж. Томсону

$$\frac{nNJ}{J_0} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) nN.$$

Если известно N , то, измерив поглощение рентгеновых лучей, можно определить число n . Повторим, однако, еще раз, что необходимым условием применимости этой формулы является с одной стороны достаточно большая жесткость рентгеновых лучей и с другой — не слишком большой порядковый номер атома, потому что иначе электроны внутри атомов не могут рассматриваться практически как свободные, что мы предположили в своих вычислениях.

Измерения показали, что для более легких атомов, которые могли быть таким образом исследованы, n приблизительно равно половине атомного веса.

Приведем здесь еще наглядное истолкование формулы Томсона. Она дает потерю энергии световой волны, падающей на свободный электрон: так как интенсивность J_0 падающей волны определяется как энергия, падающая на 1 см², а J означает всю рассеянную энергию, то частное J/J_0 имеет размерность площади. Последнюю можно приравнять к эффективному сечению электрона $a^2\pi$ и мы получим

$$\frac{J}{J_0} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = a^2\pi,$$

а следовательно,

$$a = \sqrt{\frac{8}{3} \frac{e^2}{mc^2}}.$$

Эта величина известна как „радиус“ электрона. Ее определяют так: энергия, которая нужна для того, чтобы сообщить шару радиуса a заряд e , равна $a \frac{e^2}{a}$, где a есть численный множитель, зависящий от распределения заряда внутри шара и имеющий величину порядка 1. Согласно принципу Эйнштейна, эта энергия должна быть связана с массой уравнением

$$a \frac{e^2}{a} = mc^2,$$

откуда

$$a = a \frac{e^2}{mc^2},$$

что согласуется с выведенным раньше радиусом действия, если принять

$$a = \sqrt{\frac{8}{3}}.$$

Замечательно в этом рассуждении то, что мы здесь не пользуемся гипотетической экстраполяцией электростатики на внутренность электрона, а оперируем с точечным электроном. Радиус a играет здесь собственно роль «неопределенности положения электрона». Ниже мы познакомимся с отношениями неопределенности между координатами и скоростями; там речь идет об «относительных» неопределенностях, здесь же — об «абсолютной». Это замечание может оказаться небесполезным для будущей квантовой электродинамики.

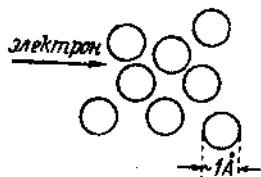


Рис. 23. Прохождение электронов через материю; согласно представлению кинетической теории газов молекулы суть тела размером $\sim 1 \text{ Å}$; если бы они были непроницаемы для электрона, то последний не мог бы пройти через тонкую фольгу.

Перейдем теперь к опытам, служащим для изучения строения атома при помощи рассеяния электронных лучей. Опыты эти производились преимущественно Ленаром и его учениками при помощи катодных лучей. Мы видели уже в первой лекции, что атомы имеют диаметр порядка 10^{-8} см. Если представлять себе атомы массивными шариками по схеме рис. 23, то частица катодного луча, сталкиваясь с этими шариками, должна была бы полностью затормозиться по истечении короткого времени. Однако систематические исследования Ленара показали как раз обратное. Оказалось,

что для быстрых электронов атомы почти вполне прозрачны. Это привело его к представлению, что атом состоит из очень малого непроницаемого центра, который он назвал динамидой; этот центр окружен облаком слабо связанных с ним и между собой электронов, не представляющих почти никакого препятствия для попадающих в них частиц катодного луча. Создав эту гипотезу, Ленар стал истинным основателем современного представления об атоме.

Однако общепризнанным отцом атомной теории является Резерфорд, приступивший к тем же исследованиям с лучшими средствами и развивший их далее. Именно ему мы обязаны конкретными количественно определенными представлениями о строении атомов. В своих опытах Резерфорд пользовался не сравнительно легкими электронами, как Ленар, а гораздо более тяжелыми α -частицами (рис. 24). В виду своей большой массы эти частицы при столкновениях с электронами атома весьма мало отклоняются от своего пути и потому регистрируются только столкновения с тяжелыми частицами. Чтобы приблизительно представить себе различие пробегов электронов и α -частиц, можно уподобить их легкой ружейной дроби и тяжелым гранатам.

Из опытов Резерфорда, во-первых, с полной определенностью вытекает вывод, установленный еще Ленаром, а именно, что атом, если не считать большого тяжелого ядра, почти совершенно пуст. Так как α -частица заметно отклоняется от своего пути только при столкновении с ядром, то в распределения интенсивности рассеянных тонкой пластинкой α -ча-

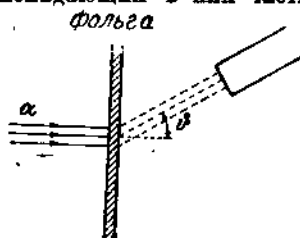


Рис. 24. Схема опыта для наблюдения движения α -частиц; с помощью счетчика Гейгера можно сосчитать число α -частиц, которые отклоняются на определенный угол θ , от своего первоначального направления.

сти, можно сделать вывод о законе отклонения. Было установлено с полной определенностью, что отклоняющая сила есть Кулонова сила $\frac{2Ze^2}{r^2}$,

где $2e$ есть, как известно, заряд α -частицы, а Ze есть заряд ядра. Пути α -частиц представляют собой гиперболы с фокусом в ядре (рис. 25). Вывод формулы рассеяния Резерфорда мы приводим в приложении VII.

Далее, опыты эти показали, что заряд ядра Z^1 равен порядковому номеру элемента в периодической системе Менделеева. Чтобы атом был нейтральным, число это должно совпадать с установленным из опытов с рассеянием числом электронов в окружающем ядро электронном облаке. Химическое поведение атома, конечно, определяется только внешними электронами; следовательно, решающее значение имеет здесь не масса, а «атомный номер», равный заряду ядра. Этот заряд у всех изотопов один и тот же.

В случае почти центральных столкновений, т. е. отклонений под большими углами, наблюдаются отступления от распределения рассеянных α -частиц, определяемого законом Кулона. Отсюда приходится сделать тот вывод, что закон Кулона имеет силу только для расстояний не больше 10^{-12} см. Это представляют себе таким образом, что и ядру присуща конечная протяженность и что «радиус ядра» имеет величину именно этого порядка.

По Резерфорду атом с ядром имеет следующий вид: в центре атома находится ядро; оно состоит из n_+ протонов и n_- электронов, вследствие чего заряд его равен

$$Ze = (n_+ - n_-)e;$$

масса его, если не учитывать дефект массы, о котором мы говорили выше, равна n_+ , если относить ее к $H=1$. Если есть изотопы, то они должны иметь тот же заряд ядра, и потому могут состоять только из

$$n_+ \pm x \text{ протонов}$$

и

$$n_- \pm x \text{ электронов.}$$

Вокруг ядра нейтрального атома движутся, как уже упоминалось, Z электронов, заполняющих шар радиуса $\sim 10^{-8}$ см. Чтобы дать представление о размерах и пустоте, существующей в атоме, приведем следующий пример. Если представить себе каплю воды раздувшейся до размеров земного шара, а атомы ее увеличенными в той же пропорции, то диаметр атома окажется равным нескольким метрам. Диаметр же ядра составит тогда не больше $\frac{1}{100}$ мм, и того же порядка размеры имеют и Z электронов, вращающихся в шаре, соответствующем атому.

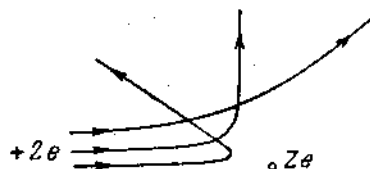


Рис. 25. Отклонение α -частиц ядром с зарядом, равным Z ; пути α -частиц представляют собой гиперболы.

¹ Собственно говоря Z есть не заряд ядра, а так называемый «зарядный номер», т. е. число, показывающее, во сколько раз заряд ядра больше заряда протона. Однако для краткости мы будем употреблять это название. *Прим. ред.*

III. ВОЛНЫ-ЧАСТИЦЫ.

14. Волновая теория света. Интерференция и диффракция.

В последней лекции мы познакомились с рядом опытов, результаты которых никоим образом нельзя истолковать иначе, как допуская, что материя построена из мельчайших кирпичей корпускулярной природы, из протонов и электронов. В особенности, напоминаем еще раз, это подтверждается на снимках в Вильсоновской камере, на которых непосредственно видны пути отдельных частиц. Теперь мы познакомимся с опытами, которые, по видимому, столь же неопровержимо приводят к тому

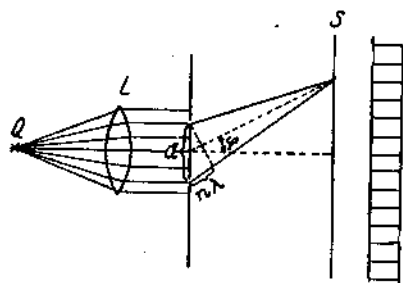


Рис. 26. Диффракция луча от двух почти совпадающих узких щелей; на экране получается система равноотстоящих светлых и темных полос.

представлению, что луч, состоящий из молекул или электронов, представляет собой группу волн. Однако прежде чем перейти к этим опытам, мы кратко напомним основные свойства всякого волнового движения на примере явлений диффракции света.

В течение 18-го столетия почти все физики были сторонниками эмиссионной теории Ньютона, согласно которой свет состоит из определенного количества мельчайших частиц, испускаемых источником света, а волновая теория Гюйгенса имела очень мало сторонников (среди них

великого математика Эйлера). Но положение дела совершенно изменилось в начале 19-го столетия, когда Юнг сделал открытие, что два световых луча при известных условиях могут ослабить друг друга — явление, которое с точки зрения теории Ньютона совершенно не находило объяснения. Дальнейшие исследования Юнга и Френеля привели к результатам, определенно свидетельствующим в пользу волновой теории Гюйгенса, так как явления интерференции света могут быть истолкованы только с точки зрения последней.

Остановимся здесь в кратких чертах на опыте Юнга с интерференцией света (рис. 26). Пусть одноцветный (мономатический) источник света Q освещает сквозь линзу L параллельными лучами двойную щель в диафрагме B . На экране S за диафрагмой появляется система равноотстоящих светлых и темных полос. Появление этих полос объясняется следующим образом. Из обоих отверстий диафрагмы исходят сферические волны, „когерентные“, т. е. могущие интерферировать между

собой. Оба волновые движения налагаются друг на друга и усиливаются там, где максимум одной волны совпадает с максимумом другой волны; там же, где максимум одной волны совпадает с минимумом другой, обе волны уничтожают друг друга. Отсюда можно вывести, в каких местах экрана должны появляться яркие полосы: это те точки, расстояния которых от обоих отверстий диафрагмы различаются между собой на целое кратное длине волны. Из рис. 26 видно, что эта разность расстояний равна $d \sin \varphi$ (d есть расстояние между двумя отверстиями, а φ — угол отклонения); таким образом на экране получается:

$$\left. \begin{array}{l} \text{яркая полоска, если } d \sin \varphi = n\lambda \\ \text{темная полоска, если } d \sin \varphi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda \end{array} \right\} (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Подобную же картину мы получим при прохождении света сквозь одну щель. Явление это можно в грубых чертах представить себе таким образом, что исходящие из отдельных точек щели элементарные волны Гюйгенса интерферируют друг с другом. Но в сравнении с предыдущим здесь имеются два существенных различия. Во-первых, нетрудно видеть, что соотношение

$$d \sin \varphi = n\lambda \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

(d есть ширина щели) теперь определяет не светлые, а наоборот, темные места.

Действительно, волны, исходящие из щели диафрагмы в направлении, определяемом этим соотношением, обладают в этом случае одинаково часто любой „фазой“, т. е. количество волн, имеющих у экрана максимум, равно числу таких, которые достигают экрана с минимумом; те и другие тушат друг друга. Далее оказывается, что не все дифракционные максимумы имеют одинаковую яркость, как раньше; наоборот, их интенсивность убывает очень сильно от среднего максимума в обе стороны, что показано на рис. 27 в виде волнистой линии. Следует еще указать на то, что с уменьшением щели дифракционная картина раздвигается; это вытекает из приведенного выше соотношения, определяющего положения дифракционных минимумов, или же непосредственно явствует из рис. 27.

Тот факт, что форма дифракционной картины существенно зависит от длины волны света, дает возможность производить спектральные исследования с помощью явлений интерференции (дифракционные решетки и эшелоны — ступенчатые решетки, интерферометр Перо-Фабри, пластинка Люмьера). Для получения дифракционных картин необходимо, чтобы ширина применяемой щели была порядка длины световой волны. Поэтому, чтобы получить интерференцию рентгеновых лучей, приходится брать решетки с постоянными порядка $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ см}$. Лауэ показал, что такие решетки природа дает нам в кристаллах, в которых постоянная решетки имеет именно этот порядок величины. Если пропустить рентгенов луч сквозь кристалл, то действительно получаются типичные явления интерференции. Можно их истолковать, по Брэггу, как интерференцию лучей, отраженных от различных

плоскостей решетки (рис. 28). Впрочем, Комптону и другим ученым удалось получить интерференцию рентгеновых лучей и от искусственных решеток; это возможно при скользящем падении лучей.

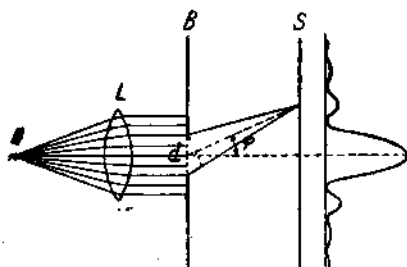


Рис. 27. Явление диффракции луча при прохождении сквозь узкую щель. Изображение имеет большой максимум интенсивности для угла отклонения $\varphi = 0$ и кроме того ряд равноотстоящих максимумов интенсивности, становящихся все слабее с увеличением угла отклонения.

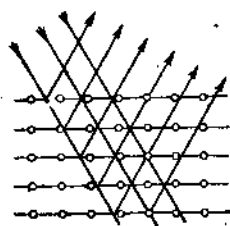


Рис. 28. Диффракция рентгеновых лучей в кристалле. Согласно Брэггу лучи отражаются от плоскостей решетки кристалла и при этом интерферируют.

Сопоставим еще здесь на общей шкале (рис. 29) длины волн известных в настоящее время видов лучей. Масштаб взят логарифмический, следовательно, приведенные числа суть показатели степеней числа десять. В качестве единицы выбрано $\lambda_0 = 1$ см. В большой области волн, применяемых в беспроводной телеграфии, примыкает область инфра-крас-

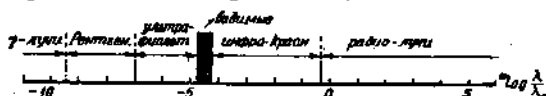


Рис. 29. Шкала волн различной длины (в логарифмическом масштабе); за единицу расстояния взято $\lambda_0 = 1$ см.

ных волн, действующих на наши чувства как тепловые лучи. За ней следует сравнительно узкая область видимого света ($6000 - 2000 \text{ \AA}$), за которой следует область ультра-фиолетовых лучей и лучей Шумана, переходящая затем в область рентгеновых лучей ($100 - 0,05 \text{ \AA}$). Ряд заканчивается радиоактивными γ -лучами, доходящими почти до $0,001 \text{ \AA}$.

15. Кванты света.

Как ни блестяще оправдались классические представления при истолковании явлений интерференции, они все же оказались несостоятельными при объяснении процессов излучения и поглощения света. Здесь классическая электродинамика и классическая механика становятся совершенно неприменимыми.

Чтобы дать несколько примеров этой несостоятельности, вспомним, например, тот экспериментальный факт, что водородный атом испускает бесконечный ряд резких спектральных линий. Но этот атом имеет только

один электрон, вращающийся вокруг ядра. Согласно правилам электродинамики, такой движущийся с ускорением электрон постоянно излучает, теряя при этом энергию. Вследствие этого орбита его должна все более и более приближаться к ядру, пока он в конце концов не упадет на него. Электрон, первоначально вращающийся вокруг ядра с определенной частотой, будет испускать свет этой частоты, а в случае, если частота вращения будет (непрерывно) меняться в течение процесса излучения, он будет излучать и частоты, отличающиеся от основной частоты; при всем том остается совершенно непонятным тот факт, что спектр водорода состоит из ряда отдельных резко очерченных линий.

Далее, остается необъяснимой устойчивость атомов. Вспомним для сравнения систему планет, которые в возмущенном состоянии вращаются вокруг солнца по определенным неизменным орбитам. Однако, если бы вся солнечная система приблизилась, например, к Сириусу, то одного этого приближения было бы достаточно для того, чтобы все планеты отклонились от своих орбит. Если бы затем солнечная система снова удалилась от Сириуса, то после этого все планеты вращались бы по новым орбитам с новыми временами оборота и новыми скоростями. Если бы электроны в атоме были подчинены тем же механическим законам, что и планеты в солнечной системе, то столкновение одного атома с другим должно было бы иметь своим последствием полное изменение основных частот всех электронов, так что атом после столкновения должен был бы испускать свет совершенно других длин волн, чем до этого. Этому противоречит тот основной опытный факт, что атом газа, претерпевающий, согласно кинетической теории газов, примерно 100 миллионов столкновений в секунду, тем не менее продолжает и после этого испускать те же резко очерченные спектральные линии.

Наконец, классическая механика и статистика оказываются несостоятельными при объяснении законов теплового излучения. Мы вернемся еще ниже (лекция VI) к этому комплексу вопросов, чтобы остановиться на нем подробнее. Здесь же приведем только результат, к которому эти рассуждения привели Планка (1900 г.). Он пришел к тому выводу, что для понимания законов теплового излучения должна быть принята следующая гипотеза: излучение и поглощение света материей происходят не непрерывно, а конечными „квантами энергии“ $h\nu$ (h — постоянная Планка $= 6,54 \cdot 10^{-27}$ эргов в секунду, а ν — число колебаний в секунду). Однако при этом все же сохранялась связь с электромагнитной теорией света, поскольку явления распространения света (дифракции и интерференции) должны подчиняться законам классической теории.

Эйнштейн пошел в этом отношении еще на один шаг дальше Планка: он предложил не ограничивать квантовый характер излучения одними процессами излучения и поглощения света, а считать его свойством света вообще. Согласно предложенной им гипотезе квантов света (фотонов), свет состоит из квантов (корпускул) с энергией $h\nu$, движущихся в пространстве со скоростью света. Как ни смелой кажется эта гипотеза с первого взгляда, существует все же ряд опытов, которые с точки зрения волновой теории вряд ли могли бы найти объяснения, а на основе гипотезы световых квант тотчас же становятся понятными. Ниже мы подробнее рассмотрим эти опыты, которыми пользовался сам Эйнштейн для подтверждения своей гипотезы.

Наиболее непосредственное превращение света в механическую энергию мы наблюдаем при фотоэлектрическом эффекте или фотоэффекте (Герц, Галлявакс, Эльстер и Гейтель, Ладенбург). Если заставить свет малой длины волны (ультра-фиолетовый) падать в высоком вакууме на металлическую поверхность (поверхность щелочного металла), то прежде всего мы заметим, что поверхность заряжается положительно (рис. 30); она отдает, следовательно, отрицательное электричество в форме электронов, выходящих из этой поверхности. Можно поэтому, с одной стороны, собрать эти электроны и измерить весь исходящий из металлической поверхности электрический ток, а с другой — определить скорость электронов при помощи отклонения их, или путем создания поля обратного направления. Точные опыты показали, что скорость электронов

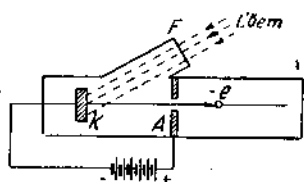


Рис. 30. Получение фотоэлектронов (по Ленару). Свет падает через окошко F на катод K ; из него вылетают фотоэлектроны, которые ускоряются или замедляются полем между K и A .

не зависит, как это можно было бы ожидать, от интенсивности света: с увеличением силы света увеличивается только их число и притом пропорционально силе света. Скорость же фотоэлектронов зависит только от частоты ν света; для энергии E электронов получается следующее соотношение:

$$E = h\nu - A,$$

где A есть некоторая постоянная, характеризующая металл.

С точки зрения гипотезы световых квант оба результата сразу становятся понятными.

Каждый квант света, падающий на металл, переносит при столкновении с электроном металла всю свою энергию на этот электрон и тем самым выбивает его из металла; выходя из металла, электрон, однако, теряет некоторое количество энергии, равное работе A выхода его из металла. Число выбитых электронов равно числу действующих на металл квантов света, а это число определяется силой падающего света.

Еще более наглядное доказательство существования квантов света мы находим с опытах Эдгара Мейера и В. Герлаха, наблюдавших фотоэффект у маленьких металлических пылинок; освещая эти последние ультра-фиолетовым светом, можно и здесь освобождать фотоэлектроны и положительно заряжать частицы металла. Здесь, однако, имеется преимущество: в этом случае можно наблюдать процесс заряжения частиц, заставляя их парить в электрическом поле примерно так, как в капельном методе Милликана для определения электрического элементарного заряда; испускание фотоэлектрона проявляется тогда в ускорении, обусловленном увеличением заряда.

Если принять, что падающий свет действительно представляет собой электромагнитное переменное поле, то из величины частиц можно вычислить время, которое нужно для того, чтобы металлическая пылинка поглотила энергию этого поля в количестве, необходимом для испускания одного фотоэлектрона. Время это порядка нескольких секунд. Если бы классическая теория света была правильна, то до истечения этого промежутка времени, считая от начала действия излучения, пылинка не должна была бы испустить ни одного фотоэлектрона. В противоречии с этим опыт обнаружил, что испускание фотоэлектронов начинается непосред-

ственно вслед за началом излучения. Очевидно, что это нельзя объяснить иначе, как с помощью представления, что свет состоит из потока квантов, которые могут выбить из металлической пылинки электрон тотчас же после того, как они упадут на него. Упомянем еще и другой результат: среднее время, необходимое для выделения из определенной частицы металла одного фотоэлектрона, равно как раз промежутку в несколько секунд, вычисленному на основе классической теории.



16. Квантовая теория атома.

Первоначальная квантовая гипотеза Планка гласила, что каждой линии спектра соответствует гармонический осциллятор определенной частоты ν . В противоречии с классической теорией этот осциллятор не может поглощать и выделять любое количество энергии, а только количества, кратные $h\nu$. Нильсу Бору мы обязаны здесь крупным шагом вперед, так как он установил связь между всеми этими „осцилляторами“ и структурой атома. Он отказался от идеи, что электроны действительно ведут себя как осцилляторы, т. е., что они связаны квазиупруго. Основная его мысль такова: атом не ведет себя как классическая механическая система, могущая поглощать сколь угодно малые количества энергии. Если исходить из факта существования резко очерченных линий излучения и поглощения, с одной стороны, и Эйнштейновской гипотезы световых квант — с другой, то скорее следует сделать тот вывод, что атом может существовать только в определенных дискретных стационарных состояниях с энергиями $E_0, E_1, E_2, \dots$. В таком случае поглощаться могут только такие спектральные линии, энергия которых $h\nu$ такова, что она как раз может перевести атом из одного стационарного состояния в другое, более высокое. Следовательно, линии поглощения определяются уравнениями

$$E_1 - E_0 = h\nu_1, E_2 - E_0 = h\nu_2, \dots,$$

где E_0 означает энергию самого низкого состояния, в котором атом находится при отсутствии какого-либо возбуждения.

Если атом возбуждается каким-либо процессом, т. е. если он переводится в состояние с энергией $E_n > E_0$, то он может обратно выделить эту энергию в виде излучения. Он может при этом излучать все те кванты, энергия которых равна разности между энергиями двух стационарных состояний. Следовательно, линии излучения определяются соотношением

$$E_n - E_m = h\nu_{nm}.$$

Прямым подтверждением этой теории может служить следующий факт: если гипотеза Бора правильна, то возбужденный атом обладает различными возможностями возвращаться в основное состояние путем отдачи энергии излучения. Так, например, атом, находясь в третьем возбужденном состоянии, может отдать избыток своей энергии по сравнению с основным состоянием либо излучая линию частоты $h\nu_{30}$, либо переходя сначала в первое возбужденное состояние с энергией E_1 и излучая квант энергии $h\nu_{31}$, и излучая вторично (частоту ν_{10}), возвращаясь в основное состояние и т. д. (рис. 31). Так как вся излученная энергия должна быть всегда одной и той же, а именно, равной $E_3 - E_0$, то между излученными частотами должно существовать соотношение

$$\nu_{30} = \nu_{31} + \nu_{10} = \nu_{32} + \nu_{20} = \nu_{32} + \nu_{21} + \nu_{10}.$$

Этот комбинационный принцип должен обладать всеобщей значимостью и представляет собой положение теории, которое легко проверить на опыте. Правда исторически дело происходило как раз наоборот. Еще за 8 лет до создания теории Бора геттингенский физик Ритц вывел этот комбинационный принцип на основе экспериментально найденного и сопоставленного спектроскопического материала. Впрочем, далеко не все возможные „комбинационные линии“ на самом деле наблюдаются с заметной интенсивностью.

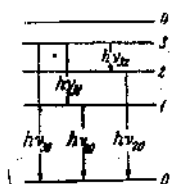


Рис. 31. Комбинационный принцип Ритца.

Атом в третьем возбужденном состоянии может излучать свою энергию либо в виде одного кванта света с частотой ν_{30} либо двумя квантами, частоты которых, сложенные вместе, должны быть равны частоте ν_{30} .

Дальнейшее прямое подтверждение теории Бора о существовании дискретных уровней энергии в атоме мы находим в опытах Франка и Герца. Если сообщать атомам энергию каким-либо образом, например ударами электронов, т. е. обстреливая их электронами, то они в состоянии принимать только такие количества энергии, которые как раз соответствуют энергии возбуждения этих атомов.

Если, например, обстреливать атом электронами, кинетическая энергия которых меньше первой ступени возбуждения $E_1 - E_0$ атомов, то не происходит вообще никакой передачи энергии от ударяющего электрона атому (кроме того небольшого количества энергии, которое передается по законам упругого удара и проявляется только в кинетической энергии относительного движения обоих сталкивающихся партнеров). Таким образом в случае слабых ударов атомы в основном своем состоянии остаются устойчивыми. К таким слабым ударам принадлежат также те удары, которые испытывает атом газа вследствие теплового движения газовых частиц. Это легко вычислить следующим образом: согласно выводам первой главы этой книги, средняя кинетическая

энергия газовой частицы $E = \frac{3}{2} kT$, где $k = \frac{R}{L} =$

$= 1,37 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; если бы вся эта энергия превратилась при столкновении в энергию возбуждения, то на получившую удар частицу был бы перенесен квант энергии $h\nu = \frac{3}{2} kT$, где ν , при $T = 300^\circ \text{ К}$ (комнатная температура), приблизительно равно 10^{13} сек^{-1} . Однако частоты линий поглощения, лежащих в видимой и инфра-красной части спектра, равны примерно $10^{14} - 10^{15} \text{ сек}^{-1}$. Поэтому „тепловое возбуждение“ газовых атомов возможно лишь при высоких температурах.

Вернемся теперь к опытам Франка и Герца с ударами электронов. Если энергия электронов E меньше первой ступени возбуждения $E_1 - E_0$, то атомы остаются в основном состоянии. Если E становится больше, чем $E_1 - E_0$, но все еще меньше, чем $E_2 - E_0$, то столкновение переводит атом в первое возбужденное состояние; в соответствии с этим, атом, возвращаясь в свое основное состояние, излучает только линию ν_{10} . Если $E + E_0$ лежит между E_2 и E_3 , то атом, получивший удар, может переходить как в первое, так и во второе возбужденное состояние и может тогда излучать линии ν_{20} , ν_{21} , ν_{10} и т. д. (рис. 32 и 33). С другой стороны, можно также измерять энергии электронов после удара, заставляя их тормозиться в поле обратного направления с известной раз-

ностью потенциалов и затем измеряя число прошедших электронов. Оказалось, что и здесь соблюдаются энергетические соотношения: энергия, которую электрон теряет при столкновении с атомом, в точности равна энергии возбуждения $E_n - E_0$ атома.

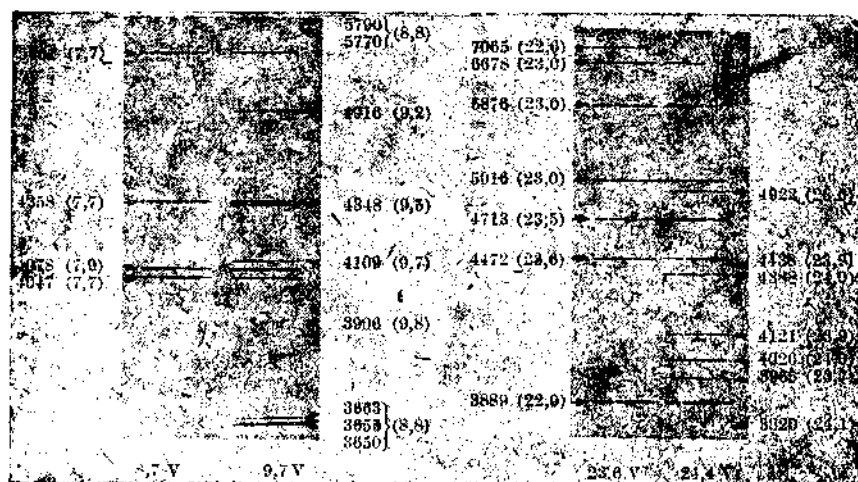


Рис. 32 и 33. Возбуждение спектральных линий ударом электронов (по Герцу). В спектре появляются только те линии, для которых потенциал возбуждения (числа в скобках) меньше энергии электронов (показаны под снимками). Рис. 32 относится к ртути а рис. 33—к галлию. Длины волн показаны в огистремах (Hertz, Z. Physik 22, 24).

17. Эффект Комптона.

Все описанные до сих пор явления доказывают только то, что обмен энергией между светом и атомами (или между электронами и атомами) происходит квантами. Корпускулярная природа самого света наиболее убедительно доказывается законами изменения частот при рассеянии рентгеновых лучей. В одной из прежних лекций (II, п. 13) мы рассмотрели классическую теорию рассеяния рентгеновых лучей от сравнительно слабо связанных (почти свободных) электронов и пришли к тому выводу, что рассеянное излучение обладает всегда той же частотой ν , что и первичное излучение, потому что электрон колеблется с той же частотой, что и вектор электрического поля падающей световой волны, и, подобно всякому колеблющемуся диполю, излучает вторичную волну той же частоты.

Комптон исследовал рассеяние рентгеновых лучей от куска парафина и нашел, что луч, рассеянный под углом 90° , имеет большую длину волны, чем первичный луч, т. е. что ν рассеянной волны меньше ν падающей волны, что стоит в противоречии с учением классической теории. Если стоять на точке зрения волновой теории, то это явление необъяснимо.

Однако этот результат может быть без труда истолкован по Комптону и Дебаю, если рассматривать процесс корпускулярно, как упругий удар двух частиц, электрона и светового кванта (рис. 34). В самом деле, если световой «квант $h\nu$ » встречает электрон, то он сооб-

даст ему кинетическую энергию и, следовательно, сам теряет энергию. Рассеянный квант света должен поэтому иметь меньшую энергию $h\nu'$. Точное вычисление потери энергии производится так же, как в случае удара двух упругих шаров; общий импульс и общая энергия до и после столкновения должны быть одинаковы. Подробные вычисления мы дадим в приложении VIII, а здесь сообщим только результат. Формула Комптона для изменения длины волны светового кванта после рассеяния гласит

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

($\lambda_0 = \frac{h}{mc} = 0,0242 \text{ \AA}$ — длина волны Комптона). Таким образом, увели-



Рис. 34. Эффект Комптона. При столкновении светового кванта с электроном первый передает часть своей энергии второму, вследствие чего длина волны при рассеянии увеличивается.

чение длины волны совершенно не зависит от величины самой длины волны, а зависит исключительно от угла рассеяния φ .

Эти утверждения теории могут быть подробно проверены на опыте и оказываются правильными. Сначала самому Компону удалось подтвердить зависимость изменения длины волны от угла рассеяния в той форме, как она дана в его формуле. Затем удалось непосредственно наблюдать предсказываемые теорией «электроны отдачи», поглощающие в виде кинетической энергии потерю $h\nu - h\nu'$ энергии кванта. Они были найдены не только в процессах рассеяния от твердых тел, но и в процессах в Вильсоновской камере, где можно распознать непосредственно пути движения этих электронов по их следам, состоящим из конденсированных

водяных капель.

Но, как показали Комpton и его ученик Симон, можно пойти еще и дальше и экспериментально проверить предсказываемое теорией соотношение между углами рассеяния кванта света φ и электрона Φ . Правда, квант света не оставляет в камере никакого следа, но можно определить направление рассеянного кванта в том случае, когда этот последний снова рассеивается и снова освобождает своим ударом электрон; в таком случае мы получим направление рассеянного кванта, если соединим прямой линией начальные точки следов, образованных траекториями обоих вырванных ударом кванта электронов. Правда, при практическом осуществлении опыта экспериментатор остается в большой неуверенности, так как в виду наличия многих следов не всегда удастся однозначно установить связь между двумя следами в указанном выше смысле (т. е., что они вызваны одним и тем же квантом). При всем том Компону и Симону удалось с достаточной надежностью установить согласие между теорией и экспериментом.

Дальнейшее подтверждение правильности наших представлений о механизме эффекта Комптона даны были Боте и Гейгером. Они рассеивали рентгеновы лучи в водороде и с помощью счетчика Гейгера регистрировали появляющиеся от удара электроны; с помощью другого счетчика они устанавливали моменты появления рассеянного кванта света. (Счетчик не реагирует, правда, непосредственно на падающий квант света, но зато воспринимает реакцию на электроны, освобожденные квантом света в камере счетчика). Этим путем им удалось доказать,

что выделение этих электронов происходит в тот же момент, что и рассеяние кванта света.

Таким образом, эффект Комптона дает нам прекрасный пример процесса, в котором свет ведет себя как частицы вполне определенной энергии (и импульса); объяснить результат этого опыта с точки зрения волновой теории, по видимому, совершенно невозможно. С другой стороны явления интерференции совершенно не удается привести в согласие с корпускулярной природой света. Разъяснить это противоречие в теории света до недавнего времени казалось невозможным.

18. Волновая природа материи. Теория де-Бройля.

Эта дилемма еще более расширилась, когда в 1925 г. де-Бройль выдвинул гипотезу, что тот же дуализм волн и корпускул, существующий для света, должен существовать и для материи. Материальной частице должна соответствовать материальная волна, как кванту света соответствует световая волна, причем связь между этими двумя диаметрально противоположными воззрениями должна быть снова выражена соотношением $E = h\nu$. Так как, далее, энергия и импульс суть с точки зрения теории относительности равноправные величины (импульс есть пространственная составляющая релятивистского четырехмерного вектора, временная составляющая которого есть энергия), то очевидно, чтобы быть последовательным, нужно и импульс p тоже написать в виде $p = h\tau$; если ν означает число колебаний в единицу времени, то τ должно означать число волн в единице длины и, следовательно, должно быть равно обратной величине длины волны λ колебательного процесса; мы имеем поэтому $p = \frac{h}{\lambda}$.

Этот перенос понятия волны из оптики в механику может быть осуществлен вполне последовательно. Однако прежде чем перейти к подробному рассмотрению этого вопроса, мы считаем необходимым еще раз указать на «иррациональность» (по Бору) этой связи между понятием корпускулы и понятием волны: E и p относятся к материальной частице исчезающе малых размеров, между тем как ν и τ относятся к волне, бесконечно протяженной в пространстве и времени. Вряд ли наша фантазия могла бы придумать два ряда понятий, которые казались бы столь несоединимыми, как эти, а между тем, согласно квантовой теории, они должны быть тесно связаны между собой. Разрешение этого парадокса мы рассмотрим позже.

Займемся сначала дальнейшим формальным развитием теории де-Бройля. Материальная частица с импульсом p и энергией E связана, следовательно, с бесконечно протяженной волной вида

$$u(x, t) = A e^{2\pi i (\nu t - \tau x)}$$

двумя соотношениями:

$$E = h\nu, \quad p = h\tau.$$

Эта волна перемещается в пространстве с определенной скоростью, так называемой фазовой скоростью u . Величину ее можно получать непосредственно, если рассматривать поверхности (плоскости) постоянной фазы:

$$\varphi = \nu t - \tau x = \text{const} \quad \text{или} \quad x = \frac{\nu}{\tau} t + \text{const};$$

то выделение этих электронов происходит в тот же момент, что и рассеяние кванта света.

Таким образом, эффект Комптона дает нам прекрасный пример процесса, в котором свет ведет себя как частицы вполне определенной энергии (и импульса); объяснить результат этого опыта с точки зрения волновой теории, повидимому, совершенно невозможно. С другой стороны явления интерференции совершенно не удается привести в согласие с корпускулярной природой света. Разъяснить это противоречие в теории света до недавнего времени казалось невозможным.

18. Волновая природа материи. Теория де-Бройля.

Эта дилемма еще более расширилась, когда в 1925 г. де-Бройль выдвинул гипотезу, что тот же дуализм волн и корпускул, существующий для света, должен существовать и для материи. Материальной частице должна соответствовать материальная волна, как кванту света соответствует световая волна, причем связь между этими двумя диаметрально противоположными воззрениями должна быть снова выражена соотношением $E = h\nu$. Так как, далее, энергия и импульс суть с точки зрения теории относительности равноправные величины (импульс есть пространственная составляющая релятивистского четырехмерного вектора, временная составляющая которого есть энергия), то очевидно, чтобы быть последовательным, нужно и импульс p тоже написать в виде $p = h\tau$; если ν означает число колебаний в единицу времени, то τ должно означать число волн в единице длины и, следовательно, должно быть равно обратной величине длины волны λ колебательного процесса; мы имеем поэтому $p = \frac{h}{\lambda}$.

Этот перенос понятия волны из оптики в механику может быть осуществлен вполне последовательно. Однако прежде чем перейти к подробному рассмотрению этого вопроса, мы считаем необходимым еще раз указать на «иррациональность» (по Бору) этой связи между понятием корпускулы и понятием волны: E и p относятся к материальной частице исчезающе малых размеров, между тем как ν и τ относятся к волне, бесконечно протяженной в пространстве и времени. Вряд ли наша фантазия могла бы придумать два ряда понятий, которые казались бы столь несоединимыми, как эти, а между тем, согласно квантовой теории, они должны быть тесно связаны между собой. Разрешение этого парадокса мы рассмотрим позже.

Займемся сначала дальнейшим формальным развитием теории де-Бройля. Материальная частица с импульсом p и энергией E связана, следовательно, с бесконечно протяженной волной вида

$$u(x, t) = Ae^{2\pi i(\nu t - \tau x)}$$

двумя соотношениями:

$$E = h\nu, \quad p = h\tau.$$

Эта волна перемещается в пространстве с определенной скоростью, так называемой фазовой скоростью u . Величину ее можно получить непосредственно, если рассматривать поверхности (плоскости) постоянной фазы:

$$\varphi = \nu t - \tau x = \text{const} \quad \text{или} \quad x = \frac{\nu}{\tau} t + \text{const};$$

отсюда следует

$$u = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\varphi = \text{const}} = \frac{v}{\tau} = v\lambda.$$

Так как v в общем случае есть функция λ или наоборот, то приведенное выше выражение содержит закон дисперсии волн.

Но понятие фазовой скорости есть не более чем математическая конструкция, поскольку она не может быть установлена экспериментально. Ибо для измерения этой скорости было бы необходимо нанести отметку на бесконечно протяженной гладкой волне и затем измерять скорость перемещения этой отметки. Нанести же отметки на движущуюся волну можно только налагая на нее другие волны, которые в определенном месте взаимно усиливают друг друга и образуют в гладкой волне местный максимум. Можно поставить вопрос о скорости, с которой передвигается этот максимум; ее называют групповой скоростью.

Общее вычисление ее мы приводим в приложении IX; здесь же мы ограничимся рассмотрением простого частного случая, дающего тот же результат и особенно ясно демонстрирующего разницу между фазовой и групповой скоростью. Пусть на первичную волну, имеющую вид косинусообразного колебания, накладывается волна такой же амплитуды и немного отличной частоты v' или длины λ' . В этом случае, как известно, появляются биения. Воспользуемся максимумом этих биений в качестве отметки на нашей волне. Нас интересует, следовательно, скорость, с которой передвигается максимум биений.

Налагая обе волны, мы получаем колебание, уравнение которого имеет вид:

$$u(x, t) = \cos 2\pi(vt - \tau x) + \cos 2\pi(v't - \tau'x).$$

По правилам тригонометрии это выражение может быть преобразовано следующим образом:

$$u = 2 \cos 2\pi \left(\frac{v-v'}{2}t - \frac{\tau-\tau'}{2}x \right) \cos 2\pi \left(\frac{v+v'}{2}t - \frac{\tau+\tau'}{2}x \right).$$

Это уравнение выражает, следовательно, колебание, частота которого равна $\frac{v+v'}{2}$, а длина волны равна $\frac{2}{\tau+\tau'}$ с относительно медленно изменяющейся амплитудой (биение). Как видно из формулы, фаза передвигается со скоростью $\frac{v+v'}{\tau+\tau'}$, максимум же амплитуды передвигается со скоростью $\frac{v-v'}{\tau-\tau'}$. В пределе $v' \rightarrow v$ и, следовательно, $\tau' \rightarrow \tau$ мы получим отсюда для фазовой скорости найденную уже раньше величину

$$u = \frac{v}{\tau} = v\lambda,$$

а групповая скорость в пределе равна

$$U = \lim_{v' \rightarrow v} \frac{v-v'}{\tau-\tau'}.$$

Но эта предельная величина выражает как раз производную от числа колебаний ν по волновому числу τ , если рассматривать ν как функцию от τ (закон дисперсии); следовательно, мы имеем

$$U = \frac{d\nu}{d\tau} = \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)}.$$

Как показано в приложении IX, это выражение для групповой скорости справедливо и в общем случае.

Применим найденные формулы к случаю свободной частицы, движущейся со скоростью v . Если ввести сокращение $\beta = \frac{v}{c}$, то мы имеем в этом случае (применяя релятивистские формулы для энергии и импульса)

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{m_0 c}{h} \frac{c}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \tau = \frac{p}{h} = \frac{m_0 c}{h} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Фазовая скорость тогда будет

$$u = \frac{\nu}{\tau} = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{v};$$

она, следовательно, больше скорости света c , если скорость частицы меньше c . Следовательно, фазы материальных волн распространяются со скоростью большей скорости света—новое доказательство того, что фазовая скорость не имеет никакого физического значения. Для групповой же скорости мы получаем соотношение:

$$U = \frac{d\nu}{d\tau} = \frac{\frac{d\nu}{d\beta}}{\frac{d\tau}{d\beta}};$$

она в точности равна скорости частицы, ибо

$$\frac{d\nu}{d\beta} = \frac{m_0 c}{h} \frac{c\beta}{(\sqrt{1-\beta^2})^3}, \quad \frac{d\tau}{d\beta} = \frac{m_0 c}{h} \frac{1}{(\sqrt{1-\beta^2})^3}$$

и потому

$$U = c\beta = v.$$

Последнее обстоятельство очень заманчиво. Прежде всего появляется увлекательная возможность рассматривать материальную частицу как волновой пакет, получившийся от наложения ряда волн. Но эта попытка наталкивается на непреодолимые затруднения, так как такой пакет в общем случае расплывается в течение короткого времени. Достаточно вспомнить соответствующее явление в случае водяных волн. Если в каком-нибудь месте гладкой поверхности создать волновой максимум, то он в течение короткого времени полностью расплывается в стороны.

19. Экспериментальное доказательство существования материальных волн.

После того как была высказана смелая гипотеза де-Бройля о том, что материя представляет собой волновой процесс, естественно возник

вопрос, поддается ли эта гипотеза экспериментальной проверке и если да, то каким образом. Впервые Эйнштейн указал, что с волновой точки зрения легко объяснить вырождение электронов в металлах, выражающееся в ненормальных теплоемкостях металлов. Это явление было известно теоретикам еще до гипотезы де-Бройля. Мы остановимся на этом подробнее в VI лекции.

Далее, из исследований Девиссона и Джермера было известно, что при отражении электронных лучей от металлов наблюдаются отклонения от результата, который следует ожидать на основе классической

теории: в некоторых направлениях отражается больше электронов, чем в остальных; существует, следовательно, нечто в роде селективного отражения под известными углами. Эльзассер первый высказал предположение, что здесь происходит диффракция электронных волн от решетки металла наподобие диффракции рентгеновых лучей от кристалла. Точные исследования, произведенные вслед за этим Девиссоном и Джермером, действительно обнаружили явления интерференции точно такого же вида, как обнаруженные Лауэ интерференции рентгеновых лучей.

Дальнейшие опыты, произведенные Г. П. Томсоном, Руппом и др., показали, что, если пропу-

Рис. 35. Диффракция электронных лучей от тонкой серебряной пластинки (по Г. Марку и Р. Вирляу). Скорости электронов (86 kV ускоряющего напряжения) соответствует де-Бройлевская длина волн в 0,0645 Å. Продолжительность снимка 0,1 сек.

скают электронные лучи сквозь тонкие пластинки (металлов, слюды), то получается явление диффракции того же рода, как кольца Дебая-Шеррера при интерференции рентгеновых лучей (рис. 35). Далее, пользуясь условиями интерференции и известными значениями постоянных решеток, удалось установить правильность соотношения де-Бройля между длиной волны и импульсом электронных лучей.

Подсчитаем теперь, с какого рода длинами волн мы имеем дело в электронных лучах.

По де-Бройлю $\lambda = \frac{h}{p}$ или, если ограничиться не очень быстрыми электронами, так что можно пренебречь релятивистскими поправками $\lambda = \frac{h}{mv}$. С другой стороны скорость электронов определяется напряжением V , приложенным к катодной трубке: $\frac{m}{2} v^2 = eV$. Отсюда получаем

$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$ или, если подставить численные значения ($e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., $m = 9,0 \cdot 10^{-28}$ г, $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек.):

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA},$$

если V измерять в вольтах. Так, например, ускоряющему напряжению в 10 000 вольт соответствует длина волны в 0,122 Å; следовательно, длины волн практически применяемых электронных лучей лежат, приблизительно, в той же области, что и длины волн жестких рентгеновых лучей.

Изумительно то, что преломление электронных лучей не было открыто раньше, но для развития атомной теории это было большим счастьем. Какое это вызвало бы смутнение, если бы вскоре после открытия катодных лучей были поставлены наблюдения одновременно и для изучения и их заряда и отклонения в поле и их способности интерферировать. Далее, именно на основе того факта, что электрон есть электрически заряженная частица, возникла атомная теория Бора, которая впоследствии послужила основой для дальнейшего развития науки об атоме в волновую механику. В настоящее время техника дифракции электронных лучей настолько развита, что ею пользуются в промышленности для изучения материалов вместо прежних методов, использовавших рентгеновы лучи. Преимущество нового метода заключается в том, что он дает гораздо большие интенсивности, чем в случае рентгеновых лучей. Так, например, интерференционные снимки, для получения которых с рентгеновыми лучами требовалось освещение в течение 24 часов, с электронами получаются при такой же установке в течение примерно одной секунды. Другое преимущество его заключается в том, что, изменяя напряжение трубки, можно по произволу варьировать длину волны электронных лучей; можно непосредственно наблюдать на освещенном экране, как при изменении положения потенциометра изображение сокращается или расширяется.

Но еще поразительнее, чем тот факт, что электроны ведут себя как волны при прохождении через кристаллическую решетку, открытие Штерна и его сотрудников, заключающееся в том, что и молекулярные лучи (H_2 и He), отражаясь от поверхностей кристаллов, обнаруживают явления дифракции; а, ведь, здесь идет речь о частицах материи, из которых строятся не только газы (вспомним кинетическую теорию газов), но и жидкие и твердые тела. Если поймать в сосуд молекулярный луч, диффрагированный от кристаллической решетки, мы найдем в этом сосуде газ с обычными его свойствами.

20. Противоречие между волновой и корпускулярной теорией и его разрешение.

Мы познакомились в этой лекции с рядом фактов, однозначно свидетельствующих, по видимому, о том, что не только свет, но и электроны и материя в некоторых случаях проявляют себя как волновой процесс, а в других случаях—как простые частицы. Как разрешить это противоречие?

Шредингер попытался рассматривать эти частицы, в частности электроны, как волновые пакеты. Однако это осуществить невозможно, во-первых, потому, что такие пакеты, как мы показывали уже выше, с течением времени должны расплываться, и, во-вторых, потому, что попытка описать взаимодействие двух электронов как столкновение двух волновых пакетов в обыкновенном трехмерном пространстве наталкивается на большие затруднения.

Другая попытка принадлежит автору этих строк. Он предположил, что все эти явления происходят по законам вероятности. Каждому состоянию в пространстве соответствует определенная вероятность, которая определяется связанной с этим состоянием волной де-Бройля. Таким образом, механический процесс сопровождается волновым процессом, ведущей волной, значение которой заключается в том, что она определяет вероятность определенного течения механического процесса. Если, например, в каком-либо месте пространства амплитуда ведущей волны равна нулю, то это значит, что вероятность найти электрон в этом месте исчезающе мала. Эта точка зрения была развита далее главным образом Иорданом и Дираком. Но и здесь оказалось, что возникают затруднения, как только нужно описать движение нескольких частиц, взаимодействующих между собой. Если речь идет, например, только о двух частицах, то соответствующая волна вероятности должна зависеть от 8 параметров, а именно, от трех пространственных координат и одной временной координаты каждой частицы. Поэтому невозможно наглядно представить себе ведущую волну в обыкновенном пространстве, для этого надо перейти к восьмимерному пространству, благодаря чему эта точка зрения, конечно, теряет всю свою физическую наглядность.

Окончательное разрешение противоречия между волновой и корпускулярной теорией было дано Гейзенбергом и Бором. По их учению, необходимо задаться вопросом, что это вообще означает, когда говорят о волнообразном, или корпускулярном описании какого-либо процесса. До сих пор мы говорили всегда о волнах и частицах как о данных фактах, не задаваясь вовсе вопросом о том, в праве ли мы вообще принимать, что они действительно существуют. Обстоятельства здесь сходны с теми, которые имели место в эпоху, когда была предложена теория относительности. До Эйнштейна никто не задумывался говорить об одновременном наступлении двух событий, совершенно не отдавая себе отчета в том, может ли быть физически доказано утверждение об одновременности двух событий в различных местах, и имеет ли вообще смысл понятие одновременности. И Эйнштейн действительно показал, что это понятие должно быть релятивизировано, так как два события неодновременные в одной системе координат, в другой системе могут оказаться одновременными.

В таком же смысле мы должны, по мнению Гейзенберга, критически проанализировать понятие частицы и понятие волны. С понятием частицы неразрывно связано представление, что рассматриваемая вещь обладает вполне определенным импульсом и что она в рассматриваемый момент времени находится в определенном месте. Возникает поэтому вопрос, можно ли действительно одновременно точно определить как положение, так и скорость «частицы». Если это не так, — а это действительно не так, — если, следовательно, мы в действительности можем

установить всегда только одно из обоих свойств (обладание определенным положением или определенным импульсом), а относительно другого свойства в тот же момент времени мы на основании опыта ничего вообще сказать не можем, то мы не вправе утверждать, что при изучении этой «вещи» дело действительно идет о частице в обычном смысле. Мы не вправе этого утверждать также и в том случае, если мы хотя и можем установить одновременно оба свойства, но оба с некоторой неточностью, т. е. если мы из нашего опыта можем сделать только тот вывод, что эта «вещь» находится в определенном объеме и что она каким-либо образом движется со скоростью, находящейся в определенном интервале. Позже мы на примере покажем, что одновременное определение места и скорости действительно невозможно в силу подтвержденных опытом квантовых законов.

Каждый опыт мы можем истолковывать либо с корпускулярной либо с волновой точки зрения. Но у нас нет возможности доказать, что мы имели дело действительно с частицами или волнами, так как мы не в состоянии одновременно определить все свойства, характерные для частицы или волны. Мы можем, поэтому, сказать, что волновое и корпускулярное описание следует рассматривать лишь

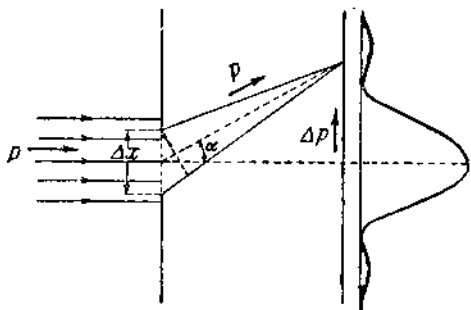


Рис. 36. Диффракция электронов от щели.

как дополняющие друг друга формы рассмотрения одного и того же объективного процесса, допускающего совершенно наглядное истолкование только в определенных предельных случаях. Границы между нашими понятиями частицы и волны определяются как раз ограниченной выполнимостью измерений. Корпускулярное описание означает в основном, что мы производим измерения с той целью, чтобы получить точные данные об энергии и импульсе (например, при эффекте Комптона), а опыты, сводящиеся к определению времени и места, мы можем всегда наглядно истолковать на основе волновых представлений (например, прохождение электронов через тонкие пластинки и наблюдение отклоненного луча).

Перейдем теперь к доказательству нашего утверждения, что невозможно одновременно точно определить положение и импульс, например, одного электрона. Мы покажем это на примере диффракции от щели (рис. 36). Если рассматривать прохождение электрона через щель и наблюдение диффракционной картины как одновременное измерение места и импульса с точки зрения корпускулярного представления, то ширина щели дает неточность Δx , с которой можно определить положение в направлении, перпендикулярном к направлению полета. Ибо появление изображения дает нам только право утверждать, что электрон прошел сквозь щель; в каком месте щели он прошел — остается совершенно неопределенным. В то же время появление изображения на экране с корпускулярной точки зрения можно понять только так, что отдельный электрон испытал в щели отклонение вверх или вниз и что экспериментально установленное изображение образуется в результате статистического наложения друг на друга следов отдельных электронов луча. Таким

образом, отдельный электрон испытывает в щели отклонение, т. е. получает дополнительный импульс Δp , перпендикулярный к первоначальному направлению полета (причем абсолютная величина импульса p остается без изменения). Средняя величина Δp , согласно рис. 36, равна

$$\Delta p \sim p \sin \alpha,$$

где α означает средний угол отклонения. Мы знаем, что экспериментальные результаты могут найти удовлетворительное объяснение на основе волнового представления, согласно которому α связано с шириной щели Δx и длиной волны $\lambda = \frac{h}{p}$ соотношением

$$\Delta x \sin \alpha \sim \lambda = \frac{h}{p}.$$

Отсюда получаем для среднего добавочного импульса в направлении, параллельном к щели, соотношение

$$\Delta p \sim p \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

или

$$\Delta x \Delta p \sim h.$$

Это соотношение называется по Гейзенбергу принципом неопределенности. В нашем примере это означает, следовательно, что при определении положения электрона посредством щели, производимом с погрешностью Δx , частица получает добавочный импульс параллельно к щели указанного порядка величины. Следовательно, из дифракционной картины мы можем определить его импульс только с указанной неопределенностью. Таким образом, согласно принципу неопределенности, h есть абсолютный предел для одновременного измерения координаты и импульса, предел, который в лучшем случае может быть достигнут, но никогда не может быть превзойден. В квантовой механике, впрочем, этот принцип неопределенности имеет общее значение для любой пары «сопряженных переменных».

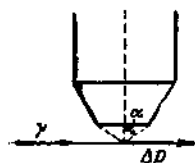


Рис. 37. Определение положения электрона с помощью микроскопа с γ -лучами.

Другой пример принципа неопределенности дает нам определение положения при помощи микроскопа (рис. 37). Здесь ход рассуждения таков: допустим, что мы хотим определить положение электрона оптически, освещая его лучом света и наблюдая рассеянный свет. Из оптики известно, что длина волны примененного света определяет нижнюю границу разрешающей силы, а следовательно, и точность измерения положения. Поэтому, если мы хотим возможно точнее определить положение, то мы должны пользоваться светом возможно более короткой длины волны (γ -лучами). Но применение света короткой длины волны связано с возникновением Комптонова процесса рассеяния света при освещении электрона, который вследствие этого испытывает до известной степени неопределенный обратный удар. Количественные соотношения в этом случае таковы: пусть электрон, находящийся в поле зрения микроскопа, освещается с какой-либо стороны светом частоты ν . Тогда, согласно правилам оптики, положение его может быть определено с точностью

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \alpha}$$

(Δx называется разрешающей силой микроскопа, а угол α — апертурой). Но, согласно корпускулярной теории частица при освещении испытывает Комптоновскую отдачу порядка величины $\frac{h\nu}{c}$, направление которой в такой же мере неопределенно, как и направление рассеянного кванта. Так как квант света наблюдается в микроскопе, то эта неопределенность направления определяется углом апертуры α . Поэтому составляющая импульса электрона, перпендикулярная к оси микроскопа, оказывается после процесса неопределенной, и величина этой неопределенности примерно равна

$$\Delta p \sim \frac{h\nu}{c} \sin \alpha.$$

Следовательно, и здесь мы имеем соотношение, связывающее порядок величины погрешностей:

$$\Delta x \Delta p \sim h.$$

Подобно тому, как каждое определение положения вызывает неопределенность импульса и каждое определение времени вызывает неопределенность энергии (чего мы, впрочем, не доказали), так и обратно, определение импульса или энергии вызывает неопределенность положения или времени. Чем точнее определена энергия или импульс, тем менее точными становятся момент события и положение частицы. В качестве примера можно указать явление так называемой резонансной флуоресценции. Мы выше показали, что если атомы какого-нибудь газа освещать светом частоты ν_{10} , соответствующей разности энергий основного и первого возбужденного состояний, то они переходят в это высшее состояние. Затем они падают обратно в основное состояние с излучением частоты ν_{10} . Если давление достаточно мало, так что в течение жизни атома в возбужденном состоянии происходит малое число газомолекул столкновений, то вся поглощенная энергия снова излучается. Тогда атом ведет себя как классический резонатор, находящийся в резонансе с освещающей его световой волной, и мы говорим о резонансной флуоресценции.

Но энергию возбуждения атомов можно использовать не только для обратного излучения света, но и для других целей, применяя другой газ в качестве индикатора. Если этот последний состоит, например, из двухатомных молекул, связанных не слишком сильно, то энергия, перешедшая к ним при столкновении с возбужденными атомами первого газа, может быть использована для диссоциации (Франк). Если же второй газ одноатомен и имеет более низкий порог возбуждения, чем первый газ, то столкновение молекул обоих газов заставляет его молекулы светиться; это явление называется сенсibilизированной флуоресценцией (Франк). Во всяком случае мы видим, что часть атомов первого газа наверняка переводится действием света в возбужденное состояние. Это можно рассматривать следующим образом: возбуждение монохроматическим светом означает перенос на атомы квантов, энергия которых в точности равна $h\nu_{10}$. Поэтому энергия возбужденных атомов точно известна. Согласно Гейзенберговскому соотношению $\Delta E \Delta t \sim h$, момент времени процесса должен быть, поэтому, совершенно неопределенным. Что это так и есть, становится ясным, если вспомнить, что каждая попытка определения этого момента требует нанесения отметки в первоначальной световой

волне, т. е., следовательно, искажения ее формы. Но это означает нарушение монохроматического характера световой волны, что противоречит исходному допущению. Точное рассмотрение существующих здесь соотношений приводит к тому выводу, что при строгой монохроматичности света момент времени элементарного акта совершенно не поддается наблюдению.

Гейзенберговское соотношение неопределенности может быть также выведено из следующих общих рассуждений. Если мы хотим построить из отдельных волн волновой пакет, обладающий конечным протяжением в направлении x , то нам нужен определенный конечный интервал частот или, так как $\lambda = \frac{h}{p}$, конечный интервал импульсов монохроматических волн. Можно в общем виде показать, что величина волнового пакета связана с требуемым интервалом импульсов соотношением

$$\Delta p \Delta x \sim h.$$

Соответственно можно вывести и аналогичное соотношение

$$\Delta E \Delta t \sim h.$$

Бор обычно говорит, что волновая и корпускулярная точки зрения дополняют друг друга. Это должно означать следующее: если доказан корпускулярный характер какого-нибудь эксперимента, то невозможно одновременно с этим доказать его волновой характер, и наоборот. Поясним это еще на одном примере.

Вспомним опыт Юнга, относящийся к интерференции от двух щелей. Мы получаем в этом случае на экране целую систему интерференционных полос. Если заменить экран фотоэлементом, можно при наличии полос установить корпускулярный характер света. Получается, таким образом, впечатление, будто перед нами такой опыт, в котором одновременно обнаруживаются и волны и частицы. Однако на самом деле это не так: ведь говорить о частице имеет смысл только в том случае, если можно экспериментально установить, по меньшей мере, две точки ее пути, а чтобы говорить о волне должны быть наблюдаемы, по меньшей мере, два интерференционных максимума. Поэтому, если мы хотим «доказать наличие частицы», мы должны установить, прошел ли ее путь к приемнику через верхнюю или нижнюю щель. Поэтому мы должны повторить наш опыт не только сделав экран светочувствительным, но и устроив еще приспособление, которое показало бы, прошел ли свет через верхнюю щель (например, тонкую фотографическую пластинку или что-либо подобное). Но это приспособление в щели не может не отбросить квант света с его невозмущенного пути; следовательно, вероятность наблюдать его на приемнике (экране) теперь будет другая, чем раньше, т. е. предварительное вычисление явлений интерференции на основе волновой теории становится иллюзорным. Если же мы, наоборот, захотим наблюдать интерференцию в чистом виде, то тем самым становится невозможным наблюдение какой-либо другой точки пути кванта света до появления его на экране.

В заключение еще несколько общих замечаний о философской стороне проблемы. Прежде всего ясно, что корпускулярно-волновой дуализм и связанная с ним принципиальная неопределенность вынуждают нас

отказаться от всякой попытки создания какой-либо детерминистической теории. Закон причинности, согласно которому течение событий в замкнутой системе совершенно определяется состоянием системы в момент $t = 0$, теряет во всяком случае свою значимость в смысле классической физики. Если задаться вопросом, существует ли и в новой теории какой-нибудь закон причинности, то при ответе на этот вопрос можно стать на две различные точки зрения. Либо мы рассматриваем процессы со стороны наглядной, придерживаясь корпускулярной и волновой картин,—тогда, разумеется, ни о каком законе причинности не может быть и речи. Либо мы описываем, как это и было сделано при дальнейшем развитии теории, мгновенное состояние системы при помощи некоторой (комплексной) величины ψ , которая удовлетворяет определенному дифференциальному уравнению первого порядка по отношению ко времени, и потому ее изменение во времени однозначно определяется ее видом в момент $t = 0$; следовательно, эта величина ведет себя строго каузально. Однако физический смысл имеет только величина $|\psi|^2$ (квадрат амплитуды) и другие аналогичным образом построенные квадратичные выражения (матричные элементы), которыми ψ определяется только частично. Поэтому даже при полном знании физически определенных величин в момент времени $t = 0$ начальная величина функции ψ принципиально не может быть определена полностью. Такое положение вещей эквивалентно утверждению, что хотя события происходят строго каузально, но первоначальное состояние точно не известно.¹

¹ В действительности это означает только то, что теория еще заключает в себе элементы, которым в природе ничего не соответствует и которые при ее дальнейшем развитии должны быть из нее устранены. *Прим. ред.*

IV. СТРОЕНИЕ АТОМА И ЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ.

31. Атом Бора; стационарные орбиты в случае простых периодических движений.

В п. 15 мы познакомились с рядом аргументов в пользу того положения, что классические законы движения внутри атома теряют свое значение. Вспомним еще раз совершенно непонятное с классической точки зрения существование резких спектральных линий, а также большую устойчивость атомов. Предложенное Бором истолкование линейчатых спектров, изложенное нами в п. 15, показывает путь, которым следует идти при создании новой атомной механики. И, действительно, еще задолго до открытия волновой природы материи удалось создать и разработать по крайней мере временную атомную механику в духе Бора.

Основная идея принадлежит Нильсу Бору; она может быть сформулирована приблизительно следующим образом (принцип соответствия Бора): как известно из опыта, законы классической физики блестяще оправдали себя во всех макро- и микроскопических процессах движения вплоть до движений атомов как целого (кинетическая теория материи). Поэтому безусловно необходимо требование, чтобы новая, пока еще неизвестная механика во всех этих проблемах приводила к тем же результатам, что и классическая механика. Другими словами, необходимо требовать, чтобы новая механика в предельном случае больших размеров орбит переходила в механику классическую.

Представим себе наглядно значение принципа соответствия на примере водородного атома, состоящего по Резерфорду из тяжелого ядра и вращающегося вокруг него электрона. Согласно законам классической механики (1-й закон Кеплера), орбита электрона есть эллипс и в частных случаях окружность. В нижеследующих рассуждениях мы и ограничимся этим частным случаем. Пусть радиус круговой орбиты равен a , а угловая скорость ω . Эти две величины связаны между собой, согласно третьему закону Кеплера, соотношением

$$a^3 \omega^2 = \frac{Ze^2}{m}.$$

Оно вытекает из равенства центробежной силы $m a \omega^2$ и силы притяжения Кулона $\frac{Ze^2}{a^2}$; Z есть заряд ядра (1 для H, 2 для He, 3 для Li и т. д.).

Нас здесь интересует в особенности величина энергии вращающегося вокруг ядра электрона. Согласно закону сохранения энергии сумма кинетической и потенциальной энергии есть величина постоянная:

$$\frac{m}{2} a^2 \omega^2 - \frac{Ze^2}{a} = E.$$

При этом мы нормировали энергию, определенную только с точностью до аддитивной постоянной таким образом, что E означает работу, которую нужно совершить, чтобы как раз вырвать электрон из атома, т. е. чтобы привести его в состояние покоя $|a\omega \rightarrow 0|$ на бесконечном расстоянии от ядра $|a \rightarrow \infty|$. В связи с приведенным выше уравнением мы получаем

$$E = \frac{m}{2} a^2 \omega^2 = -\frac{Ze^2}{2a} = -\left(\frac{Z^2 e^4 m \omega^2}{8}\right)^{\frac{1}{2}},$$

откуда следует, что

$$\frac{|E|^2}{\omega^2} = \frac{Z^2 e^4 m}{8}$$

есть величина постоянная. Заметим еще, что это уравнение сохраняет значение и в том случае, когда орбита электрона есть эллипс, если a есть величина большой полуоси и если положить $\omega = \frac{2\pi}{T}$ (T — время одного оборота) (см. также приложение XI).

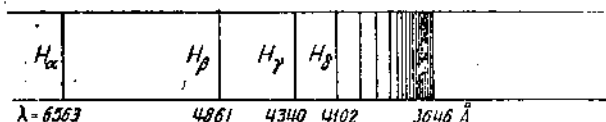


Рис. 38. Схема серии Бальмера с указанием обычных обозначений для отдельных линий.

Вот все, что можно сказать о водородном атоме, если пользоваться классическими представлениями и основными законами; каждому радиусу орбиты a , как и каждой частоте ω соответствует определенное значение энергии E , причем a и ω могут принимать любое значение.

Этому противостоит гипотеза Бора (см. п. 16), согласно которой атом может существовать только в определенных дискретных состояниях и при переходе из одного состояния с энергией E_1 в состояние с меньшей энергией E_2 излучает спектральную линию, для которой $h\nu = E_1 - E_2$. Из частот линий излучения или поглощения можно получить энергии отдельных Боровских состояний.

Но закономерности линейного спектра водородного атома известны в точности (рис. 38). Впервые изучил их Бальмер, который показал, что известные в то время, лежащие в видимой части спектра линии могут быть характеризованы формулой вида

$$\nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где m означает целое число, и каждому численному значению его, большему 2, соответствует спектральная линия. R есть постоянная величина, так называемая постоянная Ридберга, значение которой впоследствии очень точно определил Пашен:

$$R = 109\,678^{-1} \text{ см};$$

при этом мы по обычаю спектроскопистов нормируем ν как волновое число, т. е. как число волн в 1 см: $\nu = \frac{1}{\lambda}$.

Вид этой формулы наводит на мысль, что для того, чтобы получить общий закон частот, необходимо вместо $4 = 2^2$ поставить вообще n^2 :

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

И действительно, впоследствии удалось спектроскопически установить линии, соответствующие значениям $n = 1, 3, 4, \dots$. В прежних исследованиях их не удавалось найти потому, что они лежат за пределами видимой части спектра. В настоящее время известны следующие серии, названные по имени ученых, открывших их:

- $n = 1$; серия Лаймана (ультра-фиолетовая),
- $n = 2$; серия Бальмера (видимая),
- $n = 3$; » Пашена (инфра-красная),
- $n = 4$; » Брэкета «

Совпадение между приведенной выше формулой и спектроскопически наблюдаемыми величинами превосходное. При высокой спектроскопической точности, позволяющей определить положение линии с точностью до 5 или 6 знаков, значения, вычисленные из формулы, отличаются не более чем на несколько единиц в последнем знаке.

Вид формулы Бальмера, как разности двух одинаково построенных выражений, наводит на мысль, естественную с точки зрения Бора, связать эти выражения с уровнями энергии (термами) Боровской модели атома:

$$E_n = -\frac{hR}{n^2} \quad (\text{терм Бальмера}).$$

Частота, излучаемая при переходе атома из одного состояния n в другое состояние m , выражается тогда в согласии с формулой Бальмера соотношением $h\nu = E_n - E_m$. Если известна схема термов какого-нибудь атома, то отсюда сразу можно получить структуру его спектра. В случае водородного атома схема термов имеет приведенный ниже вид (рис. 39). Шкала энергии нормирована так, что ноль энергии соответствует $n \rightarrow \infty$. Если исходить из нижнего терма E_1 , то последующие термы следуют друг за другом все гуще и гуще, асимптотически приближаясь к пределу $E_\infty = 0$.

Мы сопоставили здесь утверждения классической атомной механики с результатами экспериментальных исследований. Последние дали в истолковании Бора дискретные уровни энергии $E_n = -\frac{hR}{n^2}$, где R есть величина, полученная из опыта, постоянная для всех термов. Само собой

¹ Для связанного электрона (отрицательная) потенциальная энергия притяжения ядра по абсолютной величине больше кинетической, и потому полная энергия при обычной нормировке отрицательна. *Прим. ред.*

разумеется, что дело атомной механики дать объяснение величине термов Бальмера. Путеводной звездой для решения этой задачи служит сформулированный выше принцип соответствия.

В применении к водородному атому этот принцип означает, что водородный атом ведет себя в тем большем согласии с законами классической механики, чем выше квантовое состояние, в котором он находится; с ростом n интервалы между отдельными уровнями энергии становятся все меньше, эти уровни лежат все гуще и атом асимптотически приближается к состоянию движения, определяемому классической механикой.

Вычислим теперь по формуле Бальмера частоту излучения для случая, когда начальное и конечное состояния суть состояния высокого возбуждения. Если $n - m$ мало сравнительно с n и m , то мы получим, разлагая частоту в ряд

$$\nu \sim \frac{2R}{n^3} (n - m).$$

При $n - m = 1$, мы получим наименьшую излучаемую частоту

$$\nu_1 \sim \frac{2R}{n^3}.$$

Если $n - m = 2$, то частота получается вдвое большая, если $n - m = 3$, то частота в 3 раза больше и т. д. Следовательно, спектр имеет тот же характер, что и спектр электрически заряженной частицы, колеблющейся с собственной частотой $\omega = 2\pi\nu_1$, согласно классической теории, причем появляются также обертоны. Если вместо порядкового числа n подставить в формулу энергии (терма Бальмера) основную частоту ν_1 , мы получим выражение

$$E \sim -hR \left(\frac{\nu_1}{2R} \right)^{\frac{2}{3}} = - \left(\frac{h^2 R \nu_1^2}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = - \left(\frac{R h^2 \omega^2}{16\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где

$$\omega = 2\pi\nu_1.$$

Эта формула в отношении зависимости от частоты имеет такой же вид, как и формула, которую мы получили выше для классической энергии вращающегося электрона. Мы имеем поэтому, как и там,

$$\frac{|E|^3}{\omega^2} = \frac{R h^2}{16\pi^2} = \text{const.}$$

Но согласно принципу соответствия обе формулы в предельном случае очень высоких значений n и, следовательно, очень малых частот, должны совпадать. Отсюда следует

$$R = R_0 Z^2,$$

$$R_0 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

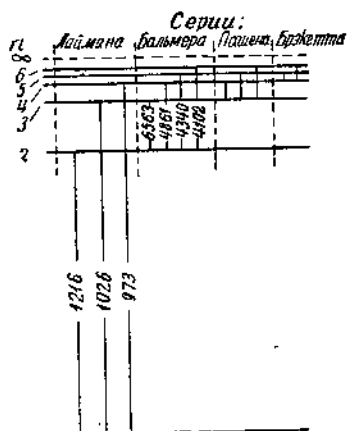


Рис. 39. Схема термов водородного атома. Здесь нанесены важнейшие линии водородного спектра, как переходы между двумя термами Бальмера (частично с указанием длин волн).

Таким образом на основе принципа соответствия при допущении, что значения энергии действительно определяются термами Бальмера, мы получаем однозначным образом постоянную Ридберга, входящую в термы Бальмера.

Необходимо еще сюда добавить следующее. Если в формулу для R_0 подставить для e , m и h значения, определенные из других измерений, то мы получим $R_0 \sim 3,290 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ или, пересчитывая на волновые числа, $\sim 109\,700 \text{ см}^{-1}$ — значение, которое в пределах точности, с которой в настоящее время известны e , m , h (несколько промилле), совпадает с найденной величиной. Далее, в приведенной выше формуле мы находим правильную зависимость от порядкового числа Z , как это показали измерения над ионами He^+ , Li^{++} .

Другим доказательством правильности наших выводов является тот факт, что посредством простого обобщения приведенных выше формул можно принять в расчет и одновременное движение ядра, что ведет к утверждению относительно его влияния на положение термов, которое вполне подтверждается экспериментально. Выше мы производили свои вычисления так, как будто ядро обладает бесконечно большой массой, и потому принимали, что оно находится в состоянии покоя. В действительности же его масса, правда, велика в сравнении с массой электрона m (в случае водородного ядра почти в 1840 раз больше), но все же не бесконечно велика. Вследствие этого ядро тоже участвует в движении, описывая окружность вокруг общего с электронами центра тяжести и с такой же угловой скоростью ω , так как центр тяжести всего атома остается в покое. Если обозначить радиусы орбит электрона и ядра буквами a_e и a_k , то согласно определению центра тяжести между ними существует соотношение $ma_e = Ma_k$, где M есть масса ядра. Тогда равенство центробежной силы и Кулоновской силы притяжения дает нам

$$ma_e \omega^2 = Ma_k \omega^2 = \frac{Ze^2}{(a_e + a_k)^2}.$$

В выражении энергии движение ядра скажется, с одной стороны, в добавлении кинетической энергии ядра $\frac{M}{2} a_k^2 \omega^2$, а с другой стороны в том, что в потенциальную энергию войдет уже не радиус кругового пути, как раньше, а сумма обоих радиусов $a_e + a_k$. Такое же вычисление, как и раньше, приводит к формуле

$$E = - \left(\frac{Z^2 e^4 m M \omega^2}{8(m+M)} \right)^{\frac{1}{3}} = - \left(\frac{Z^2 e^4 m \omega^2}{8 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Если это значение энергии приравнять, согласно принципу соответствия, величине, получающейся из формулы Бальмера для высоких квантовых чисел, мы получим для постоянной Ридберга выражение:

$$R = \frac{R_0 Z^2}{1 + \frac{m}{M}}, \quad R_0 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

Таким образом, движение ядра проявляется в поправочном коэффициенте, который хотя и равен лишь долям промилле, все же поддается точной проверке в виду высокой точности спектроскопических методов.

Без поправочного коэффициента каждый четный терм энергии однократно ионизованного гелия совпадает, согласно теории, с термом водорода; в самом деле для He^+ заряд $Z = 2$, и потому второй терм совпадает с первым термом H, четвертый терм He^+ совпадает со вторым термом H и т. д. Но если движение ядра учитывается, то эти термы не совпадают, потому что ядро гелия в 4 раза тяжелее ядра водорода, и потому движется меньше, чем ядро H. И действительно, четные $(2n)$ термы энергии гелия получают следующие выражения:

$$(E_{\text{He}^+})_{2n} = - \frac{4R_0h}{1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}} \frac{1}{4n^2} = - \frac{R_0h}{\left(1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}\right)n^2},$$

а термы водорода

$$(E_{\text{H}})_n = - \frac{R_0h}{\left(1 + \frac{m}{M_{\text{H}}}\right)n^2}.$$

Следовательно, каждая вторая линия гелия почти, но не вполне точно, совпадает с линией водорода; расстояние может быть легко вычислено из приведенных выше формул; если говорить о порядке величины этого расстояния, то оно меньше, чем длина волны самих линий примерно в отношении $m:M$ и, следовательно, величина его порядка $1\text{\AA}$ и потому спектроскопически может быть легко измерена. Экспериментальная проверка этого утверждения теории подтверждает его полностью.

Упомянем еще, что постоянная Ридберга, измеренная на линиях водорода, о чем мы говорили уже выше, равна не R_0 , а $\frac{R_0}{1 + \frac{m}{M_{\text{H}}}}$.

Отсюда получается значение

$$R = 109737 \text{ см}^{-1}.$$

Подведем итог изложенному ходу идей. Классическая механика, правда, дает нам возможность получить на основе представления об электроны, вращающемся вокруг ядра, формулы, связывающие радиусы орбиты, число оборотов в секунду и энергию. Но она не в состоянии объяснить испускаемого атомом спектра. Для такого объяснения приходится вместе с Бором принять, что атом обладает только определенными уровнями энергии $E_n = -\frac{R_0h}{n^2}$, и задача новой механики объяснить эти уровни энергии. На основе принципа соответствия, т. е. основываясь исключительно на требовании, чтобы новая механика асимптотически переходила в старую в случае больших квантовых чисел, нам удалось получить однозначное решение вопроса о связи между экспериментально определенными постоянными Ридберга и атомными постоянными m и h . Однако этим еще не дано объяснение появлению термов Бальмера. Мы знаем до сих пор только то, что при допущении дискретных уровней энергии в атоме и при специальном допущении справедливости формулы $E_n = -\frac{R_0h}{n^2}$ множитель пропорциональности R на основании принципа соответствия должен находиться в определенной

зависимости от m и h . Задача новой механики — объяснить эти два допущения или, по меньшей мере, сделать их до известной степени понятными. Заранее скажем, что эта задача была полностью решена лишь с появлением волновой механики, да и вообще могла быть решена только после учета волновой природы материи. Тем не менее мы ниже кратко изложим основные черты и важнейшие результаты квантовой теории атома Бора, так как они отчасти послужили основой для создания самой волновой механики и к тому же помогли нам объяснить целый ряд экспериментальных результатов.

Сначала мы, в добавление к приведенным выше вычислениям, выведем несколько формул, имеющих большое значение для дальнейшего развития теории Бора. Представим себе, что и в атоме Бора электроны вращаются по определенным орбитам (эллипсам, окружностям) вокруг ядра. Каждому уровню энергии атома (в частном случае круговой орбиты) будут соответствовать, согласно формулам классической механики, определенный радиус, определенная скорость и т. д. Так, из приведенных выше формул (если пренебречь движением ядра) следует, что радиус кругового пути, соответствующего n -ому состоянию энергии,

$$a = -\frac{Ze^2}{2E} = \frac{Ze^2 n^2}{2hR_0 Z^2} = a_0 \frac{n^2}{Z},$$

причем

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,528 \text{ \AA}$$

есть радиус первой круговой орбиты Бора в водородном атоме, или, коротко, «Боровский радиус». Далее для частоты вращения мы получаем выражение

$$\omega = \frac{4\pi R_0 Z^2}{n^3} = \frac{\omega_0 Z^2}{n^3},$$

где

$$\omega_0 = 4\pi R_0 = 4,13 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}.$$

Особенно важна формула, которая получается для вращательного импульса (момента количества движения)¹ электрона вокруг ядра; из обоих приведенных уже формул следует:

$$p = m a^2 \omega = m a_0^2 \omega_0 n = n \frac{h}{2\pi}.$$

Вращательный импульс в атоме Бора равен целому кратному $\frac{h}{2\pi}$. Это обстоятельство носит название квантового условия для вращательного импульса.

¹ Импульс p , сопряженный с некоторой координатой q , есть производная кинетической энергии по соответствующей „обобщенной скорости“ $\dot{q}$; в случае декартовых координат импульс $p_x = \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \left(\frac{1}{2} m \dot{x}^2 \right) = m \dot{x}$, т. е. представляет собой обычное количество движения. Импульс же p_φ , сопряженный с углом поворота φ , есть $p_\varphi = \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} \left(\frac{1}{2} A \dot{\varphi}^2 \right) = m r^2 \dot{\varphi} = m r \cdot r \dot{\varphi}$, где $A = m r^2$ есть момент инерции, а это есть момент количества движения. *Прим. ред.*

Можно, наоборот, постулировать это условие, и обратным вычислением с применением формул классической атомной механики вывести термы Бальмера. Из выражения.

$$E = -\frac{Ze^2}{2a}$$

и

$$a^3\omega^2 = \frac{Ze^2}{m}$$

следует

$$E = -\frac{Ze^4}{2ma^4\omega^2} = -\frac{Z^2e^4m}{2p^2},$$

где $p = ma^2\omega$ означает вращательный импульс. Если ввести его значение из квантового условия, мы получим

$$E = -\frac{Z^2e^4m}{2} \cdot \frac{4\pi^2}{h^2n^2} = -\frac{hR_0Z^2}{n^2}.$$

Естественно предположить, что квантование вращательного импульса есть основная черта новой механики. Мы постулируем, поэтому, что оно справедливо в общем случае, но должны при этом на ряде примеров показать, что этот постулат приводит к разумным результатам. Хотя основание для этого квантования остается с точки зрения теории Бора совершенно неясным, оно тем не менее очень хорошо оправдывается при дальнейшем развитии теории.

В качестве примера разберем случай вращающейся молекулы, которую мы будем рассматривать как ротатор (т. е. твердое тело, вращающееся вокруг неподвижной оси). Если A есть ее момент инерции вокруг этой оси, то согласно классической механике при вращении с угловой скоростью ω кинетическая энергия равна

$$E = \frac{A}{2}\omega^2;$$

потенциальной энергии она не имеет. Вращательный импульс вокруг оси получается из энергии дифференцированием по ω :

$$p = A\omega.$$

Воспользуемся теперь формулой квантования вращательного импульса, найденной для водородного атома:

$$p = n \frac{h}{2\pi},$$

где n есть целое число. Исключая ω , мы получим отсюда формулу для энергии

$$E_n = \frac{p^2}{2A} = \frac{h^2}{8\pi^2A} n^2.$$

Это выражение для значений энергии носит название «терма Деландра».

Этой схеме термов соответствует определенный спектр излучения. Переход из n -ого состояния в $n-1$ -ое состояние связан с излучением линии частоты

$$\nu = \frac{1}{h} (E_n - E_{n-1}) = \frac{h}{8\pi^2 A} [n^2 - (n-1)^2] = \frac{h}{4\pi^2 A} n.$$

Спектр состоит из ряда равноотстоящих линий. Это и есть простейший тип полосатого спектра. Других переходов, кроме переходов на соседний уровень вниз (или вверх) у ротатора, согласно принципу соответствия, быть не может; мы показали уже выше, в случае водородного атома, а здесь это видно и непосредственно, что переходу в более отдаленное, например в третье квантовое состояние, в случае высоких квантовых чисел соответствует излучение двойной или тройной частоты, т. е. «обертонов». Согласно классической теории в разложение кругового движения (ротатор), в ряд Фурье

$$x = a \cos \omega t, \quad y = a \sin \omega t$$

входит только основная частота, и то же самое следует, разумеется, сказать и о классически вычисленном излучении. Поэтому, на основании принципа соответствия и по квантовой теории, могут излучаться только те линии, которые соответствуют классическим обертонам ряда Фурье для кругового движения; другими словами, для ротатора имеют место правила отбора $n \rightarrow n-1$ для переходов, связанных с излучением и $n \rightarrow n+1$ для переходов, связанных с поглощением. В виду применения принципа соответствия, мы доказали эти правила только для больших квантовых чисел, но естественно предположить, что они справедливы для всех квантовых чисел.

22. Квантовые условия для однократно и многократно периодических движений.

Мы вывели из экспериментально обоснованной формулы Бальмера квантование вращательного импульса, применили его к вращающейся молекуле и это применение привело к формуле Деландра, находящейся в полном согласии с данными опыта. Это дает нам указание, каким путем надо идти при построении новой механики. Очевидно, что дело сводится к тому что определенные величины могут принимать только целые значения, их называют квантующимися величинами — и возникает вопрос, как вообще находить такие величины. Попытаемся это выяснить на ряде простых примеров, а общую формулировку проблемы на основе теории Гамильтона мы приведем в приложении X.

Нам поможет здесь одно соображение Эренфеста. Представим себе механическую систему, в которую входят квантующиеся переменные, т. е. величины, которые могут принимать только целые значения. Если произвести в ней небольшое возмущение, то и в возмущенной системе должны иметь место законы новой механики, то-есть соответствующие величины должны иметь целочисленные значения. Поэтому они должны либо измениться скачкообразно в самом начале возмущения, либо должны остаться постоянными. Если возмущение системы происходит медленно, то должно иметь место последнее. В этом случае говорят, что величины эти адиабатически инвариантны. Отсюда, обратно, можно сформули-

ровать положение, что только адиабатически инвариантные величины поддаются квантованию. Необходимо, следовательно, установить метод нахождения таких величин из классических законов движения.

Покажем на простом примере, как это можно сделать. Возьмем маятник, представляющий собой груз, подвешенный на нитке (рис. 40), один конец которого переброшен через блок, благодаря чему можно изменять его длину. Если медленно уменьшить эту длину на величину Δl , мы совершим работу, во-первых, против силы тяжести и, во-вторых, против центробежной силы колеблющегося маятника. Составляющая силы тяжести, натягивающая нить, есть $mg \cos \varphi$, а центробежная сила $ml\dot{\varphi}^2$, где $\dot{\varphi}$ означает угловую скорость. Таким образом работа, которая совершается в случае медленного сокращения нити на длину Δl , равна

$$A = \int_l^{l-\Delta l} (mg \cos \varphi + ml\dot{\varphi}^2) dl.$$

Предположим, что сокращение нити происходит чрезвычайно медленно, так что в течение этого процесса маятник успевает совершить очень много колебаний. В таком случае можно пренебречь изменением амплитуды колебаний с изменением длины нити и интегрировать, считая амплитуду колебаний постоянной. Мы получаем тогда

$$A = -(mg \overline{\cos \varphi} + m\overline{l\dot{\varphi}^2}) \Delta l,$$

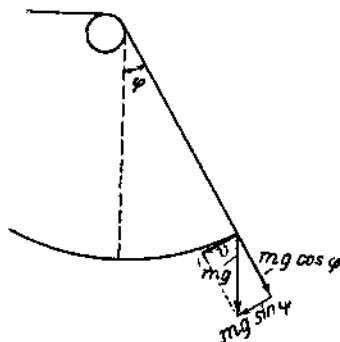


Рис. 40. Маятник с изменяющейся длиной нити. При достаточно медленном сокращении нити отношение между энергией и частотой колебаний остается постоянным.

где черточки означают усреднение по невозмущенному движению. Ограничимся кроме того небольшими амплитудами, когда можно заменить $\cos \varphi$ через $1 - \frac{\varphi^2}{2}$. Тогда получаем

$$A = -mg \Delta l + \left(mg \frac{\overline{\varphi^2}}{2} - m\overline{l\dot{\varphi}^2} \right) \Delta l.$$

Первый член соответствует поднятию центра тяжести, которое нас не интересует. Оба других члена, включенные в скобки, выражают сообщенную маятнику энергию ΔW . Но энергия невозмущенного движения маятника

$$W = \frac{m}{2} l^2 \dot{\varphi}^2 + mgl(1 - \cos \varphi),$$

где первый член есть кинетическая энергия, а второй — потенциальная энергия относительно первоначального положения. Если заменить $1 - \cos \varphi$ через $\frac{\varphi^2}{2}$, то получим

$$W = \frac{m}{2} l^2 \dot{\varphi}^2 + mgl \frac{\varphi^2}{2}.$$

Это не что иное, как энергия линейного вибратора с амплитудой $q = l\varphi$. Движение маятника представляет собой, следовательно, гармоническое колебание $\varphi = \varphi_0 \cos \omega t$; мы имеем

$$\overline{\dot{\varphi}^2} = \frac{\varphi_0^2}{2}; \quad \overline{\dot{\varphi}^2} = \frac{\varphi_0^2 \omega^2}{2}.$$

Так как $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{g}{l}}$, то легко вычислить, что

$$W = \frac{ml^2 \varphi_0^2 \omega^2}{2} = mgl \frac{\varphi_0^2}{2},$$

тогда как

$$\Delta W = -\frac{\Delta m l \omega^2 \varphi_0^2}{4} = -\frac{W \Delta l}{2l}.$$

Следовательно,

$$\frac{\Delta W}{W} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l}.$$

С другой стороны, из $\nu \sim l^{-\frac{1}{2}}$ следует

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l},$$

откуда

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta \nu}{\nu}.$$

Это есть дифференциальное уравнение для W как функции числа колебаний ν , и решение его

$$\frac{W}{\nu} = \text{const} = J.$$

Эта величина остается, следовательно, постоянной при медленном (адиабатическом) сокращении маятника, вследствие чего ее можно без нарушения вышеназванного принципа Эренфеста принять равной целому кратному от h ; при этом мы получим

$$W = nh\nu.$$

Мы получаем, таким образом, уровни энергии гармонического вибратора в полном согласии с основным допущением Планка.

Подобным же образом можно в принципе определить адиабатические инварианты и для других систем. Однако этот непосредственный путь вообще говоря крайне громоздок, и возникает вопрос — нельзя ли найти более простой метод отыскания инвариантов. Покажем на примере нашего вибратора (маятника с малыми колебаниями), как это можно сделать путем геометрического истолкования инвариантных величин $J = \frac{W}{\nu}$.

Напишем еще раз формулу для энергии, введя несколько иные обозначения ($q = l\varphi$, $p = m\dot{q}$, $f = \frac{mg}{l}$):

$$W = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{f}{2} q^2.$$

В плоскости pq (рис. 41) это уравнение выражает эллипс с полу-осями

$$a = \sqrt{2mW}, \quad b = \sqrt{\frac{2W}{f}},$$

что становится ясным, если придать уравнению вид

$$\frac{p^2}{2mW} + \frac{q^2}{2W/f} = 1.$$

Площадь эллипса равна, как известно,

$$\oint p dq = ab\pi,$$

и, следовательно, в нашем случае

$$\oint p dq = W 2\pi \sqrt{\frac{m}{f}}.$$

(Знак $\oint$ означает, что нужно интегрировать по полному периоду, т. е. в нашем случае по всему периметру эллипса). Но $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$, и поэтому:

$$\oint p dq = \frac{W}{\nu} = J.$$

Таким образом, адиабатический инвариант есть не что иное, как площадь эллипса, и наше квантовое условие гласит, что площадь замкнутой кривой, описанной в течение одного периода движения в плоскости pq (фазовой плоскости) есть целое кратное от h .

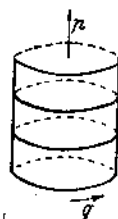


Рис. 42. Изображение фазовой орбиты ротатора на поверхности цилиндра.

Эту формулировку можно без труда обобщить. Рассмотрим сначала в качестве примера с одной степенью свободы разобранный уже раньше случай ротатора. Здесь координата есть азимут $q = \varphi$, которому соответствует вращательный импульс p , как канонически сопряженная величина. При свободном вращении он остается постоянным и, следовательно, независимым от угла вращения. Поэтому получаем

$$J = \oint p dq = p \oint dq.$$

Если движение происходит в плоскости pq , то этот интеграл должен быть взят по прямой $p = \text{const}$, а не по замкнутой кривой. Но следует иметь в виду, что в этой плоскости точки с равными p , для которых координаты q различаются на 2π , выражают одно и то же состояние ротатора. Мы должны, следовательно, рассматривать не плоскость pq , а цилиндр pq (рис. 42) с окружностью 2π , и интеграл $\oint dq$ отнести к окружности цилиндра, величина которой равна 2π . Таким образом мы получим $J = 2\pi p$.

Если применить и в этом случае наше правило квантования

$$J = \oint p dq = nh,$$

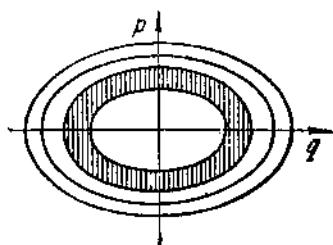


Рис. 41. Фазовые орбиты линейного вибратора; в плоскости pq фазовая точка описывает эллипс, площадь которого есть целое кратное $h\nu$ (по А. Зоммерфельду, Строение атома и спектры).

то мы получим $p = n \frac{h}{2\pi}$. Таким образом мы получили формулу, выведенную уже раньше совершенно другим путем для водородного атома, и примененную с успехом к твердому ротатору для истолкования полосатых спектров.

Оказалось, что правило квантования

$$\oint p dq = nh$$

может найти применение не только в случае систем с одной степенью свободы, но и в случае более сложных систем со многими степенями свободы, причем оно всегда приводит к выводам, находящимся в полном согласии с опытом. Обобщение на несколько степеней свободы основано (по

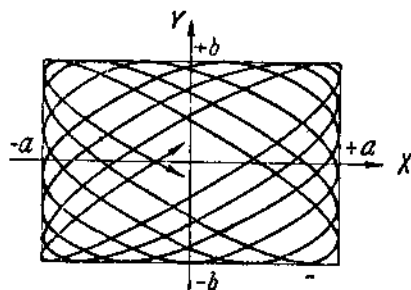


Рис. 43. Изображение фазовой кривой для системы с двумя степенями свободы, в которой обе частоты ν_1 и ν_2 несоизмеримы (фигуры Лиссажу) (по Зоммерфельду).

Зоммерфельду, Вильсону) на том, что во многих случаях могут быть введены координаты q_1, q_2 , сопряженные импульсы которых обладают тем свойством, что p_1 зависит только от q_1 , p_2 — только от q_2 и т. д. Такие системы называются разделяющимися. Они, вообще говоря, многократно периодичны. В этом случае движение можно представить как наложение простых периодических колебаний с обертонами (так называемые фигуры Лиссажу). Для примера представим себе движение в плоскости, при котором прямоугольные координаты x и y совершают колебания с двумя частотами ν_1 и ν_2 (рис. 43). При $\nu_1 = \nu_2$ траектория представляет собой в зависимости от фазы окружность, эллипс или прямую. Если ν_1 и ν_2 соизмеримы, то орбиты тоже являются замкнутыми кривыми. Если же ν_1 и ν_2 несоизмеримы, т. е. если их отношение иррационально, то орбита не образует замкнутой кривой, а постепенно заполняет всю прямоугольную область изменения переменных. Такого типа траектории получаются в общем случае многократно периодических движений. Если, однако, траектория замыкается после конечного числа оборотов, то де факто мы получаем периодическое движение, и можно написать квантовое условие вида

$$\oint p dq = nh.$$

Если кривая не замыкается, если следовательно, имеется налицо два или больше несоизмеримых периодов, то у нас будет столько же квантовых условий, сколько периодов:

$$\oint p_1 dq_1 = n_1 h$$

$$\oint p_2 dq_2 = n_2 h$$

.....

Это общий случай и его называют также случаем отсутствия вырождения, тогда как совпадение или соизмеримость периодов называ-

ется вырождением. Если n есть число периодов, а v — число степеней свободы, то $\omega = v - n$ называется степенью вырождения. В приложении X мы остановимся на этом несколько подробнее.

Изучим по этим правилам водородный атом, полное квантование которого было выполнено Зоммерфельдом. Согласно законам Кеплера, орбита электрона вокруг ядра есть эллипс, следовательно она однократно периодична. Так как электроны обладают тремя степенями свободы, то здесь имеется двукратное вырождение. В приложении XI мы произведем квантование Кеплеровского эллипса, которое приводит к правильным уровням энергии (термам Бальмера).

Вырождение отчасти устраняется, если принять в расчет релятивистскую переменность массы, т. е. зависимость массы электрона от его скорости. В этом случае орбита представляет собой, по Зоммерфельду, прецессирующий эллипс (розетка); большая ось его вращается в плоскости эллипса вокруг ядра с постоянной угловой скоростью (рис. 44).

Орбита теперь двукратно периодична; к первоначальному периоду, который сохраняется в случае малой прецессии эллипса, присоединяется период прецессионного движения. В соответствии с этим мы получаем здесь два квантовых условия:

$$J_1 = nh, \quad J_2 = kh \quad (n \geq k)$$

(см. приложение XI); n определяет большую полуось b эллипса, получающегося в первом приближении, k — его эксцентриситет: $a = n^2 a_0$, $q = k^2 a_0$ (рис. 45). Далее, вычисление полного вращательного импульса дает

$$p = k \frac{h}{2\pi},$$

а для энергии получается добавочный член к терму Бальмера

$$E = -\frac{R_0 h Z^2}{n^2} + \epsilon(n, k).$$

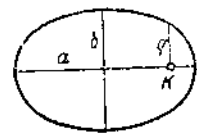


Рис. 45. Эллиптическая орбита с ядром K в фокусе.

Из первой формулы следует, что при $k = 0$ вращательный импульс исчезает; это «маятниковые орбиты», при которых эллипс вырождается в прямую линию.

При $k = n$ получается при заданном n максимальный вращательный импульс; орбита представляет собой в этом случае окружность. При $k < n$ мы получаем эллиптические орбиты. Термы, соответствующие маятниковым орбитам, не наблюдались в спектрах; теория поэтому должна вычеркнуть эти термы как не осуществляющиеся в действительности. Этот запрет обосновывается тем, что маятниковые орбиты проходят через ядро, и поэтому электрон на этой орбите должен столкнуться с ядром, что, разумеется, невозможно.

Добавочный член $\epsilon(n, k)$, значение которого мы приведем ниже, дает нам тонкую структуру водородных линий; он показывает, что каждый

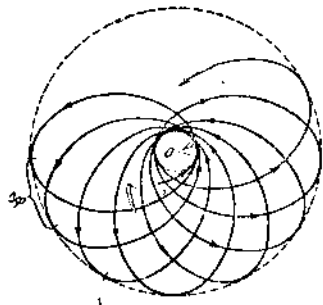


Рис. 44. Орбита электрона вокруг ядра, если принять в расчет релятивистскую переменность массы (розетка); движение двукратно-периодично, перигелий P перемещается при одном обороте на угол $\Delta\phi$ (по Зоммерфельду).

терм Бальмера расщепляется на несколько термов соответственно значениям квантового числа k . Поэтому и спектральные линии состоят из системы более тонких линий, которые соответствуют переходам между уровнями энергии высшего состояния ($n=n_1, k=1, 2, \dots, n_1$) и низшего состояния ($n=n_2, k=1, 2, \dots, n_2$). Это разделение линий носит название тонкой структуры спектральных линий. Она была вычислена Зоммерфельдом для водородоподобных атомов ($H, He^+, Li^{++}, \dots$), а Пашен проверил ее на спектре однократно ионизованного гелия He^+ и установил ее полное согласие с теорией. Проверка на He^+ потому легче, чем на H , что термы He^+ вследствие двойной величины заряда ядра Z отстоят друг от друга на расстоянии в 4 раза большем, а расщепление тонкой структуры $\epsilon(n, k)$, как показывает теория, в 16 раз больше, и потому тонкую структуру линий легче установить и измерить.

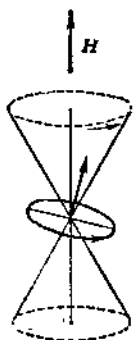


Рис. 46. Волчкообразное движение нормали к орбите электрона во внешнем поле; нормаль описывает изображенный на рисунке конус.

Если принять в расчет релятивистскую переменность массы, то вырождение атома водорода частично исчезает, но все же движение остается еще однократно вырожденным. Это вырождение происходит оттого, что при отсутствии внешнего поля плоскость орбиты электрона неподвижна в пространстве и может быть ориентирована совершенно произвольно; вырождение исчезает только при включении внешнего поля. Если поместить атом в однородное магнитное поле H , то появляется прецессия плоскости орбиты вокруг направления поля (рис. 46). Действительно, вращающийся по своей орбите электрон создает вращательный импульс атома и одновременно магнитный момент; направления обоих перпендикулярны к плоскости орбиты. Магнитное поле действует на магнитный момент и стремится повернуть его в направлении поля. Этому стремлению противодействует хорошо известная в теории волчка инерция вращения, в данном случае инерция вращательного движения электрона; в результате получается прецессия, как и в случае волчка.

Период этого движения есть третий из возможных для водородного атома периодов. Согласно нашим правилам, его следует квантовать так же, как и вращательный импульс движения по орбите. Это ведет к формуле

$$p_\varphi = m \frac{h}{2\pi} \quad (m = -k, -k+1, \dots, +k).$$

p_φ есть здесь составляющая вращательного импульса p в направлении поля; она, следовательно, квантована. Отсюда следует, что для вектора вращательного импульса, величина которого может быть только целым кратным от $\frac{h}{2\pi}$, возможно только конечное число ориентаций по отношению к направлению поля H , а именно $2k+1$ ориентация (рис. 47), соответственно $2k+1$ возможным зна-

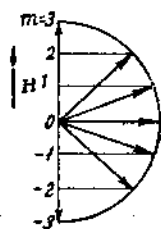


Рис. 47. Пример пространственного квантования в случае $k=3$; вектор вращательного импульса k должен ориентироваться по отношению к полю так, чтобы его проекция m на это направление была целым числом (если за единицу момента количества движения взять $\frac{h}{2\pi}$).

чениям его составляющей p_y , параллельной полю H . В этом случае говорят о пространственном квантовании.

Экспериментально существование этого пространственного квантования может быть доказано опытами Штерна и Герляха, о которых мы расскажем ниже.

В результате в магнитном поле появляется добавочная энергия $m\hbar\omega_L$, где $\omega_L = \frac{eH}{4\pi mc}$ есть так называемая частота Лармора. Это значение можно получить следующим образом: потенциальная энергия магнита с моментом m в однородном магнитном поле H , с которым он образует угол ϑ , равна $Hm \cos \vartheta$. В нашем случае угол ϑ определяется пространственным квантованием $\cos \vartheta = \frac{p_z}{p}$. С другой стороны, вращение заряда e , который, имея массу μ , обладает вращательным импульсом p , создает, согласно правилам электродной теории, магнитный момент, равный $-\frac{e p}{2\mu}$. Если объединить эти две формулы, мы получаем приведенное выше значение энергии.

Итак, каждый терм расщепляется в магнитном поле на $2k + 1$ термов. Если же задаться вопросом о расщеплении излученных линий, то получаются только две или три составляющие линии, т. е. каждая линия расщепляется на 2 или 3 составляющие, в зависимости от того, производят ли наблюдения магнитного поля параллельно или перпендикулярно к этому направлению. С точки зрения принципа соответствия этот результат не трудно понять. Данное Лоренцом классическое объяснение эффекта Зеемана заключается в том, что атомная система получает в магнитном поле добавочное вращательное движение с частотой Лармора ω_L , т. е. добавочное круговое движение без оборотов. На основании принципа соответствия это асимптотически должно сохранить силу в квантовой теории; таким образом мы, как и в случае ротатора, приходим к правилам отбора $\Delta m = \pm 1$. В то же время составляющая движения, параллельная полю, не меняется при его включении; при этом получается дальнейшее правило отбора $\Delta m = 0$. Таким образом, мы получаем для возможных переходов схему, изображенную на рис. 48. Расщепление верхнего и нижнего терма показано двумя горизонтальными линиями, а стрелки показывают возможные переходы. Высота скачков энергии у всех стрелок, направленных влево вниз, одна и та же; следовательно, они определяют одну и ту же излученную частоту; то же самое можно сказать о стрелках, направленных вертикально, и о тех, которые идут вниз вправо. Мы получаем, следовательно, простой триплет (или дублет). Теория Бора дает всегда только нормальный эффект Зеемана. В действительности же (в случае не очень сильных полей) картина расщепления состоит не из трех, а из значительно большего числа линий. Этот аномальный эффект Зеемана не может быть объяснен с помощью введенных до сих пор понятий. Мы подробно остановимся на нем в следующей лекции.

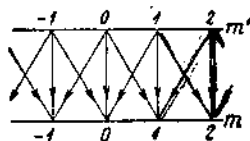


Рис. 48. Переходы в магнитном поле: на основании правил отбора $\Delta m = 0, \pm 1$ имеют место только переходы, указанные стрелками; так как термы с различным m в однородном магнитном поле лежат на равном расстоянии друг от друга, то каждая спектральная линия расщепляется в магнитном поле только на три линии (нормальный эффект Зеемана).

Переходим теперь к спектрам атомов щелочных металлов (рис. 49). Образование их представляют себе так, что один из электронов, так называемый оптический (валентный) электрон, движущийся

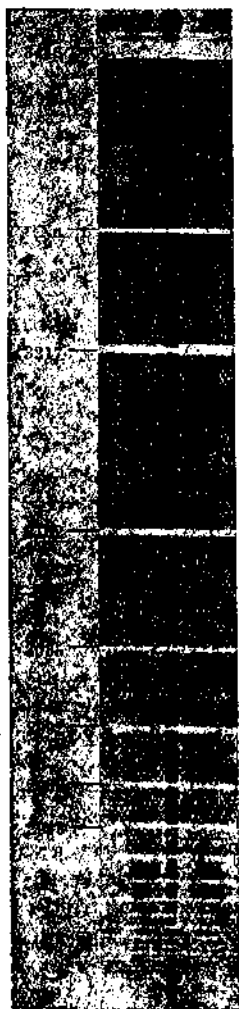


Рис. 49. Спектр испускания паров калия; между двумя верхними линиями калия показана одна линия натрия (по Н. Калла, Z. Physik 76).

в поле, созданном ядром и остальными электронами, своими переходами из одного состояния в другое обуславливает строение спектра. Этот взгляд оправдывается прежде всего тем, что у щелочных металлов один электрон, как это известно из опыта, связан гораздо слабее, чем все остальные, и именно этот электрон определяет химические свойства щелочных металлов; с другой стороны, в ближайшей лекции при изучении периодической системы электронов мы покажем, что остальные $Z-1$ электронов образуют так называемые законченные слои, вокруг которых и вращается оптический электрон. Поле, в котором он вращается, обладает сферической симметрией, потенциал, следовательно, зависит только от расстояния от ядра; Кулоново поле ядра „экранируется“ остальными $Z-1$ электронами, и именно эти отклонения от Кулонова поля обуславливают отличия спектра щелочных металлов от спектра водорода.

И в этом случае оптический электрон движется по прецессирующему эллипсу; чисто эллиптическую форму орбита может иметь только в Кулоновом поле, всякое же отклонение от него, так же, как и переменность массы водородного атома, приводит к прецессии. Это движение квантуется как и раньше, причем вводятся два квантовые числа n и k . По общему соглашению термы обозначаются числом и буквой. Число указывает главное квантовое число n . Для определения азимутального квантового числа k укоренилось следующее обозначение:

$$k = 1 \ 2 \ 3 \ 4, \dots$$

$s \ p \ d \ f, \dots$ терм.

Таким образом $4d$, например, означает терм с $n = 4$ и $k = 3$.

Так как прецессионное движение чисто периодично, то из принципа соответствия вытекает, как и раньше, правило отбора $\Delta k = \pm 1$. Следовательно, от s -терма возможны переходы только к p -терму, от p -терма к s - или d -терму и т. д. Важнейшие серии спектральных линий принято обозначать следующим образом:

- $np \rightarrow 1s$ главная серия
- $ns \rightarrow 2p$ резкая побочная серия (II),
- $nd \rightarrow 2p$ диффузная побочная серия (I)
- $nf \rightarrow 3d$ серия Бергмана

Слева стоят обозначенные вышеуказанным образом термы, между которыми происходит переход, а справа — название серий, которые получаются для различных значений n . Схему термов (рис. 50) следует понимать так, что в вертикальном направлении отложены энергии. Каждому азимутальному квантовому числу k соответствует серия энергетических термов с различными значениями n ; эти термы сходятся к определенному месту (границе серии) при $n \rightarrow \infty$. Стрелки изображают возможные переходы; стрелки, ведущие к терму $1s$, соответствуют линиям главной серии, стрелки, ведущие от серии s к терму $2p$, соответствуют II по-

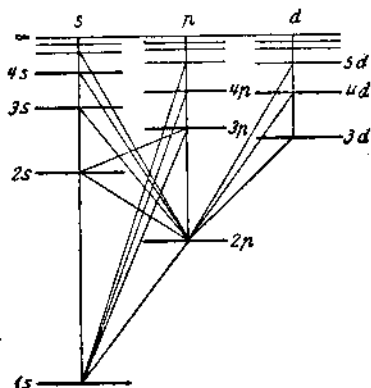


Рис. 50. Схема термов натрия (при не очень сильном расщеплении). Переходы между различными уровнями дают линии испускания.

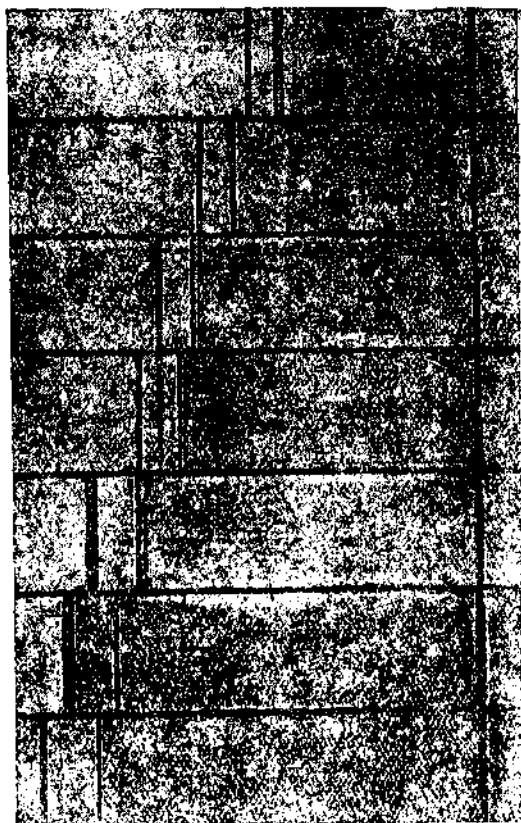


Рис. 51. Снимки вращения кристалла К-серии между мышьяком ($Z = 33$) и ренгем ($Z = 47$). Ясно видно усиление жесткости с возрастанием порядкового числа. Слева виден след отклоненного первичного луча (по Зомерфельду).

бочной серии и т. д. Установление таких схем термов, основанных на определенной теоретической точке зрения, позволило ввести порядок в хаос найденных на опыте спектральных линий.

В качестве последнего применения теории Бора рассмотрим еще теорию рентгеновских спектров. Существенное отличие рентгеновских спектров от оптических заключается в том, что первые у всех элементов имеют один и тот же тип (рис. 51), между тем как последние для элементов одинакового химического характера имеют одинаковую структуру, тогда как для элементов различных групп периодической системы совершенно различны. Это означает прежде всего, что рентгеновские спектры должны зависеть от строения внутренних частей атома, в то

время как оптические спектры — от строения внешних его частей, от которых зависят и его химические свойства.

Экспериментально найденные линии обозначаются буквами K_α , K_β , L_α , L_β , M_α , M_β , ... Они могут быть сгруппированы в одну схему термов, между которыми существуют соотношения

$$K_\beta = K_\alpha + L_\alpha$$

$$K_\gamma = K_\alpha + L_\beta = K_\beta + M_\alpha \text{ и т. д.}$$

Эти соотношения, соответствующие комбинационному принципу Ритца, экспериментально очень точно проверены и оказались совершенно правильными.

Истолкование рентгеновских спектров дано Косселем. В атоме электроны сгруппированы в слои; есть слой K , слой L и т. д. В слое K электроны связаны всегда сильнее, в слое L слабее, в слое M еще слабее и т. д. Энергетические уровни, указанные в схеме термов (рис. 52), соответствуют электронам отдельных слоев.

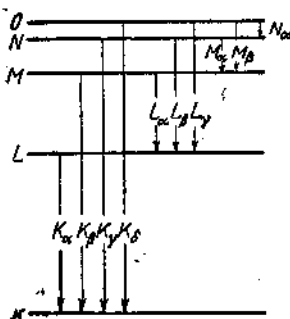


Рис. 52. Схема термов рентгеновских уровней (по Косселю) с переходами, соответствующими рентгеновским линиям.

Возбуждение линии K следует, по Косселю, представлять себе так, что каким-либо процессом (ударом, поглощением света, ...) электрон слоя K вырывается из него. Для этого необходима определенная минимальная энергия; все количества энергии большие, чем это минимальное количество, могут быть поглощены. Поэтому в спектре поглощения наблюдают резкую границу поглощения, так что все более короткие длины волн поглощаются; отдельных линий поглощения, как в видимой части спектра, в спектре рентгеновых лучей не бывает.

Если электрон вырывается таким образом из слоя K , то электрон из слоя L или M может упасть в слой K с излучением одного кванта; в спектре излучения появляются в этом случае линии K_α , K_β , ... Подобные же явления происходят в том случае, когда при возбуждении электрон вырывается из слоя L , и т. д.

На основании своих измерений Мозли удалось вывести следующий закон для частоты линий K_α различных элементов:

$$\nu = \frac{3}{4} R_0 (Z - a)^2 = R_0 (Z - a)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

R_0 есть здесь известная уже нам постоянная Ридберга; a означает постоянную экранирования и для всех элементов имеет почти одну и ту же величину 1,6. Таким образом, экспериментальные данные, результаты которых сформулированы в законе Мозли, свидетельствуют о том, что в рентгеновских спектрах дело идет о водородоподобных термах с экранированным зарядом ядра. Этот результат следует понимать таким образом, что самые внутренние электроны, ввиду большой величины ядерного заряда связаны почти только с ядром, и потому движение их сходно с движением электрона в водородном атоме; остальные атомные электроны не возмущают существенно этого движения. Вот по-

чему получается схема термов такая же, как у щелочных металлов. При этом электронам слоя K соответствует главное квантовое число $n = 1$, электронам слоя L — квантовое число $n = 2$ и т. д.

Далее, точное исследование показывает, что уровень K простой, уровень L тройной, а уровень M пятикратный. Объяснение этому мы дадим в ближайшей лекции.

Закон Мозли дает нам простой способ проверки последовательности элементов периодической системы. Если нанести на оси абсцисс Z , а на оси ординат — квадратный корень из частоты соответствующей линии K_α , то экспериментально найденные точки должны лежать на одной прямой. Если бы мы отвели какому-нибудь элементу неправильное место в периодической системе, т. е. приписали бы ему неверный заряд ядра, то соответствующая точка на диаграмме оказалась бы в стороне от прямой. Этим путем удалось доказать, что кобальт, например, обладает меньшим зарядом ядра, чем никель, несмотря на большую массу; такие места отмечены на таблице 1 на стр. 32 двойными стрелками. Дальнейшее применение этого закона заключалось в окончательном установлении пробелов в периодической системе, т. е. тех элементов, которые в то время не были еще известны; в частности химикам удалось таким путем предсказать существование гафния до его открытия.

Упомянем еще, что Бор при своем построении периодической системы использовал, главным образом, эти простые закономерности, которые были обнаружены в спектрах щелочных металлов и рентгеновских спектрах.

Этим мы заканчиваем разбор теории Бора. При всем огромном шаге вперед, который она представляла собой в наших знаниях об атоме и в особенности о законах составления спектров, она все же несводима от многих принципиальных трудностей. Уже само основное допущение, Боровское соотношение частот, стоит в вопиющем, невыясненном противоречии с законами классической теории. Да и чисто формальное правило квантования представляет собой совершенно непонятное инородное тело. Ниже мы увидим, как обе эти проблемы без всякого труда разрешаются волновой механикой.

Теория Бора оставляет без ответа ряд вопросов: например, почему необходимо исключить маятниковые орбиты? Обоснование этого требования соображениями о столкновении с ядром не является убедительным, да и вовсе не входит в рамки теории Бора. Как объясняется аномальный эффект Зеемана? Ниже мы увидим, что этот эффект может быть объяснен только на основе того факта, что электрон обладает механическим и магнитным моментом. Наконец, вычисление простейшей проблемы гелия наталкивается на затруднения и противоречия с опытом.

23. Матричная механика.

Какова же главная причина несогласности теории Бора? По мнению Гейзенберга, она заключается в том, что теория эта оперирует величинами, совершенно не поддающимися нашему наблюдению. Так она говорит, например, об орбите и скорости электрона вокруг ядра, совершенно упуская из виду, что мы вовсе не в состоянии определять места электронов в атоме, не разрушая сразу всего атома. В самом деле, ведь для того, чтобы до некоторой степени точно определить это место внутри атома, диаметр которого не превышает нескольких ангстремов, мы дол-

жны наблюдать электрон при помощи света много меньшей длины волны и, следовательно, освещать его очень жесткими рентгеновыми лучами или γ -лучами. Но в таком случае наш электрон получит такой Комптоновский отброс, что он сейчас же вылетит из атома, и атом, следовательно, будет ионизован.

Таким образом по Гейзенбергу причина несостоятельности теории Бора заключается в том, что она основывается на представлениях (понятие орбиты, применимость классических законов движения внутри атома и т. д.), которых мы проверить не можем. Мы вращаемся, следовательно, в области, находящейся по ту сторону опыта. Что же удивительного в том, что теория, основывающаяся на гипотезах, не поддающихся экспериментальному подтверждению, в некоторых своих выводах, которые можно проверить на опыте, оказывается частично не состоятельной.

Если мы хотим построить последовательную атомную механику, мы должны вводить в нашу теорию только величины, физически наблюдаемые, например не орбиту электрона, а только поддающиеся наблюдению частоты и интенсивности испускаемого атомом света. Исходя из этого требования, Гейзенберг сформулировал основную идею теории, которая впоследствии была им развита вместе с Борном и Иорданом в виде так называемой матричной механики. Эта теория должна была занять место атомной механики Бора и блестяще оправдалась во всех своих применениях. Хотя она формально совершенно отлична от волновой механики, которую мы будем излагать ниже, все же по содержанию она с ней тождественна, как это показал Шредингер.

Мы не будем здесь излагать ее подробно, в особенности в виду ее совершенно нового и своеобразного математического аппарата, а ограничимся только некоторыми краткими указаниями. Если исходить из частот

$$\nu_{nm} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h}$$

как величин, поддающихся наблюдению, нетрудно заметить, что их можно сгруппировать в следующую квадратную схему:

$$\begin{array}{ccccccc} \nu_{11} & = & 0 & \nu_{12} & \nu_{13} & \dots & \\ \nu_{21} & & & \nu_{22} & = & 0 & \nu_{23} \dots \\ \nu_{31} & & & \nu_{32} & \nu_{33} & = & 0 \dots \\ \dots & & & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & & & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Если твердо и раз навсегда придерживаться группировки в такую схему так, чтобы, например, положение в четвертой строке второго ряда всегда было связано с переходом из четвертого квантового состояния во второе, то можно сгруппировать в квадратную схему вида:

$$\begin{array}{ccccccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \end{array}$$

также и амплитуды a_{nm} „виртуальных резонаторов“, связанных с отдель-

ными излученными частотами, при чем α_{nm} означает тогда интенсивность излученной частоты; подобным же образом можно сгруппировать в такую схему и другие величины, связанные с переходом $n \rightarrow m$.

Вопрос теперь заключается в том, как производить вычисления с такими схемами. Здесь нам поможет следующее замечание Гейзенберга: если перемножить два колебания $a_{nk} = e^{2\pi i \nu_{nk} t}$ и $a_{km} = e^{2\pi i \nu_{km} t}$ по правилу $a_{nk} a_{km}$, то, согласно комбинационному принципу Ритца, мы получим

$$e^{2\pi i \nu_{nk} t} e^{2\pi i \nu_{km} t} = e^{2\pi i (\nu_{nk} + \nu_{km}) t} = e^{2\pi i \nu_{nm} t},$$

т. е. опять частоту колебаний, относящуюся к той же схеме термов. Таким образом, вычислив это произведение, мы только попадаем на другое место той же квадратной схемы, соответствующее указанной выше группировке этих мест. Таким образом, мы можем определить произведение двух таких схем как квадратную схему того же характера. Правильно умножения, которое Гейзенберг вывел непосредственно из опыта, гласит

$$(a_{nm})(b_{nm}) = \left(\sum_k a_{nk} b_{km} \right).$$

Борн и Иордан заметили, что это правило умножения тождественно с тем, которым математика пользуется уже с давних пор для вычисления произведения двух «матриц», известных, например, из теории линейных преобразований или из теории определителей. Мы можем, поэтому, рассматривать квадратные схемы Гейзенберга как бесконечные матрицы и оперировать ими по известным правилам матричного исчисления.

Основной прием матричной механики сводится к тому, что каждую физическую величину связывают с подобной матрицей. Так, мы строим, например, матрицу координат, матрицу импульсов и т. д. и производим с этими матрицами вычисления точно таким же образом, как классическая механика оперирует в своих вычислениях координатами, импульсами и т. д.

Но здесь есть и существенное различие с классической механикой. Оно заключается в том, что в произведении матриц, представляющих координаты q_k и импульсы p_k , сомножители уже не могут меняться местами, т. е. это произведение не коммутативно; нельзя, поэтому, писать, как в классической механике,

$$p_k q_k - q_k p_k = 0.$$

Однако, как показала теория, мы имеем здесь не самый общий случай отсутствия коммутативности, так как для пары p_k, q_k канонически сопряженных переменных левая сторона приведенного здесь уравнения может принимать только одно определенное значение:

$$p_k q_k - q_k p_k = \frac{h}{2\pi i}.$$

Вот эти перестановочные соотношения и заменяют квантовые условия теории Бора. Для краткости мы не будем здесь останавливаться на обосновании этих соотношений и на других особенностях математического аппарата матричной механики. Однако ниже, в п. 24, мы увидим, что аналогичные перестановочные соотношения представляют собой в волновой механике нечто само собой разумеющееся. В приложе-

нии XII мы на примере гармонического вибратора покажем, как производятся эти вычисления.¹

24. Волновая механика.

Совершенно независимо от этого хода идей проблема строения атома решалась с помощью представлений, развитых в третьей лекции. Согласно гипотезе де-Бройля (см. п. 18), каждой частице соответствует волна, длина которой λ в случае прямолинейного движения частицы связана с импульсом соотношением

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Мы применим это волновое представление и в случае атома, т. е. к электрону, вращающемуся вокруг ядра. Мы должны тогда представить себе атом как волновое движение вокруг ядра как особой точки. Задача теории — вывести закон этого движения.

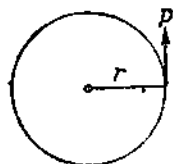


Рис. 53. Круговое движение по корпускулярной теории; частица движется по определенному пути с импульсом p .

Для начала покажем, что по де-Бройлю квантовые условия теории Бора легко могут быть истолкованы на основе волнового представления. Рассмотрим для этой цели простой случай кругового движения электрона вокруг неподвижной точки (рис. 53). По Бору в этом случае вращательного движения вращательный импульс квантуется следующим образом:

$$p_{\varphi} = r p = n \frac{h}{2\pi},$$

где $p = mv$ есть количество движения электрона. Представим себе теперь на месте вращающегося электрона волну, обтекающую замкнутую орбиту. Если радиус кругового пути очень велик, то и в обтекающей волне

$$p = \frac{h}{\lambda}.$$

Если это значение импульса подставить в приведенное выше квантовое условие для вращательного импульса, то мы получим уравнение

$$n\lambda = 2\pi r.$$

Справа стоит длина окружности; согласно формуле, она должна быть равна целому кратному длины волны λ .

Итак, о чем говорит нам квантовое условие для вращательного импульса? Если попытаться сконструировать волновое движение вдоль кругового пути с любой длиной волны λ' и начертить график этого движения вдоль линии круга, начиная с некоторой точки P с «фазой 0»

¹ „Принципы наблюдаемости“, руководивший Гейзенбергом и сыгравший в истории физики большую роль, гласит: если из установленных фактов и принципов (в нашем случае — „корпускулярных“ свойств света) следует принципиальная, а не только техническая невозможность определения некоторой величины (в нашем случае — орбиты электрона в атоме, т. е. координаты его, как функция от времени), то этой величине в природе ничего не соответствует и она должна быть устранена из теории. Как таковой эвристический принцип, он имеет вполне материалистический смысл. *Прим. ред.*

(рис. 54), то после полного обхода мы вернемся в P с фазой, вообще говоря, отличной от нуля; после нового обхода опять возвращаемся с новой фазой и т. д. Мы не можем однозначно связать каждую точку с определенной фазой. Другое дело, если мы выбрали длину волны так, что

$$n\lambda = 2\pi r.$$

В этом случае мы после полного обхода приходим в точку P с той же самой фазой, с которой мы начали из P наше движение по кругу. В этом случае картина волны, волновое движение однозначны; полный обход по окружности не вносит никакого изменения.

В этом примере, следовательно, квантовое условие для вращательного импульса тождественно с требованием, чтобы волновая функция соответствующего колебательного процесса была однозначна. Поэтому мы в общем случае заменим само по себе непонятное квантовое условие теории Бора вполне понятным требованием однозначности (и конечности) волновой функции для всей области изменения независимых переменных.

Перейдем теперь к изложению тех соображений, которые привели к созданию дифференциального уравнения, а именно — волнового уравнения, являющегося законом волнового движения в атоме. Что этот основной закон выльется в форму дифференциального уравнения, следовало ожидать по аналогии с другими колебательными процессами. Метода непосредственного вывода волнового уравнения, само собой разумеется, не существует. Дело, очевидно сводится к тому, чтобы придумать более или менее удачный формальный прием, который должен привести к его установлению.

Рассмотрим для этого движение свободной частицы: соответствующую ей волну мы опишем следующей волновой функцией:

$$\psi = e^{2\pi i(\tau x - \nu t)} = e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)}$$

ν и τ есть частота и волновое число; по де-Бройлю, они связаны с энергией и импульсом уравнениями

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h}.$$

Мы имеем (дифференцируя по x и t)

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p\psi, \quad -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi.$$

Эти уравнения можно читать и обратно: даны дифференциальные уравнения и нужно отыскать их решения ψ . В случае движения частицы по прямой допустим все значения для x между $-\infty$ и $+\infty$ и решение выражается приведенной выше функцией. Если частица движется по окружности длины l и если мы обозначим через x координату точки окружности, равную измеренному вдоль окружности расстоянию от некоторой начальной точки окружности круга, то для x возможны только значения от 0 до $l = 2\pi r$: ведь увеличение x на l приводит к той

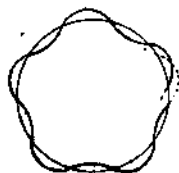


Рис. 54. Круговое движение волны; однозначное волновое движение может образоваться только в том случае, если длина окружности равна целому кратному длине волны.

же точке окружности. Так как функция ψ на окружности должна быть однозначная, то изменение x на $l = 2\pi r$ не должно изменять значения волновой функции. Так как общее решение уравнения $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} = p\psi$,

а именно $\psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h} px}$ при увеличении x на l получает множитель $e^{\frac{2\pi i}{h} pl}$, то ψ является однозначной функцией только в том случае, если этот множитель равен 1, т. е. если

$$e^{\frac{2\pi i}{h} pl} = 1 = e^{2\pi i n},$$

или

$$\frac{pl}{h} = n, \quad p = p_n = \frac{nh}{l} = \frac{nh}{2\pi r}.$$

Это означает, что приведенное выше уравнение в случае кругового движения допускает решение не для всех значений p , а только для дискретных «собственных значений» $1 \frac{h}{l}, 2 \frac{h}{l}, 3 \frac{h}{l}, \dots$

Приведенные выше уравнения можно понимать и таким образом: если известна волновая функция ψ , то соответствующий ей импульс или его составляющую p_x по оси x можно получить, если волновую функцию продифференцировать частным образом по x : $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi$. Можно сказать, что, составляющей импульса по оси x соответствует дифференциальный оператор $p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$; аналогичные операторы соответствуют p_y и p_z . Энергии же соответствует оператор $E = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$.

Операторы это величины, действующие на какую-либо функцию. т. е. величины, которые, будучи применены к этой функции, образуют новую функцию. Они могут быть изображены самым различным образом. Матрицы Гейзенберга суть не что иное, как определенное представление таких операторов. Другое представление дают нам дифференциальные операторы, соответствующие составляющим импульса и энергии. В этом представлении Гейзенберговские перестановочные соотношения становятся вполне понятными: $pq - qp$ означает здесь не что иное, как применение дифференциального оператора $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} q - q \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$ к волновой функции ψ , следовательно

$$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial q \psi}{\partial q} - q \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) = \frac{h}{2\pi i} \psi.$$

Таким образом, применение оператора $pq - qp$ тождественно с умножением ψ на $\frac{h}{2\pi i}$ или, если писать символически, $pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$. Открытый Шредингером формальный прием для получения волнового уравнения, заключается в следующем: Гамильтонову функцию энергии $H(p, q)$ нужно превратить в оператор, заменяя в ней везде p через $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$; при этом члены с p^2 дадут оператор

$$p^2 = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q} \cdot \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}.$$

Полученный таким образом оператор энергии $H\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right)$ необходимо применить к волновой функции ψ . Тогда вместо уравнения энергии $H(p, q) - E = 0$ мы получим дифференциальное уравнение

$$\left\{ H\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0.$$

Оно носит название уравнения Шредингера.

Мы нашли, таким образом, метод, которым можно изучать все механические задачи. Дело, очевидно, сводится к тому, чтобы найти однозначное и конечное решение волнового уравнения задачи. В частности, если задаться вопросом о стационарных решениях, т. е. таких, в которых волновая функция представляет собой произведение независимой от времени амплитуды и периодического временного множителя (стоячее колебание), то нужно предположить, что ψ содержит время только в форме множителя $e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$. Если ввести этот множитель в уравнение Шредингера, то мы получим следующее не содержащее времени уравнение:

$$\left\{ H\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right) - E \right\} \psi = 0.$$

*Здесь перед нами типичная задача о нахождении собственных значений: необходимо найти те значения параметра E (энергии), для которых приведенное здесь дифференциальное уравнение имеет решение однозначное и конечное во всей области изменения переменных.

Чтобы показать, как находится волновое уравнение, остановимся сначала на примере гармонического осциллятора. Как мы указывали уже выше, его Гамильтонова функция имеет вид:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{f}{2} q^2,$$

Отсюда при помощи приведенного выше правила мы получим уравнение Шредингера

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{f}{2} q^2 + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0,$$

а также не содержащее времени уравнение стационарных состояний

$$\left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \left(E - \frac{f}{2} q^2 \right) \right\} \psi = 0.$$

Более важное значение имеет для нас случай водородного атома. Здесь из функции Гамильтона

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2 Z}{r}$$

вытекает дифференциальное уравнение

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0.$$

Если еще ввести для оператора Лапласа $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ известный дифференциальный символ Δ и посредством подстановки

$$\psi \sim e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$$

перейти к уравнению, не содержащему времени, то мы получим следующее волновое уравнение:

$$\left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + E + \frac{e^2 Z}{r} \right\} \psi = 0.$$

Это — волновое уравнение в трехмерном пространстве, решения которого мы исследуем ниже. Для облегчения понимания будет целесообразно сначала изучить соответственную проблему в одномерном и двухмерном пространстве. Для большей наглядности мы воспользуемся примерами из классической механики (акустики).

Такой одномерный случай представляет колеблющаяся струна. Дифференциальное уравнение этого колебания вытекает из теории упругости:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \lambda \psi = 0;$$

λ зависит здесь от механических условий (напряжения, толщины струны) и представляет квадрат частоты колебаний. Заметим, что в случае классических колебательных процессов параметр собственных значений содержит всегда квадрат частоты колебаний, между тем как в проблемах волновой механики параметр собственных значений обычно представляет собой энергию $E = h\nu$ и потому содержит частоту в первой степени. Решения приведенного выше дифференциального уравнения будут

$$\psi(x) = a \cdot \begin{cases} \cos \sqrt{\lambda} x \\ \sin \sqrt{\lambda} x \end{cases}$$

В виду предельных условий $\psi(0)$ и $\psi(l) = 0$ (натянутая струна длины l) косинусоидальное колебание сразу отпадает, как несовместимое с первым условием. Но и синусоидальное колебание не есть решение граничной задачи, если только $l\sqrt{\lambda}$ не есть целое кратное π , так что ψ обращается при $x=l$ в нуль. Мы получаем возможные колебания только для определенных «собственных значений» λ ; они определяются уравнениями:

$$\psi(x) = \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right); \quad \lambda = \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2.$$

При $n=1$ колебание представляет основной тон, при $n=2$ первый оберто́н (октаву). При колебательном процессе в определенных местах струны появляются узлы, т. е. точки, которые во время всего колебательного процесса остаются в покое (рис. 55). Число их определяется параметром n ; оно, очевидно, равно $n-1$.

В качестве квантовомеханического примера такой системы с одной степенью свободы рассмотрим гармонический вибратор, волновое уравне-

ние которого мы привели уже выше. Решение его мы получим в приложении XIII; вместо энергетических уровней Планка

$$E = nh\nu$$

мы получим, согласно волновой механике, точно так же как и согласно матричной механике (см. приложение XII), энергетические уровни

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu.$$

Таким образом, в противоположность классической теории, в которой состоянию покоя соответствует энергия $E = 0$, здесь основное состояние (самое низкое энергетическое состояние, $n = 0$) обладает конечной энергией $E = \frac{h\nu}{2}$ — нулевой энергией. (Мы используем это несколько ниже в п. 43).

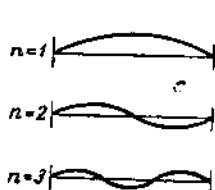


Рис. 55. Формы колебаний натянутой струны. Основной тон ($n = 1$) и первые два обертона ($n = 2$ и $n = 3$).

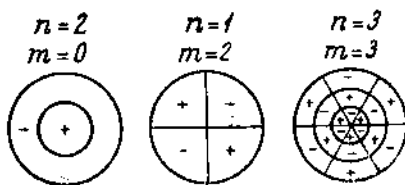


Рис. 56. Некоторые формы колебаний натянутой круглой мембраны; как это принято в квантовой механике, число радиальных узловых линий обозначено через $n - 1$, число азимутальных узловых линий — через m ; n и m суть квантовые числа колебательного состояния.

Далее рассмотрим в качестве примера двухмерного механического колебания колеблющуюся круглую мембрану. Ее дифференциальное уравнение

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \lambda \right\} \psi = 0.$$

И здесь параметр собственных значений λ зависит от свойств мембраны и выражает квадрат частоты. Дифференциальное уравнение легко может быть решено в полярных координатах (см. приложение XIV). И здесь мы получаем возможные колебания только для определенных значений λ . Вместо узловых точек здесь появляются узловые линии. Существует два рода таких линий:

1. Линии $r = \text{const}$; они определяются радиальным порядковым или «квантовым числом» $n = 1, 2, \dots$
2. Линии $\varphi = \text{const}$ с азимутальным порядковым числом $m = 0, 1, 2, \dots$

На рис. 56 приведено несколько таких случаев.

Перейдем теперь к водородному атому, как примеру трехмерной квантовой задачи. Как будет показано в приложении XV, и здесь можно найти решение в сферических координатах. К этому необходимо еще заметить, что в этой задаче не может быть и речи об обыкновенных

граничных условиях, потому что областью изменения независимых переменных является в этом случае все трехмерное пространство. Здесь вместо граничных условий нам задано поведение волновой функции на бесконечности. Наиболее естественным является здесь требование чтобы волновая функция на бесконечности стремилась к нулю быстрее чем $\frac{1}{r}$. Мы не будем подробно останавливаться здесь на обосновании этого правила — оно вытекает из статистического толкования квадрата амплитуды волновой функции как вероятности пребывания электрона в определенном месте пространства. Это требование эквивалентно тому, что электрон всегда должен находиться на конечном расстоянии.

Учитывая это „граничное условие“, мы получаем решения волнового уравнения, соответствующие связанному электрону (эллиптической орбите в случае атома Бора), только для определенных значений E . При этом собственными значениями оказываются как раз термы Бальмера с правильным значением постоянной Ридберга $E = -\frac{R\hbar}{n^2}$. При этом n есть главное квантовое число. Наряду с ним получается еще азимутальное квантовое число l и магнитное квантовое число m . Число узловых поверхностей $r = \text{const}$ есть $n - l - 1$; если задано n , то l может быть равно какому-либо целому числу между 0 и $n - 1$; m может получить все целые значения между $-l$ и $+l$.

Если принять в расчет релятивистскую поправку на переменность массы, то энергия будет зависеть и от l . Из этой зависимости вытекает, что $l + 1$ соответствует Боровскому квантовому числу k , так что выведенное нами выше (п. 22, стр. 78) обозначение термов следует теперь понимать таким образом:

$$\begin{array}{ccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & \dots & & \\ & s & p & d & \dots & \text{терм.} \end{array}$$

В магнитном поле энергия E зависит также и от m ; точно так же, как и у Бора, к энергии прибавляется добавочный член $m\mu_L\hbar$. Из волновой механики в первоначальной форме получается так же, как и выше, в п. 22, только нормальный эффект Зеемана. Пространственному квантованию теории Бора здесь соответствует конечное число значений m , т. е. уровней энергии в магнитном поле, причем каждый уровень расщепляется при наличии магнитного поля на $2l + 1$ уровней. Расщепление термов в электрическом поле (эффект Штарка) определяется волновой механикой правильно количественно и качественно.

Прибавим сюда еще одно замечание относительно вращательного импульса. Вращательному импульсу точно так же, как и импульсу в волновой механике, соответствует дифференциальный оператор; его составляющие

$$M_x = y p_z - z p_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$M_y = z p_x - x p_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$M_z = x p_y - y p_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Что же означают эти операторы? Состояние электрона определяется волновой функцией ψ . Чтобы решить вопрос, соответствуют ли этому состоянию определенные значения составляющих вращательного импульса по трем координатным осям, необходимо по правилам волновой механики „применить“ указанные выше операторы к волновой функции ψ другими словами, необходимо произвести дифференцирования, содержащиеся в операторах. При этом может иметь место одно из двух: либо в результате этой операции волновая функция просто умножается на постоянный множитель, либо нет. В первом случае волновая функция есть вместе с тем собственная функция вращательного импульса:

$$M_x \psi = M'_x \psi.$$

Таким образом состояние, определяемое собственной функцией, обладает определенным вращательным импульсом по оси x , величина которого выражается „собственным значением“ M'_x ; M'_x есть при этом обыкновенное число (а не оператор, как M_x). Если же, применив оператор M_x к волновой функции, мы получим другую функцию, отличающуюся от волновой функции не только постоянным множителем, т. е. если ψ не есть собственная функция вращательного импульса, то это означает, что электрон в рассматриваемом состоянии не обладает определенным значением вращательного импульса по этой оси. В случае приведенных в приложении XV собственных функций мы, выбрав полярную ось (ось z), тем самым выделили эту последнюю. Согласно теории Бора квантованию подлежит составляющая вращательного импульса по этой оси. Волновая механика показывает, что собственные значения составляющей вращательного импульса по оси z являются целыми кратными $\frac{h}{2\pi}$. Действительно, вводя сферические координаты, мы получим

$$M_z = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Если применить этот оператор к собственной функции состояния, характеризующегося квантовыми числами n , l , m , то, принимая во внимание ее зависимость от φ ($e^{im\varphi}$), мы получим

$$M_z \psi_{nlm} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm} = m \frac{h}{2\pi} \psi_{nlm}.$$

Таким образом собственные значения составляющей вращательного импульса M_z действительно равны $m \frac{h}{2\pi}$. Нетрудно убедиться, что в рассматриваемом случае мы не получим никаких определенных значений для двух других составляющих M_x и M_y , однако абсолютная величина вращательного импульса для свободно вращающегося атома (при отсутствии внешнего поля) квантуется при всех условиях. Соответствующие вычисления мы для краткости переносим в приложение XVI, а здесь приведем только результат: абсолютная величина

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

согласно волновой механике равна $l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$, тогда как, согласно теории Бора, она равна $l^2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$. Эта особенность характерна для вол-

новой механики атома и мы с ней не раз встретимся в следующей главе. Мы увидим там, что картины расщепления термов при аномальном эффекте Зеемана дают прямое экспериментальное подтверждение того, что квадрат вращательного импульса действительно равен $l(l+1)$, а не l^2 . Если оставить это различие в стороне, то и в волновой механике может быть применена известная из теории Бора векторная диаграмма для вращательного импульса. Поэтому мы и здесь представляем вращательный импульс в виде вектора l , относительно которого мы раз навсегда отметим, что его абсолютная величина равна $\sqrt{l(l+1)}$. В том случае, если направление z выделяется, например, тем, что в этом направлении действует очень слабое магнитное поле H , составляющая вектора вращательного импульса в этом направлении может принимать только целые значения m (в единицах $\frac{h}{2\pi}$). Это утверждение остается в силе и в предельном случае $H \rightarrow 0$. Для большей наглядности мы здесь и в особенности в ближайшей главе будем пользоваться векторным представлением прецессирующего вокруг заданной оси вращательного импульса, составляющая которого в направлении этой оси может иметь только целые значения.

Мы должны, однако, подчеркнуть, что это представление не так легко логически вывести из понятий волновой механики. Для этого, а в особенности для обоснования того положения, что и в волновой механике два вращательных импульса должны складываться геометрически по схеме полуклассической теории Бора, приходится пользоваться вспомогательными средствами высшей математики, в особенности теорией групп. Поэтому мы не можем подробно останавливаться здесь на этих вопросах.

В заключение нам нужно остановиться еще на значении самой волновой функции. До сих пор мы получали ее исключительно как побочный продукт при отыскании собственных значений. Но в случае колебательного процесса знание амплитуды, по меньшей мере, столь же важно, как и знание собственной частоты. В соответствии с этим следует ожидать, что и в волновой механике волновая функция ψ имеет большое физическое значение, или — вернее говоря — большое значение имеет квадрат ее модуля, так как в виду высокой частоты мгновенная величина этой функции не может играть никакой роли. Квадрат абсолютного значения этой функции нужно вычислять потому, что сама волновая функция (уже вследствие вида зависимости ее от времени, вытекающего из дифференциального уравнения) есть величина комплексная, между тем как физические величины, разумеется, должны быть вещественными.

Рассмотрим сначала определенное квантовое состояние с энергией E_n , определяемое собственной функцией ψ_n . Ее истолкование, которое до сих пор всегда оказывалось правильным, заключается в том, что независимая от времени величина $|\psi_n|^2$ выражает некоторую вероятность. А именно $|\psi_n|^2 dv$ есть вероятность того, что электрон (рассматриваемый как частица) находится в элементе объема dv . Поэтому, если производится измерение, имеющее целью возможно точнее определить положение электрона в атоме, то с вероятностью $|\psi_n|^2 dv$ он окажется именно в элементе объема dv . При этом нет надобности говорить здесь о том, что выполнение такого измерения привело бы к разрушению связи электрона с атомом. Упомянем

еще, что вероятность того, что электрон вообще находится где-то в атоме, согласно этому истолкованию должна быть равна единице, а это означает, что множитель, который при решении (однородного) волнового уравнения оставался еще совершенно неопределенным, должен быть определен так, чтобы было выполнено условие

$$\int |\psi_n|^2 dv = 1.$$

Этот „интеграл нормировки“ играет большую роль, так как он остается постоянным во времени даже в том случае, когда мы не ограничиваемся стационарными состояниями, а берем для ψ любое решение волнового уравнения со временем.

В этой статистической интерпретации волновой функции ясно выступает корпускулярно-волновой дуализм, о котором шла речь в п. 20. Вспомним рассмотренный там случай дифракции электрона от щели. С волновой точки зрения этот случай должен быть истолкован таким образом, что $|\psi|^2$ определяет в каждом месте экрана «интенсивность» дифракционной картины. С корпускулярной точки зрения эта величина выражает вероятность того, что электрон попадет как раз в это место экрана. Если пропустить через щель очень много электронов, то относительное число электронов, которые попадут в определенное место экрана, будет, как явствует из статистических соображений, пропорционально указанной выше вероятности, или интенсивности дифракционной картины.

— Может показаться, что в волновой механике мы имеем одностороннее предпочтение волновой точки зрения, вследствие чего введение корпускулярной точки зрения возможно только при помощи искусственного привлечения статистического толкования. На это можно возразить следующее: матричная или „квантовая механика“ Гейзенберга (о которой мы кратко упоминали выше, подробно на ней не останавливаясь), по содержанию совершенно совпадающая с волновой механикой и имеющая только другую форму изложения, в своих методах скорее примыкает к корпускулярной механике, и для перехода к наглядному волновому представлению необходимы такие же логические построения, как статистика при введении корпускулярных понятий в волновую механику.

В настоящей главе, как и в последующих, мы будем поэтому придерживаться очень хорошо оправдавшегося статистического истолкования, хотя и не совсем легко совершенно отказаться от наглядных представлений модели Бора или, выражаясь более общо, от представления о вращающемся вокруг ядра электроны. Однако необходимо свыкнуться с мыслью, что мы не в состоянии высказать какие-либо более точные утверждения о положении и импульсе электрона в атоме, кроме тех, которые возможны в пределах соотношения неопределенности Гейзенберга. Таким образом, понятие точного положения и импульса электрона должно быть заменено статистическими утверждениями, которые и дает волновая механика.

Часто говорят о распределении плотности электронов в атоме или об электронном облаке вокруг ядра. Под этим подразумевается распределение заряда, которое получается умножением функции вероятности $|\psi_n|^2$ определенного состояния на заряд электрона. Значение этого распределения со статистической точки зрения ясно; его можно наглядно представить так, как это сделано на рис. 57. Здесь изображены проекции (тени)

электронных облаков в различных состояниях и на них можно непосредственно видеть положения узловых поверхностей.

Но, с другой стороны, статистическое истолкование волновой функции дает нам также точку опоры, при помощи которой может быть вычислено излучение атома с точки зрения волновой механики. Для классической теории здесь решающее значение имеет электрический дипольный момент атома, точнее—его изменение во времени. На основании принципа соответствия та же связь должна иметь место и в волновой механике. Диполь-

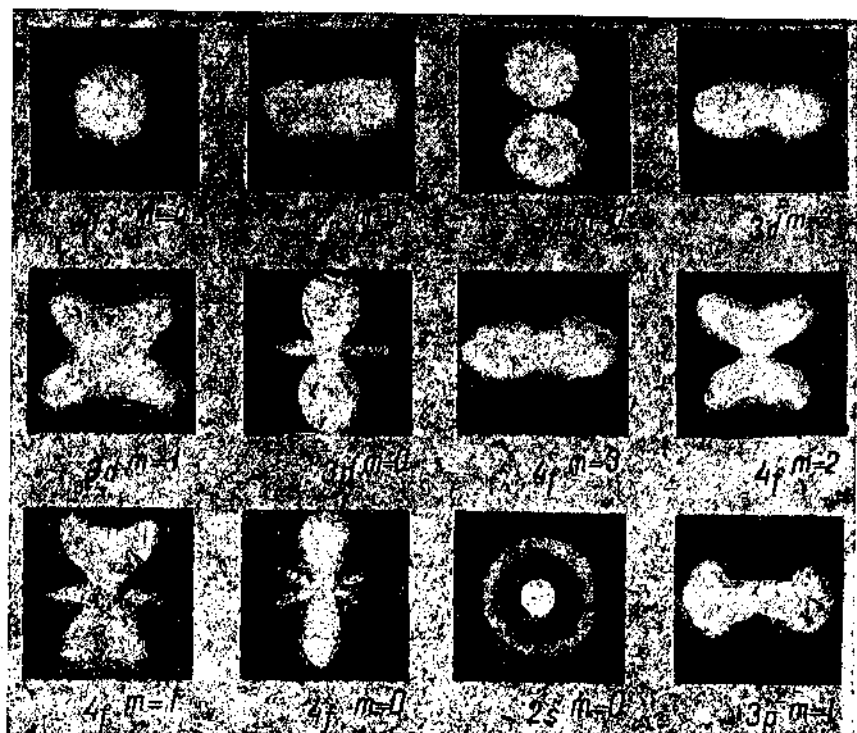


Рис. 57. Здесь в форме теней наглядно изображено распределение заряда в электронном облаке согласно теории Шредингера. Можно ясно различить узловые поверхности, соответствующие указанным квантовым числам, в особенности в состояниях s и состояниях с малыми m .

ный момент p легко вычислить на основе волновой механики. Если придерживаться аналогии с классической атомной механикой, то он равен

$$p = e \int r |\psi_n|^2 dv = e \int r \psi_n^* \psi_n dv,$$

где r означает радиус-вектор, проведенный от ядра к точке, по координатам которой производится интегрирование. (Звездочка, как обычно, обозначает комплексно сопряженную величину). Этот интеграл представляет координату «электрического центра тяжести электронного облака». Нетрудно показать, что интеграл этот не меняется со временем, так что производная дипольного момента, а следовательно, и излучение равны нулю. Это значит, что электрон в стационарном состоянии не излучает. Здесь мы получаем объяснение тому непонятному с точки зрения теории

Бора, факту, что вращающийся вокруг ядра электрон, который должен, согласно классическим законам, излучать волны с частотой своего вращательного движения, тем не менее может двигаться по своей орбите не излучая. В волновой механике это отсутствие излучения возможно потому, что отдельные излучения, создаваемые, согласно классической теории, отдельными движущимися элементами электронного облака, взаимно уничтожают друг друга интерференцией.

Можно, однако, по аналогии с определенной выше функцией вероятности или функцией $\psi_n^* \psi_n$ определенного состояния построить, сначала чисто формально, и „плотность перехода“ $\psi_m^* \psi_n$, соответствующую переходу из одного состояния n в другое состояние m ; физически эта функция соответствует известным явлениям биений, возникающим при наложении друг на друга колебаний с близкими частотами; их частота

определяется временным множителем $e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}$ «плотности перехода», так что она равна разности энергий обоих состояний, деленной на h :

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h}.$$

Аналогично с этим вычисляется и дипольный момент, соответствующий переходу от n к m

$$p_{nm} = e \int r \psi_m^* \psi_n dv = e r_{nm} e^{-2\pi i \nu_{nm} t}.$$

Он колеблется с приведенной выше частотой биений и потому излучает, согласно классическим формулам (см. п. 13) в единицу времени энергию

$$J = \frac{2}{3c^3} |\ddot{p}_{nm}|^2 = \frac{2e^2}{3c^3} (2\pi \nu_{nm})^4 |r_{nm}|^2.$$

Величина r_{nm} , получающаяся из формулы для p_{nm} после отщепления временного множителя, носит название матричного элемента вектора координаты r ; как показал Шредингер, она тождественна с матричным элементом, который в Гейзенберговской матрице координаты стоит в n -ой строке и m -ом столбце.

Таким образом, чтобы найти излучение с помощью волновой механики, нужно, пользуясь принципом соответствия, вычислить по правилам классической электродинамики излучение, испускаемое колеблющимся диполем. При этом автоматически оказывается, что в спектре могут появляться только такие линии, частота которых совпадает с разностью частот, соответствующих двум состояниям атома. Это как раз те линии, для объяснения которых Бор вынужден был ввести в свою теорию в качестве основного постулата совершенно непонятное с классической точки зрения условие излучения

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h} (E_n - E_m).$$

Этого не следует, однако, понимать таким образом, что при излучении должны быть одновременно возбуждены оба состояния n и m ; скорее речь идет здесь о виртуальном (возможном) их существовании. В действительности, для того, чтобы происходило спонтанное (самопроизвольное) излучение спектральной линии, достаточно, чтобы каким-либо образом было возбуждено верхнее состояние. Тогда излучение (колебание существующего виртуального резонатора) есть процесс, сопутствующий переходу в нижнее квантовое состояние.

Интенсивность спектральной линии есть произведение двух множителей — числа возбужденных атомов и силы излучения J отдельного атома, которую мы только-что вычислили. Таким образом именно те представления теории Бора об условии возбуждения линий, которые экспериментально столь блестяще подтвердились, полностью сохраняются и в квантовой механике. Сюда прибавляется более точное определение интенсивности J отдельного элементарного акта путем вычисления интегралов, входящих в матричные элементы, тогда как теория Бора лишь с трудом может кое-что сказать об этом, притом широко пользуясь принципом соответствия.

Как мы покажем в приложении XVII, вычисление матричных элементов приводит в случае водородного атома к правилам отбора $\Delta l = \pm 1$ и $\Delta m = 0, \pm 1$; это значит, что все матричные элементы, которые не соответствуют ни одному из указанных переходов, обращаются в нуль, а вместе с ними обращается в нуль и излучение этих частот. Это дает нам объяснение того, например, что переходов между s - и d -термами или между p - и f -термами не бывает, а переходы между s - и p -термами, или между p - и d -термами наблюдаются.

Впрочем, изложенный здесь метод вычисления излучения на основе волновой механики может быть, как показал Дирак, обоснован более строго. Для этого необходимо, с одной стороны, „квантовать“ поле излучения, а с другой — полностью учесть даваемую электродинамикой связь между полем излучения и находящимися в нем атомами. Однако в рамках настоящих лекций мы на этих проблемах останавливаться не можем.

Остается сделать еще несколько замечаний относительно того, как волновая механика решает проблему многих тел. Дело идет здесь, разумеется, о решении волнового уравнения в многомерном пространстве. Так, для вычисления спектра гелия приходится оперировать уже с шестью, а для вычисления спектра лития — с девятью координатами. Ясно, что здесь никакого строгого решения получить уже невозможно, а приходится довольствоваться лишь приближительным решением задачи. При помощи методов хорошо разработанной теории возмущений можно добиться любой степени приближения, но только с повышением точности вычислительная работа возрастает до бесконечности. До сих пор удалось вычислить самые низкие термы He , Li^+ и Li , причем полученные результаты оказались в хорошем согласии с данными опыта (Гиллераас).

Совершенно точные выводы могут быть сделаны из свойств симметрии, которыми должна обладать волновая функция в силу симметричного характера задачи. Важнейшая симметрия есть та, которая обусловлена полной равноправностью электронов и вытекающей отсюда возможностью перестановки их: ведь волновая функция должна оставаться одной и той же, независимо от того, находится ли первый электрон в слое K , а второй в слое L , или наоборот, второй находится в слое K , а первый в слое L . Отсюда получают общие правила для расположения термов в случае атомов со многими оптическими электронами. Однако полученные таким образом результаты не так легко сопоставить с данными опыта, так как до сих пор, излагая волновую механику, мы ничего не говорили об одном существенном принципе, открытом Паули и излагаемом в следующей лекции.

У. СПИН ЭЛЕКТРОНА И ПРИНЦИП ПАУЛИ.

25. Дублеты щелочных металлов и спин электрона.

Крупные успехи теории Бора и в особенности волновой механики показывают, что мы находимся на правильном пути к познанию внутриатомных процессов. Однако теория в том виде, в каком мы ее до сих пор имеем, далеко не разработана полностью, на что мы неоднократно указывали в последней лекции. В частности остались необъясненными аномальный эффект Зеемана, слоистое строение атома и т. д. Волновая механика атома нуждается еще в существенном обобщении путем введения новых представлений и гипотез, с которыми мы и познакомимся в настоящей лекции.

Исходной точкой служит здесь то наблюдение, что линии главной серии щелочных металлов оказываются двойными. Общеизвестен пример D -линии натрия, дублетный характер которой можно наблюдать простыми спектроскопическими средствами. Расщепление этой линии довольно значительно — оно составляет 6 ангстремов; обе составляющие обозначают буквами D_1 и D_2 ; первая соответствует $\lambda = 5896 \text{ \AA}$, а вторая $\lambda = 5890 \text{ \AA}$. Анализ спектров щелочных металлов, к которым принадлежит спектр натрия, указывает на то, что

s -термы [$l = 0$] простые,
 p , d -термы [$l = 1, 2, \dots$] двойные.

Этот экспериментальный результат невозможно объяснить ни с точки зрения теории Бора, ни с точки зрения уже известных представлений волновой механики. Ведь там мы исследовали самое общее движение электрона в атоме, беря за основу три степени свободы и пришли к тому выводу, что оно полностью определяется и описывается тремя квантовыми числами n , l , m . Поэтому дальнейшее расщепление термов кроме того, которое обусловлено этими квантовыми числами, остается непонятным до тех пор, пока мы придерживаемся представления, что движение электрона может быть не более, чем трехкратно периодическим.

Под давлением опыта Уленбек и Гаудсмит выдвинули следующую смелую гипотезу: до сих пор электрон рассматривался как точечное образование, обладающее только тремя степенями свободы движения и характеризующееся двумя постоянными — зарядом e и массой m . Но, если представлять себе электрон как тело конечного протяжения, то он должен, как всякое протяженное тело, наряду с тремя степенями свободы



поступательного движения, иметь еще 3 степени свободы вращательного движения. Поэтому естественно приписать электрону вращательный импульс около произвольной оси (или механический момент количества движения). Если развить это представление дальше, приходится принять, что электрон обладает и магнитным моментом. В самом деле, если электрон имеет электрический заряд e , который при его вращении вокруг оси тоже вовлекается в движение, то вращающийся электрон эквивалентен в магнитном отношении круговому току вокруг оси вращения, который, как известно, обладает магнитным моментом. Вопрос о величине магнитного и механического момента должен быть решен, разумеется прежде всего опытным путем и только после этого может быть произведена попытка дать этим величинам теоретическое объяснение.

Это свойство электрона обладать механическим и магнитным моментом обозначают английским словом «спин».

Величина механического момента получается непосредственно из данных опыта, относящихся к спектрам щелочных металлов. Вращательный импульс электронов должен быть, конечно, квантован, как всякий вращательный импульс, и то же самое относится к его составляющей в заданном направлении (внешнее магнитное поле). Поэтому, если значение

механического момента спина есть s (в единицах $\frac{h}{2\pi}$), то согласно правилам пространственного квантования должно быть $2s + 1$ возможностей его ориентации по отношению к заданному направлению, причем различные возможные составляющие вектора s , которые мы обозначим через s_z , различаются между собой на единицу. Те же правила мы имеем в атоме Бора, где плоскость орбиты с вращательным импульсом l по отношению к заданному направлению может ориентироваться $2l + 1$ способами, причем различные

ориентации характеризуются составляющими вектора l по этому направлению (рис. 47). Этот перенос представлений об орбитальном вращательном импульсе на вращательный импульс спина оправдывается тем, что сделанные отсюда выводы полностью оказались в согласии с опытом. Впрочем, еще раз напоминаем здесь сказанное в п. 24 о применимости классической векторной модели при описании состояний атома в волновой механике. В настоящей лекции мы касаемся почти исключительно основных понятий и потому будем пользоваться наглядной векторной моделью, и только в конце лекции перейдем к изучению электронного спина с точки зрения волновой механики.

Как мы показали, спин s электрона должен обладать $2s + 1$ возможными ориентациями по отношению к заданному направлению. Но опыт показывает, что все термы натрия кроме s -термов двойные. Это заставляет нас сделать тот вывод, что спин электрона обладает только двумя возможными ориентациями (рис. 58), если вообще правильно допущение, что расщепление термов обусловлено спином. Следовательно,

$$s = \frac{1}{2}$$

(в единицах $\frac{h}{2\pi}$). При этих обеих ориентациях спина его составляющие

по заданному направлению имеют значения

$$\sigma_1 = +\frac{1}{2}, \quad \sigma_2 = -\frac{1}{2}.$$

На первый взгляд кажется, что полуцелые «квантовые числа» противоречат нашим представлениям о квантовании вращательных импульсов. Однако необходимо иметь в виду, что введенная нами выше гипотеза вращающегося, пространственно протяженного электрона имеет исключительно эвристическое значение; мы должны быть заранее подготовлены к тому, что можем столкнуться с затруднениями при более подробном развитии этих представлений. Так, например, точка на поверхности электрона должна двигаться со скоростью, большей скорости света, чтобы по классической теории получались для вращательного импульса и для магнитного момента значения, согласующиеся с данными опыта. Но в том-то и дело, что применение половинных составляющих вращательного импульса к спину приводит к результатам, находящимся в полном согласии с опытом. С другой стороны волновая механика электрона со сном в формулировке Дирака дает эти половинные числа совершенно автоматически, без всякого добавочного допущения, исключительно на основе требования линейности и релятивистской инвариантности.

Вращающемуся вокруг ядра электрону соответствует орбитальный момент l ; кроме того, он имеет механический момент спина. Спрашивается, как складываются эти два момента? Теория Бора дала бы на этот вопрос ответ, что сложение это происходит согласно правилам сложения векторов. К такому же ответу приводит и волновая механика, что удастся показать, правда, только при помощи средств высшей математики (теория групп — Вигнер, Нейман). Они, таким образом, складываются геометрически, образуя результирующий момент j (в единицах $\frac{h}{2\pi}$). Мы имеем, следовательно,

$$j = l + s.$$

Абсолютную величину j называют (по Зоммерфельду) «внутренним» квантовым числом; оно дает, следовательно, результирующий момент количества движения атома. Разумеется, он тоже должен быть квантован; так как $s = \frac{1}{2}$, то имеются только две возможности.

$$j_1 = l + \frac{1}{2}, \quad j_2 = l - \frac{1}{2}.$$

Следовательно, j есть в этом случае полуцелое число. Таким образом каждому значению j соответствуют два возможных значения общего вращательного импульса и, следовательно, соответствующие термы — двойные. Только s -термы ($l = 0$) составляют исключение: они всегда однократны, потому что в этом случае имеет смысл только значение $j = s = \frac{1}{2}$; ибо j , как общий вращательный момент, всегда положительно. Двойная возможность ориентации спина по отношению к орбите, вследствие магнитного взаимодействия спина с движением по орбите означает расщепление энергетических уровней. Величина этого расщепления равна энергии, необходимой для того, чтобы повернуть спин из одной ориентации по отношению к l , т. е. по отношению к магнитному полю, созданному движением по орбите, в другую возможную ориентацию.

Приведем в качестве примера рассмотренный уже выше случай Д-линий натрия. Анализ термов показывает, что верхнее состояние есть p -терм, а нижнее s -терм. Первый терм двойной, соответственно двум возможным значениям результирующего вращательного импульса: $j = \frac{1}{2}$ и $j = \frac{3}{2}$; нижний терм, как и всякий s -терм, простой ($j = \frac{1}{2}$).

Линия D_1 соответствует переходу от p -терма с внутренним квантовым числом $j = \frac{1}{2}$, а линия D_2 происходит от терма с $j = \frac{3}{2}$.

Правило векторного сложения может быть применено также в случае многих электронов; орбитальные моменты $l_1, l_2, \dots$ отдельных электронов и их спинов $s_1, s_2, \dots$ складываются в результирующий вращательный момент j . При этом j есть полуцелое или целое число, в зависимости от того, будет ли число электронов четным или нечетным. В соответствии с этим и проекция m момента j на заданное направление может быть полуцелым или целым числом.

Упомянем еще в заключение о том, что вся система вращательных импульсов, в соответствии со значением j , как результирующего вращательного импульса, вращается вокруг направления j и притом с постоянной угловой скоростью. Как мы подробно показали в предыдущей лекции, это означает, что для излучения имеют место правила отбора $\Delta j = \pm 1$.

Однако, как показывает теория в согласии с опытом, сюда прибавляются еще переходы с $\Delta j = 0$; они соответствуют таким изменениям состояния, при которых общий вращательный импульс не меняется. Что эти переходы разрешаются, между тем как переходы с $\Delta l = 0$ запрещены (см п. 21 и 24), можно объяснить при помощи принципа соответствия. Мы не будем, однако, останавливаться на этом подробно.

26. Аномальный эффект Зеемана.

Мы показали в последней лекции (и в последующих еще будем этим заниматься), что с введением гипотезы электронного спина стало возможно понять расщепление термов (мультиплетность), понимание которого было совершенно невозможно при помощи прежнего представления о движении электрона по орбите. Это расщепление происходит оттого, что механический вращательный момент электрона может по правилам квантовой теории ориентироваться различным образом по отношению к направлению момента орбиты электрона или к какому-нибудь другому заданному направлению.

Покажем теперь, что собственный магнитный момент электрона, связанный с механическим вращательным моментом, дает объяснение явления аномального эффекта Зеемана, т. е. того, что в (слабом) магнитном поле каждая спектральная линия расщепляется на значительное число линий (рис. 59), между тем, как согласно классической теории, как и волновой механике, не принимающей в расчет спина, должен наблюдаться нормальный эффект Зеемана, т. е. расщепление каждой спектральной линии на триплет Лоренца.

Напомним здесь еще раз в кратких чертах объяснение нормального эффекта Зеемана. Вращение электрона вокруг ядра создает механи-

ческий момент количества движения по орбите p_i , который квантуется по известному уже правилу.

$$p_i = l \frac{h}{2\pi}.$$

С другой стороны этот же вращающийся вокруг ядра электрон действует как круговой ток силы $J = e \frac{\omega}{2\pi}$ (ω — круговая частота) и как всякий ток создает магнитное поле. Магнитное поле кругового тока экви-

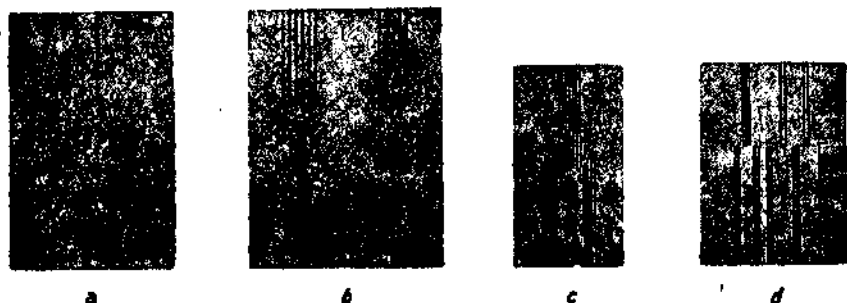


Рис. 59. Расщепление спектральных линий в магнитном поле (по Е. Баку⁴ и А. Ланде). а — нормальный триплет Лоренца в случае линии кадмия 6489 (нижние линии колеблются перпендикулярно к магнитным силовым линиям, а верхние — параллельно к ним); б — аномальный эффект Зеемана у D-линий натрия (наверху с магнитным полем, а внизу без него); с и d изображают эффекты Зеемана у линий хрома (верхние линии колеблются параллельно полю, а нижние — перпендикулярно).

валентно, как известно, полю магнитного диполя с моментом $m = \frac{fJ}{c}$, где f есть площадь окружности, по которой течет ток, а c — скорость света. Таким образом, вращающийся вокруг ядра электрон ведет себя в магнитном отношении как магнитный диполь с моментом $m_i = \frac{e^2 \pi}{c} \frac{\omega}{2\pi}$; так как, однако, вращательный импульс орбиты равен $p_i = m r^2 \omega = l \frac{h}{2\pi}$, то магнитный момент движения по орбите m_i равен

$$m_i = \frac{eh}{4\pi mc} l = \frac{e}{2mc} p_i.$$

Величина $\frac{eh}{4\pi mc}$ есть мельчайшая единица магнитного момента орбиты в атоме; она носит название магнетона Бора.

Если включить однородное магнитное поле, то, как было показано выше, атом будет совершать прецессию вокруг направления поля (рис. 60), вследствие чего составляющая m момента l по этому направлению должна быть целым числом (пространственное квантование). Что касается добавочной энергии, которую получает атом в магнитном поле, то она равна

$$E_{\text{магн}} = -m_i H \cos \theta,$$

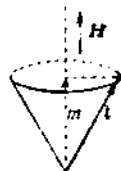


Рис. 60. Прецессия вращательного импульса орбиты около направления магнитного поля (в случае отсутствия спина она всегда приводила бы к нормальному эффекту Зеемана).

где θ означает угол между магнитным полем и направлением магнитного момента, т. е. направлением I ; так как, однако, его косинус, очевидно, равен $\frac{m}{I}$, то

$$E_{\text{маг}} = - \frac{eh}{4\pi mc} H m.$$

Следовательно, термы расщепляются в магнитном поле, причем это расщепление равно

$$h\nu_{\text{маг}} = \frac{eh}{4\pi mc} H = h\nu_L,$$

где

$$\nu_L = \frac{e}{4\pi mc} H = 1,40 \cdot 10^6 H \text{ сек}^{-1}.$$

Перед нами введенная уже раньше (в п. 22) частота Лармора, т. е. та добавочная частота, которую получает колеблющаяся электрическая система в магнитном поле согласно классической теории.

Итак, каждый терм расщепляется на $2l+1$ равноотстоящих термов, соответственно $2l+1$ возможностям ориентации. Однако каждая излучаемая линия оказывается расщепленной только на три составляющие, так как прецессия есть чисто периодическое движение и потому имеют место правила отбора $\Delta m = 0, \pm 1$. Следовательно, мы получаем только нормальный эффект Зеемана (рис. 48).

В этих результатах ничего не изменилось, и при учете спина, если бы мы приписали электрону магнитный момент, относящийся к механическому моменту спина $p_s = s \frac{h}{2\pi}$ так же, как магнитный момент орбиты относится к механическому моменту p_o , т. е. если бы

$$\frac{m_s}{p_s} = \frac{m_l}{p_l} = \frac{e}{2mc}.$$

Тогда общий вращательный импульс был бы равен j , общий магнитный момент был бы равен $m_j = \frac{eh}{4\pi mc} j$; j и m_j имели бы тогда одно и то же направление, ориентировались бы в магнитном поле в соответствии с правилами пространственного квантования или совершали общее прецессионное движение около направления поля. Единственное различие против прежнего заключалось бы в том, что теперь мы имели бы уже не $2l+1$, а $2j+1$ возможных ориентаций и каждый невозмущенный терм расщеплялся бы поэтому под действием магнитного поля на $2j+1$ термов, причем, однако, величина расщепления была бы точно такой же, как и раньше; в спектре же испускания не было бы вообще никакого изменения сравнительно с прежним.

Однако можно полностью объяснить аномальный эффект Зеемана, если принять, что магнитный момент спина получается из механического умножением не на $\frac{e}{2mc}$, как в случае момента орбиты, а на $\frac{e}{mc}$, так что

$$m_s = 2 \frac{eh}{4\pi mc} s.$$

Так как механический момент спина всегда равен $s = \frac{1}{2}$, то магнитный момент электрона как раз равен одному магнетону. Бора $\frac{eh}{4\pi mc}$. Это свойство момента спина, отличающее его от орбитального момента, может быть, как показал Томас, обосновано теоретически: оно представляет собой необходимое следствие теории относительности. Впрочем, эта связь между механическим и магнитным моментом спина с необходимостью вытекает из релятивистского волнового уравнения Дирака.

Именно это различие между орбитальным моментом и моментом спина и является причиной появления аномального эффекта Зеемана. Очевидно, оно обуславливает то, что векторная сумма магнитных моментов, т. е. результирующий магнитный момент m перестает совпадать по направлению с результирующим механическим моментом j . На рис. 61, это изображено для случая одного электрона, но те же рассуждения сохраняют силу и в случае многих электронов. Магнитный момент орбиты m_l для большей наглядности начерчен вдвое большим, чем механический момент орбиты l ; согласно сказанному выше, магнитный момент спина m_s пришлось поэтому начертить в 4 раза большим, чем механический момент спина s . Результирующий вектор m не совпадает, следовательно, по направлению с j .

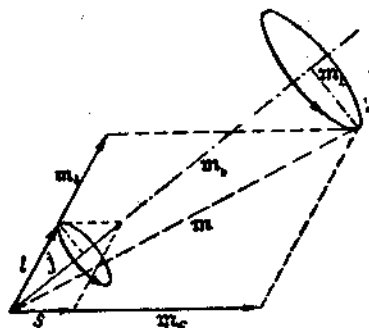


Рис. 61. Векторная модель при аномальном эффекте Зеемана. Направление результирующего вращательного импульса не совпадает с направлением результирующего магнитного момента; эффективной является только составляющая $m_{||}$, параллельная j ; другая составляющая $m_{\perp}$ в среднем равна нулю вследствие вращения всей системы векторов вокруг j (общего вращательного импульса).

В соответствии с значением j как общего вращательного импульса необходимо представлять себе атом, а с ним и всю систему векторов вращающихся вокруг направления, определяемого вектором j ; поэтому все векторы, которые не имеют этого направления, испытывают прецессию по отношению к нему. Это прецессионное движение имеет большую частоту; соответствующее этой последней значение $h\nu$, как можно показать, имеет величину порядка «тонкой структуры» термов, обусловленной взаимодействием l и s , приводящим к их объединению в вектор j ; так, например, в случае D-линий натрия величина $h\nu$ порядка расщепления p-термов, т. е. приблизительно $\nu \sim 5 \cdot 10^{11}$ см $^{-1}$.

Поэтому для всех величин, изменяющихся медленно сравнительно с этой частотой, речь может идти лишь о средних значениях. Так, например, магнитное поведение атома во внешнем поле будет таковым, как будто атом обладает магнитным моментом $\bar{m}$, причем черточка указывает на усреднение во времени. Но среднее значение $\bar{m}$ равно проекции m на ось вращения j , следовательно, равно составляющей $m_{||}$; перпендикулярная же составляющая $m_{\perp}$ при усреднении выпадает.

Итак, в слабом внешнем поле атом обладает эффективным магнитным моментом $\bar{m}_{||}$ в направлении j . В виду наличия вращательного импульса

он совершает прецессию вокруг направления поля и потому соображения, изложенные выше, применимы к этому случаю; вследствие этого прецессионного движения j обладает только $2j + 1$ возможными ориентациями по отношению к направлению поля, которые характеризуются составляющей m вектора j по этому направлению. Магнитная энергия, соответствующая каждой ориентации, определяется, следовательно, выражением $m_{\parallel} H \frac{m}{j}$. Невозмущенный терм расщепляется магнитным полем на $2j + 1$ равноотстоящих термов, отделенных друг от друга промежутком $\frac{m_{\parallel} H}{j}$.

Разница сравнительно с прежним заключается в том, что раньше (в случае нормального эффекта Зеемана) магнитный момент для всех термов был равен магнетону Бора, помноженному на квантовое число, определяющее общий вращательный импульс; расщепление термов было

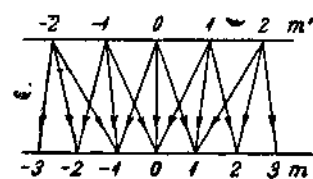


Рис. 62. Переходы при аномальном эффекте Зеемана; так как расщепление в отдельных группах термов различно, то в общем получается столько же отдельных линий, сколько вообще возможно переходов.

одно и то же для всех термов, независимо от квантовых чисел, а именно оно было равно магнетону Бора, помноженному на силу поля H . Если же учесть спин и векторное сложение моментов то получается эффективный магнитный момент атома, который вообще не определяется произведением магнетона Бора на общий вращательный импульс (вернее, на соответствующее квантовое число), а зависит еще от остальных квантовых чисел и в особенности от углов, характеризующих систему векторов. Напишем сначала совершенно формально

$$m_{\parallel} = \frac{eh}{4\pi mc} jg,$$

здесь множитель g выражает отклонение от нормального эффекта Зеемана, характерное для нашей векторной модели. Тогда добавочная магнитная энергия равна

$$E_{\text{маг}} = -m_{\parallel} H \frac{m}{j} = -\frac{eh}{4\pi mc} Hmg = -h\nu_L mg,$$

где ν_L означает, как и выше, классическую частоту Лармора. Следовательно, невозмущенный терм опять расщепляется в магнитном поле на $2j + 1$ равноотстоящих термов, но расщепление $h\nu_L g$ не равно расщеплению при нормальном эффекте Зеемана $h\nu_L$, а отличается от него множителем g . Этот множитель носит название множителя расщепления Ланде, по имени ученого, который открыл его. Он различен для разных термов и обуславливает аномальное поведение атома в эффекте Зеемана. Линии здесь образуют не триплет Лоренца, а гораздо большее число линий, в полном согласии с тем обстоятельством, что соответствующие правилам отбора $\Delta m = -1, 0, +1$ разности энергетических уровней уже не одинаковы для всех значений m , как в случае нормального эффекта Зеемана (рис. 62).

Таким образом в случае аномального эффекта Зеемана расщепление линий определяется множителями Ланде для начального и конечного

состояния. Множители эти сравнительно легко вычислить из векторной модели: мы должны для этого определить величину составляющей $m_{||}$ магнитного момента. Из рис. 63 сразу получается соотношение

$$m_{||} = m_l \cos(l, j) + m_s \cos(s, j).$$

Если теперь подставить для $m_{||}$ введенное выше выражение $\frac{eh}{4\pi mc} jg$ и соответствующие формулы — для магнитных моментов орбиты и спина, то мы получим (обратить внимание на множитель 2 у члена со спином)

$$\frac{eh}{4\pi mc} jg = \frac{eh}{4\pi mc} (l \cos(l, j) + 2s \cos(s, j))$$

или, сокращая,

$$g = \frac{l}{j} \cos(l, j) + \frac{2s}{j} \cos(s, j).$$

Входящие в формулы углы получаются из теоремы косинусов, примененной к треугольнику векторов l , s и j :

$$s^2 = j^2 + l^2 - 2jl \cos(l, j), \quad \cos(l, j) = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2jl}$$

$$l^2 = j^2 + s^2 - 2js \cos(s, j), \quad \cos(s, j) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js}.$$



Рис. 63. Векторное сложение моментов орбиты l и момента спина s в общий вращательный момент.

Мы получаем поэтому для множителя расщепления Ланде следующее значение:

$$g = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2j^2} + 2 \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2} = 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2}.$$

Мы вывели эту формулу в согласии с классическим представлением векторной модели. В квантовой механике это представление, правда, тоже допустимо, но с одним отличием: квадрат вращательного импульса с квантовым числом l равен не l^2 , как в теории Бора, а $l(l+1)$ (если измерять его в единицах $\frac{h}{2\pi}$). Мы докажем это в приложении XVI для механического вращательного импульса; то же самое относится и к вращательному импульсу спина. Поэтому, чтобы иметь возможность применить полученное для множителя Ланде выражение в волновой механике, необходимо везде вместо j^2 , l^2 , s^2 писать $j(j+1)$, $l(l+1)$, $s(s+1)$; тогда мы получим:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

Такой вывод этой формулы может, пожалуй, внушить некоторые сомнения, так как мы все время оперируем классическими представлениями и только в самом конце вносим поправки, связанные с волновой механикой. В ответ на это мы можем только сказать, что формула эта может быть выведена и непосредственно из волновой механики, правда, только при помощи вспомогательных средств теории группы.

Непосредственное доказательство правильности этой формулы дает нам опыт. Мы приводим в приложении XVIII вычисление картины расщепления D-линий натрия в случае аномального эффекта Зеемана.

Уже на этом простом примере атома с одним оптическим электроном видно, как сравнительно сложна картина расщепления в случае аномального эффекта Зеемана. Тем не менее опыт подтвердил эту вычисленную картину расщепления со всей достижимой в спектроскопии точностью. Да и вообще во всех случаях, когда наблюдался экспериментально аномальный эффект Зеемана, всегда удавалось констатировать полное согласие между теорией и экспериментом. Перед лицом того огромного цифрового материала, который до сих пор собран и который весь без исключения объясняется введением множителей Ланде, мы вынуждены признать, что теоретическое истолкование аномального эффекта Зеемана и связанные с ним утверждения о величине механического и магнитного момента спина совершенно правильны.

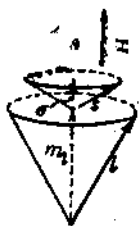


Рис. 64. Векторная модель в случае эффекта Пашена-Бака (переход к нормальному эффекту Зеемана). Так как энергии момента орбиты и спина в магнитном поле больше, чем магнитное взаимодействие между орбитой и спином, то моменты орбиты и спина прецессируют отдельно друг от друга вокруг направления поля.

Упомянем в заключение еще об одном явлении, которое наблюдается при эффекте Зеемана и которое носит название эффекта Пашена-Бака, по имени ученых, открывших его. Выше мы предположили, что магнитное поле не очень сильно. Этим допущением мы невольно воспользовались, когда вместо магнитного момента ввели его среднее значение во времени $\bar{m} = m_l$. Но мы вправе это делать только до тех пор, пока вращение всей векторной модели вокруг направления вращательного импульса j происходит гораздо быстрее, чем ее прецессия около направления магнитного поля, происходящая приблизительно с частотой $\nu_L = 1,40 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Для первого вращения мы вывели выше из расщепления термов натрия величину порядка $\nu \sim 5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ и, следовательно, наше допущение наверняка выполнено в этом случае для полей до нескольких тысяч гаусс.

Но если увеличивать магнитное поле, пока обе частоты не станут сравнимыми, то приведенные выше соображения потеряют свое значение, так как в этом случае все будет зависеть уже не от среднего значения m во времени, а от самого m . Это и есть область эффекта Пашена-Бака. Эту область можно характеризовать так, что внутренняя энергия прецессии вокруг j становится сравнимой с внешней энергией прецессии вокруг H , вследствие чего обусловленная спином тонкая структура расщепления оказывается величиной того же порядка, что и расщепление термов в магнитном поле. Если еще более увеличить магнитное поле, так что энергия ориентации в поле станет гораздо больше, чем энергия связи между моментом орбиты l и моментом спина s , то получится нормальный эффект Зеемана, потому что тогда эта связь практически полностью исчезает, моменты орбиты и спина прецессируют каждый сам по себе вокруг направления H (рис. 64). Вся магнитная энергия в этом случае

$$E_{\text{маг}} = - \frac{eh}{4\pi mc} H (l \cos(l, H) + 2s \cos(s, H)).$$

Если через m обозначить целочисленную проекцию l на направление поля и принять во внимание, что спин в этом случае может ориентироваться

только параллельно или антипараллельно к полю ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) и притом имеет полуцелые значения, то

$$E_{\text{маг}} = - \frac{e\hbar}{4\pi mc} H (m_l \pm 1).$$

Мы получаем, следовательно, в этом случае расщепление термов, аналогичное нормальному эффекту Зеемана.

Таким образом с усилением магнитного поля происходит постепенный переход от аномального эффекта Зеемана к нормальному; этот переход носит название эффекта Пашена-Бака. Укажем еще на непоследовательность в обозначениях: при обычных силах поля получается «аномальный эффект» Зеемана и только в «ненормально» сильных полях получается «нормальный» эффект Зеемана.

27. Водородный атом и рентгеновские термы.

Перейдем теперь к изучению вопроса о том, какие поправки приходится внести в утверждения атомной теории относительно положения термов после того, как мы пришли к мысли о существовании спина. Начнем с простого примера водородного атома или вообще водородоподобной схемы термов (термы щелочных металлов, рентгеновские термы).

В четвертой лекции мы подробно рассмотрели положение этих термов на основе теории Бора и волновой механики без учета электронного спина. Напомним еще раз в кратких чертах результаты, к которым мы там пришли. Водородоподобные спектры возникают тогда, когда электрон движется в Кулоновском поле (водородные термы) или в центральном поле, сходном с Кулоновским (экранирование остальными электронами; термы щелочных металлов и рентгеновские термы). Положение термов зависит прежде всего от главного квантового числа: термы Бальмера

— $\frac{R\hbar}{n^2}$. В случае отклонения поля от Кулоновского сюда прибавляется добавочный член, зависящий не только от n , но и от азимутального квантового числа l ; мы обозначили его раньше через $\epsilon(n, l)$. В том же направлении действует поправка на релятивистское изменение массы, влияние которого на термы водорода мы рассмотрели в п. 22.

Существование электронного спина обуславливает еще одну поправку в термах: оказывается необходимым добавочный член с $j = l \pm \frac{1}{2}$. Этот добавочный член обуславливает, как мы показали в п. 25, расщепление термов на два; только s -термы остаются нерасщепленными, так как в этом случае j может принимать только одно значение $+\frac{1}{2}$.

Таким образом вместо схемы термов, приведенной на рис. 50, получается схема термов, изображенная на рис. 65; термы разделяются на широко отстоящие группы ($n = 1, 2, 3, \dots$) соответственно главному квантовому числу n . Нарисованная здесь схема термов отнюдь не верна в пропорциях: в действительности расстояние между двумя группами термов с различными главными квантовыми числами в 10^3 — 10^4 раза больше, чем расщепление внутри одной такой группы термов. Переходам между двумя различными группами термов соответствуют в оптических

Главное квантовое число n есть сумма $n = n_r + n_\varphi$. Постоянная α равна

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \sim \frac{1}{137}.$$

Вычисление размерности показывает, что α есть отвлеченное число. Это — единственная безразмерная величина (если отвлечься от тривиальных численных множителей), которую можно составить из трех атомных постоянных e , h и c . Так как она определяет величину тонкой структуры расщепления, то ее называют, по Зоммерфельду, постоянной тонкой структуры. Z есть порядковый номер (для H равный 1, для He^+ — 2 и т. д.). Ввиду малости α мы можем формулу Зоммерфельда разложить в ряд по степеням $\alpha^2 Z^2$ и после простого вычисления получим

$$E = -\frac{R h Z^2}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right)$$

Введенная здесь величина $R = \frac{E_\infty}{2h}$ есть известная нам уже из прежнего постоянная Ридберга. Таким образом к терму Бальмера $-\frac{R h Z^2}{n^2}$ прибавляется поправочный коэффициент, зависящий от n_φ и выражающий тонкую структуру; введенная прежде величина α (n , l) равна аддитивному добавочному члену $-\frac{R h \alpha^2 L^2}{n^4} \left(\frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right)$. Особенно следует отметить, что формула Зоммерфельда хорошо выражает также рентгеновские термы для всех элементов.

Одно небольшое замечание о постоянной тонкой структуры. При установлении формул в физике можно достаточно много высказать уже на основе одних соображений размерности. Примером этого рода может послужить выведенная в п. 13 формула рассеяния света электронами: так как отношение всей рассеянной энергии J к количеству первичной энергии J_0 , приходящейся на 1 см^2 , имеет размерность площади, а из трех классических электронных величин e , m , c (ведь речь идет здесь о чисто классическом эффекте) можно составить только величину $\frac{e^2}{mc^2}$ размерности

длины, то формула рассеяния должна иметь вид $\frac{J}{J_0} = k \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$, где k есть безразмерный множитель пропорциональности (порядка 1). И существенная задача теории состоит в том, чтобы из геометрических соображений, на основе определенных представлений о механизме процесса, определить постоянную k . Появление в теории расщепления термов безразмерной постоянной тонкой структуры α , значение которой определяется величинами e , c и h , наводит на мысль о том, что между этими тремя величинами должна существовать более глубокая связь, на основе которой каждая из них может быть вычислена из двух остальных. Дело, по-видимому, сводится здесь к какому-то до сих пор еще нами непонятому процессу, геометрии и механизму которого еще совершенно неизвестны. Вскрытие этой связи есть задача, которая весьма привлекает многих теоретиков. Решение ее значительно подвинуло бы нас вперед в пониманию существования элементарного заряда, массы, энергии и т. д. Упомянем еще, что Эддингтон предложил теорию геометрического объясне-

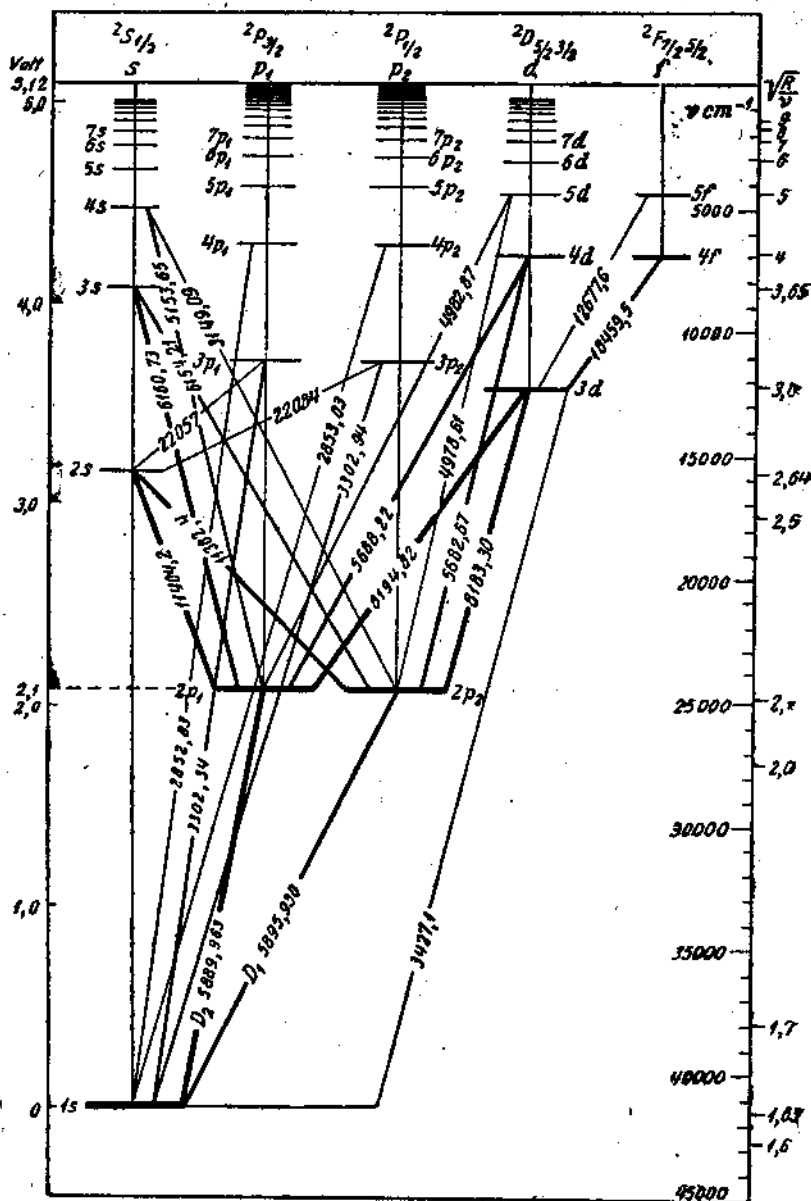


Рис. 66. Схема термов натрия при учете электронного спина. Схематически показаны энергии термов в электрон-вольтах (считая от основного состояния), а справа — частоты в волновых числах, которые испускаются при переходе от границы серии вниз, а также значения $\sqrt{\frac{R}{n}}$ (по W. Gretrian, Graphische Darstellung der Spektren, II Teil).

ния α , по которой для $\frac{1}{\alpha}$ получается величина $\frac{1}{2} \cdot 15 \cdot 16 + 16 + 1 = 137$. Мы не можем, однако, останавливаться на этом подробнее, тем более, что точнейшие измерения дали величину $\frac{1}{\alpha} = 137,2$.

Перейдем теперь к спектральным линиям, возможным на основе приведенной выше схемы термов. Правила отбора мы приведем уже раньше; они гласят:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1;$$

они разрешают не все переходы, а только те, которые отмечены в схеме термов стрелками.

Как мы говорили уже при изложении простой теории Бора (см. п. 22, а также схему термов на рис. 65), линии, соответствующие переходам от термов p в основное состояние (s -терму) спектров водорода и щелочных металлов, называются линиями главной серии (H. S.). К главной серии высшего порядка принадлежат линии, ведущие к ближайшему s -терму (в нашей схеме к $2s$ терму). Переходы от d - и p -термам дают диффузную или I побочную серию (I. N. S.), переходы от s - и p -термам — резкую или II побочную серию (II. N. S.). Вышние серии (серия Бергмана и т. д.) ведут от вышних уровней к термам третьего квантового состояния ($n=3$), и потому выпадают из рамок нашей схемы термов. Так получается, например, для натрия изображенная на рис. 66 картина термов и линий, заменяющая простую схему рис. 50.

Для рентгеновских спектров привился существенно другой способ обозначения, тоже указанный на схеме (рис. 65, см. также п. 22, стр. 80, рис. 52). Линии, соответствующие переходам на уровень K , называются K -линиями, линии, конечное состояние которых представляет собой терм слоя L , называются L -линиями и т. д. В пределах этого общего обозначения отдельные линии различают малыми греческими буквами: по условной схеме, тоже указанной частично в нашей схеме термов. Линии K_α и K_β образуют дублет, появляющийся при переходе электрона от слоя L к слою K . K_β и K_γ соответствуют переходам от слоя M к слою K и т. д.

28. Атом гелия.

У атома гелия вокруг ядра вращаются два электрона (заряд ядра $2e$). Нам приходится поэтому иметь дело при вычислениях не с тремя, а с шестью координатами, вследствие чего задача не может уже быть решена точно. Но для того, чтобы получить общее представление о возможных состояниях, вовсе нет необходимости в точном решении, а можно, по Бору, сначала пренебречь взаимодействием электронов между собой и в первом приближении вести вычисление таким образом, как будто оба электрона вращаются в поле ядра без всякого возмущения. Впоследствии можно принять в соображение и взаимодействие между электронами при помощи методов теории возмущений.

При этом каждый электрон, как и в случае водорода, характеризуется тремя квантовыми числами

$$n_1, l_1, j_1; \quad n_2, l_2, j_2$$

причем мы примем раз навсегда, что при различных значениях l первый электрон обладает большим азимутальным квантовым числом ($l_1 > l_2$). Соответствующие вращательные импульсы (если пренебречь взаимодействием электронов) складываются геометрически так, что получается результирующий вращательный импульс

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$$

а также результирующие вращательные импульсы орбиты и спина

$$\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \quad \mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2.$$

Если принять в расчет взаимодействие электронов, то вращательные импульсы отдельных электронов уже не будут больше интегралами уравнений движения и векторы вращательных импульсов уже не будут оставаться неподвижными в пространстве. Но сказанное не относится к общему вращательному импульсу, который и для любой системы электронов должен быть, разумеется, квантован, так как он соответствует вращению всей конфигурации электронов. Спрашивается, можно ли систему многих (двух) электронов, по крайней мере приближенно, характеризовать отдельно вращательными квантовыми числами. Это зависит от взаимодействия электронов и от того, как велика связь векторов отдельных вращательных импульсов (орбиты и спина). Если взаимодействие их мало и поэтому прецессия медленна, то соответствующим вращательным импульсам можно приближенно приписать квантовые числа, именно те, которые они имели бы при исчезающе малой связи. Все зависит при этом исключительно от величины различных связей.

Рис. 67. Схема так называемой связи (j); в первом приближении моменты орбиты и спина каждого электрона складываются в одну результирующую $\mathbf{j}_1$, а векторная сумма векторов $\mathbf{j}_1$ образует общий вращательный момент $\mathbf{j}$.



Естественно следующее допущение. Для каждого электрона импульс орбиты и спина связаны жестко, но различные электроны сравнительно мало влияют друг на друга. В таком случае каждый электрон характеризуется вращательным квантовым числом j (орбита + спин), т. е. векторная сумма $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$, для i -ого электрона совершает в первом приближении, несмотря на возмущение со стороны других электронов, прецессию вокруг направления $\mathbf{j}$, а векторы $\mathbf{j}_i$ для различных электронов складываются в общий вращательный импульс $\mathbf{j}$, вокруг которого они тоже совершают прецессию (рис. 67).

Другой предельный случай связи заключается в том, что векторы спина и орбиты складываются в отдельности в результирующие $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$, так что для двух электронов получается картина, изображенная на рис. 68: векторы $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ вращаются вокруг общего орбитального импульса $\mathbf{l}$; векторы спина $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$ вращаются вокруг общего вектора спина $\mathbf{s}$, а $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ в свою очередь совершают прецессию вокруг $\mathbf{j}$ (рис. 68). Чтобы понять образование этой векторной модели, необходимо представить себе, что кроме электрических сил отталкивания между электронами действуют еще и силы магнитные, обусловленные магнитным моментом электронов и вызывающие сильное взаимодействие векторов спина обоих электронов.

Опыт показывает, что обыкновенно (у He и у щелочоземельных металлов) имеет место второй тип связи; его называют нормальной связью или, по имени ученых, открывших его, связью Расселя-Саундера. Мы будем заниматься только этим случаем, хотя в действительности встречаются как первый случай, разобранный нами выше, так и промежуточные ступени между обоими предельными случаями.

Напомним здесь аналогичные условия при аномальном эффекте Зеемана, где усиление взаимодействия между внешним магнитным полем и отдельными магнитными моментами приводит к эффекту Пашена-Бака и нормальному эффекту Зеемана. В гелии мы имеем нормальную связь. Следовательно, оба орбитальных момента l_1 и l_2 сначала складываются в общий орбитальный момент l , который должен быть целым числом и поэтому принимает только значения

$$l = l_1 - l_2, l_1 - l_2 + 1, \dots, l_1 + l_2$$

Аналогично оба спина s_1 и s_2 складываются в общий момент спина, который (в случае двух электронов) тоже должен быть целым числом; так как s_1 и s_2 имеют значение $\frac{1}{2}$, то возможны только два значения; $s = 0$

и $s = 1$; в первом случае оба спина антипараллельны, во втором параллельны. (На рисунках мы для большей наглядности приняли, что оба спина наклонены друг к другу под некоторым углом, но в действительности они всегда должны быть параллельны или антипараллельны).

В соответствии со сказанным термы гелия (рис. 69) распадаются на две отдельные группы, в зависимости от того, равен ли общий спин нулю или единице. В первом случае говорят о термах парагелия, в последнем — о термах ортогелия. Это разделение термов на две группы основано на том, что, как утверждает теория в согласии с опытом, между термами первой и второй группы нет никаких переходов. Поэтому с физической точки зрения позволительно различать парагелий и ортогелий, тем более, что только в исключительных случаях удастся атом гелия, излучающий спектр парагелия, подвергнуть такому превращению, чтобы он испускал линии ортогелия.

Итак, у парагелия общий спин $s = 0$; вследствие этого общий вращательный импульс орбиты тождествен с результирующим вращательным импульсом: $j = l$. Но это означает, что все термы парагелия синглетны и, следовательно, каждому азимутальному квантовому числу l соответствует один единственный терм с внутренним квантовым числом $j = l$.

Наоборот, у ортогелия общий спин равен 1, он геометрически складывается с общим орбитальным вращательным импульсом в резуль-

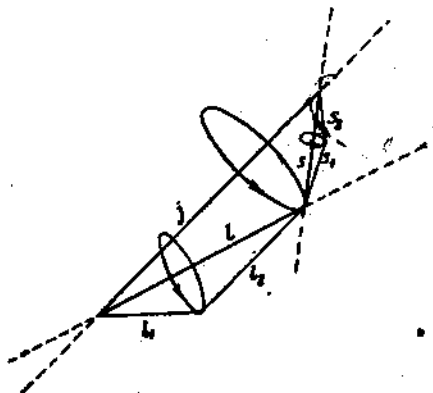


Рис. 68. Схема связи Расселя-Саундера или связи (l_s). В первом приближении моменты орбит электронов складываются в общий орбитальный момент l , затем моменты спина складываются в один результирующий момент спина, и, наконец, l и s складываются вместе в один общий вращательный момент j .

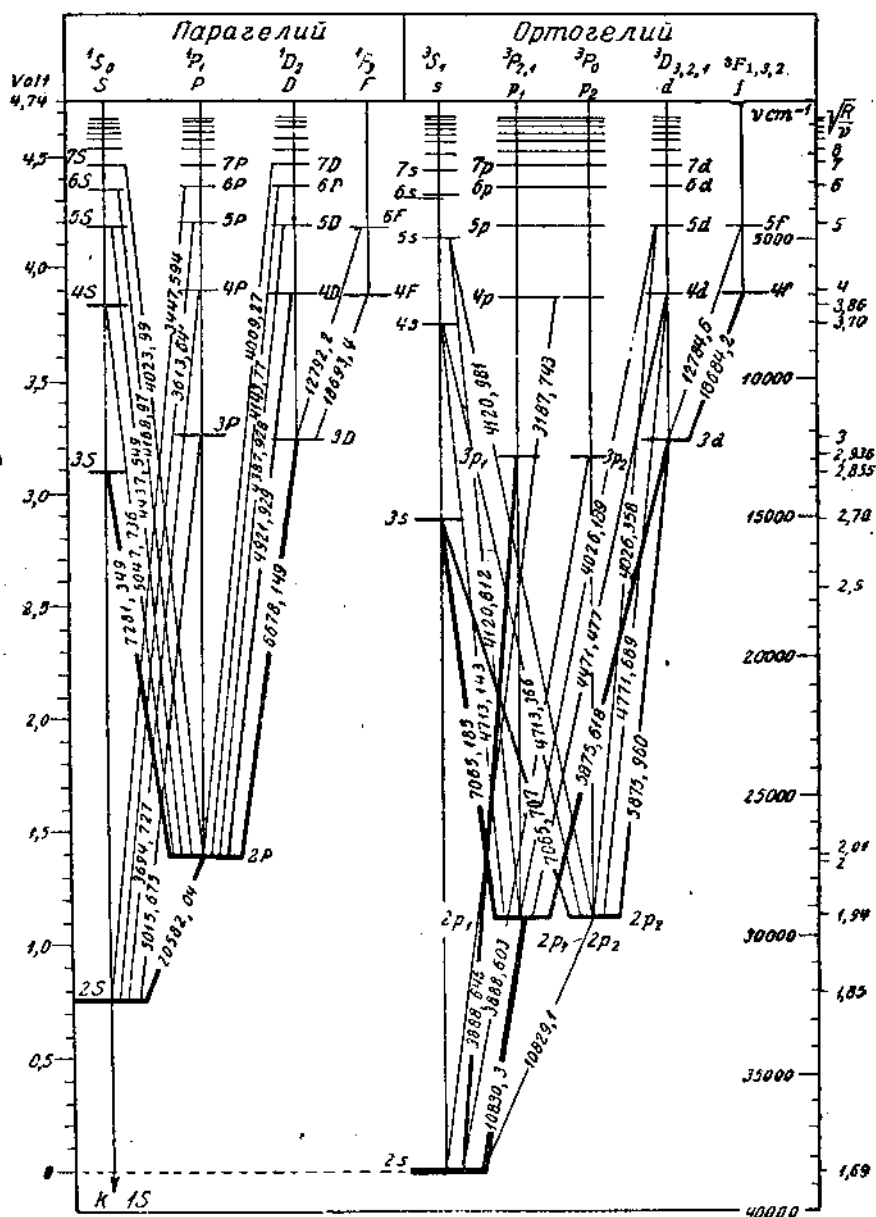


Рис. 69. Схема термов гелия. Не существует линий, соответствующих переходам между термами орто- и парагелия. При не слишком большой разрешающей силе ортогелий имеет дублетный спектр (по Grotrian'y).

тирующий вращательный импульс j . Так как все три вектора имеют целочисленные значения, то j может в этом случае принять три значения:
 $j = l - 1, l, l + 1$.

Следовательно, каждому азимутальному числу соответствуют три термина, т. е. термы ортогогелия триплетны. Однако и здесь s -термы синглетны, как в рассмотренных в последней лекции дублетных спектрах; ведь для них $l = 0$ и потому j может быть равно только s , т. е. единице. У щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), которые тоже имеют два внешних электрона, подобно гелию, легко установить триплетный характер спектра. Однако у гелия имеется одна особенность: практически он имеет дублетный спектр, так как термы P_1 и P_2 почти совпадают.

В качестве примера назовем первую линию II побочной серии, соответствующей переходу от $3S$ к $2P$. Точные измерения Гаустона показали, что эта линия состоит из трех составляющих:

$$\begin{array}{lcl} 3S \rightarrow 2P_0 \cdot 7065, & 707 \text{ \AA} & \\ 3S \rightarrow 2P_1 \cdot 7065, & 212 \text{ \AA} & \\ 3S \rightarrow 2P_2 \cdot 7065, & 177 \text{ \AA} & \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\lambda = 0,495 \text{ \AA}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\lambda = 0,035 \text{ \AA}$$

Отсюда видно, что расщепление между двумя нижними термами составляет примерно четырнадцатую часть расщепления между ними и верхним термом. Малая величина расщепления и является причиной того, что в течение долгого времени спектр гелия считали дублетным.

Еще одно краткое замечание относительно обозначения термов. Выше мы вместо малых пользовались большими буквами $S, P, D, \dots$. Это принято делать в случае многих электронов для обозначения общего орбитального вращательного импульса. Далее, принято указывать мультиплетность, т. е. число связанных в один мультиплет термов с одинаковым главным и азимутальным квантовым числом в виде индекса слева сверху над символом термина, причем указывают всегда ту мультиплетность, которая имеет место при больших l и равна $2s + 1$.

Векторная сумма $l + s = j$ имеет следующие значения:

при $l \geq s$: $l - s, l - s + 1, \dots, l + s - 1, l + s$ (число значений $2s + 1$)
 при $l < s$: $s - l, s - l + 1, \dots, s + l - 1, s + l$ (число значений $2l + 1$).

Если, например, $s = 1$, то мы имеем триплет; но это верно только, начиная с $l = 1$ (p -терм), между тем как терм $l = 0$ (s -терм) синглетен. Эта особенность не указывается в обозначении; оба термина обозначаются $^3S, ^3P$, хотя первый на самом деле простой.

Отдельные термы триплета 3P различают индексами справа снизу, указывающими значение j ; например, в случае гелия:

$$^1P_1 \quad \text{для парагелия}$$

$$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 \quad \text{для ортогогелия.}$$

Чтобы еще раз сопоставить все сказанное, напомним, что эти символы имеют следующий смысл: первое число означает главное квантовое число, указывающее слой, в котором находятся электроны; если электроны находятся в различных слоях, то в указании этого квантового числа нет надобности;

буква обозначает общий орбитальный вращательный импульс, причем буквы S , P соответствуют квантовым числам $l = 0, 1$; индекс слева сверху дает максимальное число термов, из которых состоит группа термов, определяемых главным квантовым числом и буквой; оно равно $2s + 1$; индекс справа внизу характеризует отдельные термы этой группы, указывая внутреннее квантовое число j результирующего вращательного импульса.

Вернемся еще раз к схеме термов гелия и отметим, что мы не внесли в нее терм 1^3S (т. е. основное, как можно было бы ожидать, состояние ортогелия.) Причина этого заключается в том, что спектроскопически не были найдены никакие линии, которые могли бы соответствовать переходу к этому терму. Отсюда следует поэтому сделать тот вывод, что ортогелий не имеет состояния 1^3S . Так как теоретически можно оценить положение этого терма, то приблизительно известны те места спектра, на которых должны лежать линии, соответствующие переходам к этому терму. Несмотря на самые тщательные спектроскопические исследования в этой области спектра не удалось найти ни одной линии, которую можно было бы привести в связь с такими переходами.

Этот результат с первого взгляда совершенно непонятен. Но если задаться вопросом об особом свойстве терма, которое могло бы вызывать такое выпадение его, то мы обнаружим особенность, что у этого терма все квантовые числа обоих электронов равны: оба электрона находятся в одном слое K , имеют, следовательно, одинаковые главные квантовые числа $n_1 = n_2 = 1$, как и терм 1^1S парагелия. Так как азимутальное квантовое число каждого электрона не может быть больше $n - 1$, то в этом случае оно равно нулю $l_1 = l_2 = 0$. (В случае более высоких S -термов может случиться, что оба орбитальных момента отличны от 0, но если они антипараллельны, то результирующий орбитальный момент все-таки будет равен нулю). У ортогелия спины параллельны, поэтому их квантовые числа $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ равны и, значит, все квантовые числа совпадают. У парагелия спины обоих электронов антипараллельны, так что соответствующие квантовые числа различны.

29. Принцип Паули.

Эти особенности у гелия (выпадение терма 1^3S , ожидаемого основного состояния ортогелия) побудили Паули заняться выяснением вопроса о том, не выпадают ли определенные термы и у других элементов и при других условиях. Оказалось, что так и есть; анализ термов показал при этом, что у выпадающих термов все квантовые числа электронов одинаковы. С другой стороны оказалось также, что во всех случаях, когда эти квантовые числа одинаковы, соответствующие термы выпадают. Это открытие привело Паули к следующему принципу:

Квантовые числа двух (или многих) электронов никогда не должны полностью совпадать; две системы квантовых чисел, которые могут быть получены друг из друга перестановкой двух электронов, образуют одно состояние.

Добавление формулирует неразличимость электронов. Оно имеет важное значение для подсчета числа возможных состояний, необходимого для теории периодической системы и в особенности для статистики. Следует еще заметить, что при этом вырождение направления следует считать

устраненным (например, внешним магнитным полем). Отдельный электрон можно при этом характеризовать четырьмя квантовыми числами:

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1, \\ j &= l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, \\ m &= -j, -j+1, \dots, +j \end{aligned} \right\} \text{ или } \left\{ \begin{aligned} \mu &= -l, -l+1, \dots, +l \\ \sigma &= -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \end{aligned} \right.$$

При этом n означает главное квантовое число, которое может принимать все значения от 1 и больше; l есть азимутальное квантовое число и принимает все значения от 0 до $n-1$; j есть внутреннее квантовое число и может принимать только два указанных значения; m есть проекция j на заданное направление и, согласно правилам пространственного квантования, принимает $2j+1$ значений между $-j$ и $+j$. Вместо j и m можно также пользоваться проекцией l на заданное направление, именно μ , которое мы раньше обозначали через m_l и σ (рис. 70).

Введем еще одно часто применяющееся понятие: два электрона называются эквивалентными, если они имеют одинаковые n и l . Таким образом два эквивалентных электрона должны на основании принципа Паули различаться направлением l или направлением спина: следовательно, при этом возможны уже не все значения μ и σ , а только определенные. Другое дело — в случае двух неэквивалентных электронов, которые различаются между собой главными или азимутальными квантовыми числами (или тем и другим): здесь возможны все значения μ и σ .

В приложении XIX мы приведем пример подсчета числа термов в случае неэквивалентных и эквивалентных электронов.

Мы не будем здесь дольше останавливаться на этих принципиально весьма простых, но практически довольно запутанных вопросах, а сейчас же перейдем к важнейшему и наиболее наглядному применению принципа Паули — к теории периодической системы.

30. Периодическая система. Законченные слои.

Мы уже неоднократно говорили о периодической системе (см. таблицу 1 на стр. 32; рис. 71 дает несколько иное расположение элементов). Это есть система расположения химических элементов по определенной схеме. Первоначально при построении системы руководились химическими свойствами элементов и их атомными весами. Однако оказалось, что руководящим принципом должен быть не атомный вес (изотопия!), а ядерный заряд Z (вернее, его отношение к заряду электрона), следовательно, число электронов, вращающихся вокруг ядра в нейтральном атоме. Одно из важнейших применений принципа Паули состоит в том, что он объясняет слоистый характер атомов, находящий свое выражение в периодичности в отношении химических свойств. Будем строить периодическую систему, постепенно переходя от более простых элементов к последующим. Мы представим себе, что при каждом таком переходе ядерный заряд уве-

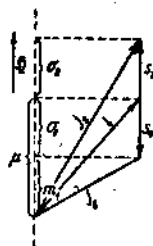


Рис. 70. Момент орбиты l , спина s , результирующий момент j и их проекции на заданное направление.

Таблица 3
Распределение электронов в атомах

Элемент		K		L		M			N		Основной терм	Ионизационный потенциал (в электрон-вольтах) ¹		
		1,0 1s	2,0 2s	2,1 2p	3,0 3s	3,1 3p	3,2 3d	4,0 4s	4,1 4p					
H	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	² S _{1/2}	13,539		
He	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	¹ S ₀	24,45		
Li	3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	² S _{1/2}	5,37		
Be	4	2	2	—	—	—	—	—	—	—	¹ S ₀	9,48		
B	5	2	2	1	—	—	—	—	—	—	² P _{1/2}	8,4		
C	6	2	2	2	—	—	—	—	—	—	² P ₀	11,217		
N	7	2	2	3	—	—	—	—	—	—	⁴ S _{3/2}	14,47		
O	8	2	2	4	—	—	—	—	—	—	³ P ₂	13,56		
F	9	2	2	5	—	—	—	—	—	—	² P _{3/2}	18,6		
Ne	10	2	2	6	—	—	—	—	—	—	¹ S ₀	21,5		
Na	11	Конфигурация неона			1	—	—	—	—	—	² S _{1/2}	5,12		
Mg	12				2	—	—	—	—	—	¹ S ₀	7,61		
Al	13				2	1	—	—	—	—	² P _{1/2}	5,96		
Si	14				2	2	—	—	—	—	³ P ₀	7,39		
P	15				2	3	—	—	—	—	⁴ S _{3/2}	10,3		
S	16				2	4	—	—	—	—	³ P ₂	10,31		
Cl	17				2	5	—	—	—	—	² P _{3/2}	12,96		
Ar	18				2	6	—	—	—	—	¹ S ₀	15,69		
K	19	Конфигурация аргона						—	1	—	² S _{1/2}	4,32		
Ca	20							—	2	—	—	—	¹ S ₀	6,09
Sc	21							1	2	—	—	—	² D _{3/2}	0,57
Ti	22							2	2	—	—	—	³ F ₂	6,80
V	23							3	2	—	—	—	⁴ F _{3/2}	6,76
Cr	24							5	1	—	—	—	⁷ S ₂	6,74
Mn	25							5	2	—	—	—	⁶ S _{5/2}	7,40
Fe	26							6	2	—	—	—	⁶ D ₄	7,83
Co	27							7	2	—	—	—	⁶ F _{3/2}	7,81
Ni	28							8	2	—	—	—	³ F ₄	7,606
Cu	29							10	1	—	—	—	² S _{1/2}	7,69
Zn	30							10	2	—	—	—	¹ S ₀	9,35
Ga	31							10	2	1	—	—	² P _{1/2}	5,97
Ge	32							10	2	2	—	—	³ P ₀	7,85
As	33							10	2	3	—	—	⁴ S _{3/2}	9,4
Se	34							10	2	4	—	—	³ P ₂	
Br	35							10	2	5	—	—	³ P _{3/2}	11,80
Kr	36							10	2	6	—	—	¹ S ₀	13,940

¹ Электрон-вольт есть энергия, приобретаемая электроном при прохождении разности потенциалов в один вольт; 1 электрон-вольт ~ 23 к/кал.

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N		O			P	Основной терм	Ионизацион- ный потен- циал (в электрон- вольтах)
		4,2 4d	4,3 4f	5,0 5s	5,1 5p	5,2 5d	6,0 6s		
Rb 37	Конфигура- ция криптона	—	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	4,16
Sr 38		—	—	2	—	—	—	1S_0	5,67
Y 39		1	—	2	—	—	—	$^2D_{3/2}$	6,5
Zr 40		2	—	2	—	—	—	3F_2	
Nb 41		4	—	1	—	—	—	$^4D_{1/2}$	
Mo 42		5	—	1	—	—	—	3S_1	7,35
Ma* 43		6	—	1	—	—	—	$^4D_{3/2}$	
Ru 44		7	—	1	—	—	—	4F_3	7,7
Rh 45	Конфигурация палладия	8	—	1	—	—	—	$^4F_{3/2}$	7,7
Pd 46		10	—	—	—	—	—	1S_0	8,5
Ag 47		—	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	7,54
Cd 48		—	—	2	—	—	—	1S_0	8,95
In 49		—	—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	5,76
Sn 50		—	—	2	2	—	—	3P_0	7,87
Sb 51		—	—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	8,5
Te 52		—	—	2	4	—	—	3P_2	
J 53	Конфигурация лантана	—	—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	10
X 54		—	—	2	6	—	—	1S_0	12,078
Cs 55	Слои от 1s до 4d содержат 46 электронов	—	—	—	—	—	1	$^2S_{1/2}$	3,88
Ba 56		—	—	—	—	—	2	1S_0	5,19
La* 57		—	—	—	—	1	2	$^2D_{3/2}$	
Ce* 58		1	—	—	—	1	2	2H_5	
Pr* 59		2	—	—	—	1	2	$^4K_{11/2}$	
Nd* 60		3	—	—	—	1	2	5L_5	
Il* 61		4	—	—	—	1	2	$^6L_{9/2}$	
Sm* 62		5	—	—	—	1	2	7K_4	
Eu* 63		6	—	—	—	1	2	$^8H_{5/2}$	
Gd* 64		7	—	—	—	1	2	9D_2	
Tb* 65		8	—	—	—	1	2	$^{10}H_{17/2}$	
Dy* 66		9	—	—	—	1	2	$^{11}K_{10}$	
Ho* 67		10	—	—	—	1	2	$^{12}L_{13/2}$	
Er* 68		11	—	—	—	1	2	$^{13}L_{10}$	
Tu* 69		12	—	—	—	1	2	$^{14}K_{17/2}$	
Yb* 70		13	—	—	—	1	2	$^{15}H_5$	
Cr* 71		14	—	—	—	1	2	$^{16}D_{3/2}$	

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	O		P			Q	Основной терм	Ионизацион- ный потен- циал (в электрон- вольтах)
		5,2 5d	5,3 5f	6,0 6s	6,1 6p	6,2 6d	7,0 7s		
Hf * 72	Слож от 1s до 5p содер- жат 68 эле- ктронов	2	—	2	—	—	—	3F_4	
Ta * 73		3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	
W 74		4	—	2	—	—	—	1D_2	
Re * 75		5	—	2	—	—	—	$^6S_{5/2}$	
Os * 76		6	—	2	—	—	—	1D_2	
Ir * 77		7	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	
Pt 78		8	—	2	—	—	—	3F_4	
Au 79	Слож от 1s до 5d содержат 78 электронов	—	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,20
Hg 80		—	—	2	—	—	—	1S_0	10,89
Tl 81		—	—	2	1	—	—	$^3P_{1/2}$	6,08
Pb 82		—	—	2	2	—	—	3P_0	7,89
Bi 83		—	—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	8,0
Po 84		—	—	2	4	—	—	1P_1	
Am* 85		—	—	2	5	—	—	$^3P_{3/2}$	
Em 86	—	—	2	6	—	—	1S_0	10,689	
Vi * 87	Конфигурация эманации				—	1	$^2S_{1/2}$		
Ra * 88					—	2	1S_0		
Ac * 89					1	2	$^3D_{3/2}$		
Th * 90					2	2	3F_2		
Pa * 91					3	2	$^4F_{3/2}$		
U * 92				4	2	3D_2			

В таблице указаны не только распределения электронов и основные термы, действительно полученные из спектров, но и те, которые были определены на основании заключений по аналогии; последние отмечены звездочкой после символа элемента. Однако надежность этих выводов по аналогии весьма велика.

Произведем подсчет числа мест в слое M в форме таблицы:

$$l=0, \mu=0, \quad \sigma=\pm \frac{1}{2} \quad 2 \text{ электрона}$$

$$l=1, \mu=-1, 0, 1, \quad \sigma=\pm \frac{1}{2} \quad 6 \quad "$$

$$l=2, \mu=-2, -1, 0, 1, 2, \quad \sigma=\pm \frac{1}{2} \quad 10 \quad "$$

Всего 18 электронов

Следовательно, в слое M всего восемнадцать мест, которые делятся на три подгруппы. Первые две подгруппы вместе образуют второй короткий период (из восьми членов); он охватывает элементы от Na до Ar . Но затем появляется некоторое отклонение от той последовательности в размещении электронов, которая осуществлялась до сих пор. Эта последовательность определяется всегда энергией, освобождающейся при прибавлении нового электрона. Но дело в том, что энергетические соотношения не всегда таковы, что сначала заполняется до конца один слой и только потом электрон может появиться в следующем слое. Может случиться и так, что электрон на орбите s высшего слоя энергетически крепче связан, чем на орбите d или f низшего, еще не заполненного слоя. Именно этот случай и имеет место при дальнейшем образовании слоя M ; десять термов $3d$ для отсутствующих еще десяти электронов, как показал опыт, лежат энергетически выше, чем те термы $4s$, которые соответствуют размещению электронов в слое N . Поэтому, ближайшие два присоединяющихся электрона размещаются в слое N (K, Ca). Только после этого возобновляется заполнение слоя M от Sc ($Z = 21$) до Zn ($Z = 30$). Затем следует дальнейшее образование слоя N вплоть до элемента Kr ($Z = 36$). То же самое повторяется при заполнении слоя N : два ближайших электрона размещаются в слое O ($n = 5$) (Rb, Sr), после чего возобновляется заполнение слоя N , прерываясь размещением электронов в слое O . Редкие земли соответствуют заполнению слоя N , в то время как 8 или 9 электронов уже разместились в слое O и два электрона в слое P ; этим объясняется большое химическое сходство этих элементов. Вообще химическое поведение элементов определяется, как мы уже говорили выше, конфигурацией электронов в наружном слое; элементы со сходным строением наружного слоя обнаруживают химические свойства в значительной степени эквивалентные. В этом и заключается объяснение наличия периодов в системе элементов. Так, например, благородные газы Ne, Ar, Kr, X и Em имеют совершенно законченные слои из восьми членов; щелочные металлы характеризуются тем, что кроме законченных слоев они имеют один наружный электрон, с другой стороны у галогенов не хватает одного электрона до законченного слоя. В последней лекции мы еще вернемся к проблемам химической связи и химического поведения атомов и остановимся на них подробнее.

31. Магнетизм.

В п. 26 мы подробно исследовали расщепление термов атома в магнитном поле; оно обусловлено ориентирующим действием магнитного поля на магнитные моменты спина и орбиты атомных электронов.

Магнитные моменты атомов имеют основное значение для магнитных свойств вещества, состоящего из этих атомов. Необходимо различать два случая. Вещество называется парамагнитным, если его атомы (или молекулы) имеют магнитный момент. Возникающее вследствие этого намагничивание вещества, очевидно, должно быть параллельно полю, так как оно происходит вследствие ориентации магнитных моментов в направлении поля. Далее, для него характерна сильная зависимость от температуры, так как ориентации элементарных магнитов противодействует дезориентирующее действие теплового движения. Мы остановимся на этом подробнее в приложении XX. С другой стороны,

вещество называется диамагнитным, если атомы его не обладают постоянным магнитным моментом; в этом случае намагничение происходит в направлении обратном полю и практически не зависит от температуры.

Атомная теория дает возможность вычислить магнитные моменты (см. сказанное выше об аномальном эффекте Зеемана). Так, например, для атомов с законченными наружными слоями она дает момент 0 (например у благородных газов, а согласно измерениям Штерна также и у Zn, Cd, Hg). s -термы не имеют орбитального момента ($l=0$); поэтому магнитный момент атома в этих случаях определяется спином. Так, например, щелочные металлы с одним оптическим электроном, находящимся на орбите, имеют магнитный момент (спина) равный 1 магнетону Бора, и то же самое относится к благородным металлам (Cu, Ag, Au).

(Элементы, с незаполненным промежуточным слоем имеют большие магнитные моменты (например элементы группы железа и редкие земли)).

Можно проверить (Вейсс) утверждения теории относительно величин магнитных моментов атомов, если определить магнитную восприимчивость соответствующих веществ. Однако при этом всегда получается только среднее значение по всем направлениям и величинам магнитных моментов, так что прямая проверка теории этим способом невозможна.

По Штерну и Герлаху можно, однако, и непосредственно измерить величину моментов отдельных атомов. Их метод относится к макроскопическому методу Вейсса приблизительно так, как Астонский метод определения атомных масс относится к макроскопическому методу определения атомного веса, дающему только средние значения весов всех имеющихся изотопов. Метод Штерна-Герлаха основан на отклонении молекулярного луча в неоднородном магнитном поле. Будем представлять себе атом, обладающий магнитным моментом, как магнитный диполь, т. е. как элементарный магнитик, хотя и очень небольших, но все же конечных размеров (это всегда допустимо). Если мы введем этот магнитик в однородное магнитное поле, то он не будет испытывать поступательного ускорения, потому что магнитное поле действует на его северный и южный полюса с одинаковой силой, но в противоположных направлениях. Ось магнитика может при этом испытывать колебания или прецессию вокруг направления поля, но центр тяжести магнитика остается в покое или движется прямолинейно и равномерно.

Иначе обстоит дело в случае неоднородного поля. Тогда на северный полюс магнитика действует несколько иная сила, чем на южный, вследствие чего наряду с вращательным моментом, который вызывает в элементарном магните магнитная пара сил однородного поля, на магнитик как целое действует еще результирующая сила, сообщаящая ему ускорение в направлении поля или в противоположном направлении. Поэтому, если элементарный магнитик пролетает в неоднородном магнитном поле, то он отклоняется в сторону от своего прямолинейного пути. Величина отклонения зависит от величины неоднородности поля; для достижения заметного отклонения поле должно быть настолько неоднородно, чтобы оно заметно изменялось уже в пределах небольших размеров элементарного магнитика (который в нашем случае не может превышать размеров атома, 10^{-8} см). Штерну удалось соответственной конструкцией полюсов магнита добиться достаточно сильной неоднородности. Он

сделал один полюс в виде лезвия, а другой совершенно плоским (рис. 72). Благодаря этому магнитные силовые линии сгущаются на лезвии и потому сила магнитного поля здесь значительно больше, чем на другом полюсе. Затем, пользуясь системой диафрагм, он направил тонкий пучок атомов, вылетающих из печи, в пространство между двумя полюсами.

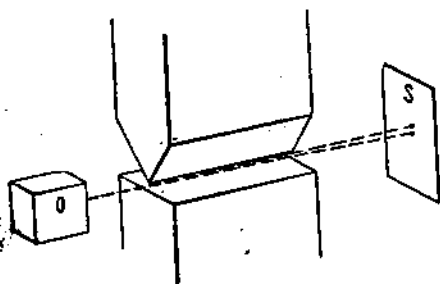


Рис. 72. Схематическое изображение прибора Штерна и Герлаха. Молекулярный пучок из печи O направляется к экрану S (фотографической пластинке), проходя между полюсами магнита, из которых один сделан в виде лезвия.

все ориентации, а только некоторые, вполне определенные, как мы подробно рассмотрели выше при изучении аномального эффекта Зеемана. Поэтому изображение на экране должно расщепиться на конечное число отдельных изображений, а именно на $2j + 1$ изображений, если атомы находятся в состоянии с внутренним квантовым числом j , потому что при этом возможны именно $2j + 1$ ориентаций общего вращательного момента, а тем самым и всего магнитного момента во внешнем магнитном поле.

На опыте действительно получено было расщепление пучка на несколько отдельных пучков. Так, например, в случае атомов лития получено было расщепление на два пучка (рис. 73), соответственно тому, что основной терм лития есть терм 2S [один валентный электрон на орбите $s(l=0)$ со спином $\frac{1}{2}$]. Из величины расщепления можно было



Рис. 73. Магнитное расщепление пучка лития по методу Штерна и Герлаха (фотография Тейлора).

определить также величину магнитного момента. Этим путем Герлаху удалось дать прямое доказательство тому, что магнитный момент спина как раз равен одному магнетону Бора. Систематическое исследование различных элементов дало результаты, оказавшиеся в полном согласии с теорией.

Мы рассмотрели выше теорию спина и связанные с ней вопросы тонкой структуры, принцип Паули и др. исключительно на основе векторной модели. Мы рассматривали при этом векторы вращательного импульса как заданные величины и оперировали ими согласно правилам классической теории и теории Бора. Уже в самом начале мы упомянули, что это будет правильно и с точки зрения волновой механики. Мы не можем здесь изложить полностью волновую механику электрона с учетом спина и потому ограничимся, по крайней мере, краткими указаниями на то, каким образом можно ввести спин в рамки волновой механики.

Это расширение волновой механики было дано Паули.

Изложим основную идею теории Паули: Рассмотрим для простоты отдельный электрон. Состояние его по Шредингеру описывается волновой функцией $\psi(x, y, z, t)$, при чем $|\psi|^2$ выражает вероятность того, что электрон окажется в рассматриваемой точке. Можно, казалось бы, исходя из представления вращающегося электрона, ввести спин в волновое уравнение, приняв во внимание связанные с этим вращением степени свободы. Однако оказывается, что это невозможно; ведь в этом случае в решении появились бы два новых квантовых числа, как для всякой вращающейся системы (например в случае вращательного движения одного электрона l и m). Таким образом получилось бы значительно большее число состояний, чем это действительно установлено экспериментально. Здесь перед нами новое доказательство того, что вращение электрона не следует понимать буквально.

Как мы показали уже в п. 25, из спектров, в особенности из спектров щелочных металлов, однозначно вытекает, что при задании тройки квантовых чисел n, l, m электрон может еще находиться в двух и только двух различных состояниях, отличающихся друг от друга и энергетически.

Мы можем принять в расчет эту новую степень свободы, введя совершенно формально наряду с обычными координатами еще одну координату σ , способную принимать только два значения; обозначим эти последние через $\sigma = +$ и $\sigma = -$. Можно представить себе это, например, так, что одно значение этой переменной величины характеризует состояние, в котором спин параллелен заданному направлению, а другое значение — антипараллельное направление спина. Таким образом мы получаем волновую функцию, зависящую от пяти координат: $\psi = \psi(x, y, z, t, \sigma)$.

Однако ясно, что эта волновая функция распадается на две составляющие

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z, t) \\ \psi_-(x, y, z, t) \end{pmatrix},$$

характеризующие два возможных значения переменной σ . Очевидно, что в таком случае $|\psi_+|^2$ выражает вероятность того, что электрон окажется в рассматриваемой точке и притом его спин будет направлен параллельно заданному направлению, $|\psi_-|^2$ — вероятность противоположного направления спина.

Остается ответить на вопрос, как производить вычисление с этой волновой функцией, учитывающей спин. Паули предложил следующий

метод. В волновой механике каждой физической величине соответствует оператор, который представляет собой либо дифференциальную операцию, как в теории Шредингера (например составляющие импульса $p_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$), либо, как в теории Гейзенберга, матрицу. Поэтому мы поступим совершенно последовательно, если свяжем составляющие s_x, s_y, s_z момента спина в единицах $\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ с некоторыми операторами. Однако эти операторы действуют не на координаты x, y, z, t , а на «двузначную» переменную. Это следует понимать таким образом, что применение этих операторов либо изменяет значение величины σ , либо не изменяет, а волновая функция может быть при этом помножена еще на какой-нибудь множитель. Оказалось полезным рассматривать эти операторы как «линейные преобразования» (матрицы) и обычно для них применяются следующие выражения:

$$s_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad s_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Если вообще

$$a = \begin{pmatrix} a_{++} & a_{+-} \\ a_{-+} & a_{--} \end{pmatrix}$$

есть матрица, то операция применения ее к вектору с двумя составляющими

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix},$$

означает образование нового вектора по правилу

$$a\psi = \begin{pmatrix} a_{++} & a_{+-} \\ a_{-+} & a_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{++}\psi_+ + a_{+-}\psi_- \\ a_{-+}\psi_+ + a_{--}\psi_- \end{pmatrix}.$$

Таким образом мы имеем:

$$\begin{aligned} s_x\psi &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_- \\ \psi_+ \end{pmatrix}, \\ s_y\psi &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\psi_- \\ i\psi_+ \end{pmatrix}, \\ s_z\psi &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ -\psi_- \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Матрицы здесь выбраны таким образом, что они удовлетворяют тем же правилам перестановки, как обычные составляющие вращательного импульса (см. п. 23). Далее, направление z представляет собой в этом случае заданное направление, по которому направлен спин, выражающийся пятой координатой. Действительно s_z есть диагональная матрица

с собственными значениями $+1$, -1 ; составляющая вращательного импульса по направлению z имеет, следовательно, одно из значений $+1$ или -1 . Наоборот, s_x и s_y — диагональные матрицы, и их значения, следовательно, не могут быть измерены одновременно с s_z , а определяются только статистически.

Если магнитное поле H направлено по оси z , то, согласно п. 26, магнитная энергия ориентации спина в магнитном поле будет

$$E_{\text{магн}} = -2 \frac{e}{2\mu c} H \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} s \cos(sH) = \frac{eh}{4\pi\mu c} H s_z.$$

Здесь множитель 2 обусловлен упомянутой там же и объясненной Томасом на основе теории относительности аномалией в отношении между магнитным и механическим моментом спина сравнительно с аналогичным отношением у орбитального момента, s есть оператор результирующего момента спина, $s_z = s \cos(s, H)$ — его составляющая в направлении поля.

Что касается самого волнового уравнения, то в отсутствии магнитного поля оно имеет точно такой же вид, как и уравнение Шредингера той же задачи

$$(W_0 - E)\psi = 0.$$

W_0 означает здесь оператор энергии, состоящий из операторов кинетической потенциальной энергии (в случае одного электрона $W_0 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta + V$). Так как W_0 не влияет на переменную спина σ , то волновое уравнение может быть разбито на два уравнения для составляющих:

$$(W_0 - E)\psi_+ = 0, \quad (W_0 - E)\psi_- = 0.$$

Это означает, что без магнитного поля никакой переход между обеими возможными ориентациями невозможен и что электроны ведут себя так, как будто у них нет никакого магнитного момента.

Если атом находится в однородном магнитном поле, направление которого параллельно, допустим, оси z , то к обычному оператору энергии W_0 присоединяется еще обусловленный магнитным полем добавочный член $-\frac{eh}{4\pi\mu c} H s_z$, так, что волновое уравнение получает следующий вид:

$$\left(W_0 - \frac{eh}{4\pi\mu c} H s_z - E\right)\psi = 0.$$

Это уравнение можно разделить на два уравнения, если вспомнить значение оператора s_z . Таким образом мы получим:

$$\left(W_0 - \frac{eh}{4\pi\mu c} H - E\right)\psi_+ = 0,$$

$$\left(W_0 + \frac{eh}{4\pi\mu c} H - E\right)\psi_- = 0.$$

Из них сейчас же видно, что магнитная энергия просто прибавляется к обычной энергии, так что невозмущенный терм E_0 в магнитном поле расщепляется на два терма $E_0 + \frac{eh}{4\pi\mu c} H$ и $E_0 - \frac{eh}{4\pi\mu c} H$. Эта двойная

возможность ориентации и является причиной появления дублета в спектрах атомов с одним электроном.

Мы не будем здесь останавливаться на дальнейшем развитии теории Паули. Заметим только, что она полностью оправдывается, пока мы ограничиваемся не слишком большими скоростями электрона. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в теорию Паули никоим образом нельзя рассматривать как объяснение существования спина, так как ее исходные уравнения представляют собой попросту формулировку экспериментально установленных фактов, как, например, двойная возможность ориентации спина и отношение между механическим и магнитным моментом; спин, таким образом введен в теорию извне и является для нее чем то инородным.

Существенный шаг вперед в этом направлении представляет собой предложенная Дираком релятивистская волновая теория спина. Она порождена стремлением создать такое волновое уравнение, которое удовлетворяло бы принципу относительности Эйнштейна. Последний требует, чтобы пространственные координаты x, y, z и время t (умноженное на $c\sqrt{-1}$, где c есть скорость света) входили в уравнения совершенно симметрично, между тем дифференциальное уравнение Шредингера (см. п. 24) несимметрично по отношению ко всем четырем координатам; оно второго порядка по отношению к пространственным производным, но первого порядка по отношению к производной по времени. И вот Дирак предложил такое волновое уравнение, которое удовлетворяет релятивистскому требованию симметрии и содержит производные первого порядка по всем четырем переменным. Мы не можем здесь подробно останавливаться на этой теории, отметим только, что без всякой новой гипотезы, без всякого допущения относительно спина, она приводит в результате ко всем тем свойствам электрона, которые мы объединили в понятии спина (механический и магнитный моменты в правильном отношении). В своих результатах она в значительной мере эквивалентна теории Паули, но идет гораздо дальше ее, в особенности в случае электронов, движущихся с весьма большими скоростями. Формально она отличается от теории Паули тем, что оперирует четырьмя составляющими волновой функции вместо двух функций ψ_+ и ψ_- у Паули.

Хотя выводы теории Дирака в общем очень хорошо подтвердились на опыте, тем не менее она тоже не свободна от серьезных трудностей, которых до сих пор не удалось преодолеть. Упомянем прежде всего проблему многих электронов, теорию которой до сих пор не удалось создать по схеме теории Дирака. Отчасти это связано с тем, что и классической теории до сих пор не удалось дать удовлетворительную формулировку проблемы двух тел в рамках теории относительности.

Другая серьезная трудность заключается в следующем результате теории. При определенных условиях электрон может менять знак своего заряда¹ и двигаться дальше как положительно заряженная частица. Простой пример этого рода указал Клейн; он носит название пара-

¹ Точнее говоря (см. приложение, статью о ядре) меняются знак массы. Однако так как ускорение электрона во внешнем поле определяется отношением $\frac{e}{m}$, то пока нас интересует лишь поведение электрона во внешнем поле, можно говорить и об изменении знака заряда. Прим. ред.

добрка Клейна. Если дать электрону пролететь между двумя помещенными друг против друга проводочными сетками (рис. 74), между которыми включено поле противоположного направления, то электрон при прохождении через это поле теряет часть своей кинетической энергии. С ростом напряжения поля электрон теряет все больше и больше энергии, пока, наконец, он окажется не в состоянии проникнуть через сетку и отразится от нее. До сих пор все в порядке и с точки зрения классической теории. Но если напряжение поля возрастет еще больше, то — как показывает теория Дирака — электрон снова сможет пролететь через сетку в том случае, если разность потенциалов между обеими сетками больше удвоенной энергии покоя электрона m_0c^2 . Но при этом электрон вылетает в свободное пространство с противоположным, т. е. положительным зарядом¹. Вероятность прохождения электрона через это поле противоположного направления может быть вычислена. При этом оказывается, что она возрастает с увеличением силы поля между обеими сетками, но она исчезающе мала для тех электростатических полей, которые могут быть экспериментально осуществлены. Хотя это и успокаивает несколько и не заставляет нас ставить под вопрос применимость теории Дирака для решения обыкновенных проблем, все же принципиальная теоретическая трудность остается.

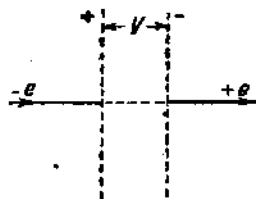


Рис. 74. Иллюстрация парадокса Клейна. Согласно релятивистской волновой механике Дирака, электрон может преодолеть поле противоположного направления, если разность потенциалов больше удвоенной энергии покоя m_0c^2 электрона; при этом он меняет знак своего заряда и вылетает наружу как положительно заряженная частица.

¹ См. примечание на стр. 128.

VI. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА.

33. Тепловое излучение и закон Планка.

Мы уже неоднократно упоминали, что квантовая теория имеет статистическое происхождение; она была придумана Планком в связи с попыткой вывести закон теплового излучения.

В противоположность историческому развитию мы изложили квантовую теорию атома до квантовой статистики. Такое изложение имеет свое основание, во-первых, в том, что несостоятельность классической теории сказывается более в атомной механике, например при истолковании явления дифракции электронов или объяснении линейных спектров, чем при попытках объяснить законы излучения в рамках классической физики; во-вторых, полезно сначала выяснить себе механику отдельных частиц и элементарных процессов и только потом приступить к изучению статистики, покоящейся на представлениях квантовой теории.

Мы попытаемся в настоящей лекции дополнить недосказанное и начнем с вывода закона теплового излучения в том виде, как это было сделано Планком. Представим себе ящик, стенки которого каким-либо приспособлением нагреваются до определенной температуры T . Стенки ящика излучают по направлению друг к другу энергию в форме теплового излучения, и внутри ящика существует, следовательно, поле излучения. Мы характеризуем это электромагнитное поле плотностью энергии u , которая при равновесии должна быть одинакова во всех точках внутри ящика. Определим спектральный состав излучения. Пусть $u_\nu d\nu$ означает плотность энергии той части излучения, частота которой находится в промежутке между ν и $\nu + d\nu$. Функция u_ν охватывает при этом все частоты от 0 до ∞ . Она характеризует «непрерывный спектр». До сих пор мы занимались линейными спектрами, которые испускаются изолированными атомами в разреженных газах. Но уже молекулы, состоящие из нескольких атомов, испускают не изолированные линии, а узкие, часто неразрешимые (т. е. не различаемые приборами) «полосы». Чем многочисленнее атомы, и чем компактнее они собраны, тем в большей мере линии сливаются в непрерывные полосы. Твердое тело представляет собой систему бесконечно многих колеблющихся образований всех возможных частот и потому испускает непрерывный спектр.

Существует закон Кирхгофа, по которому отношение между способностью тела испускать лучи и его способностью поглощать их зависит только от температуры тела и не зависит от его природы; ведь, иначе в пустоте не могло бы установиться равновесие излучения, если бы в ней находились вещества различной природы. (Под способностью испускать

лучи понимают энергию излучения, испускаемую телом в единицу времени, а под способностью поглощения — ту часть приходящей к телу энергии излучения, которую тело поглощает). Черным телом называют такое тело, способность поглощения которого равна единице, т. е. такое которое поглощает всю падающую на него энергию излучения. Испускаемое этим телом излучение, «черное излучение», есть, поэтому, функция только температуры, и очень важно знать спектральное распределение интенсивности этого излучения. Ниже мы займемся установлением этого закона.

Что касается экспериментального получения черного излучения, то еще Кирхгоф показал, что равномерно нагретый ящик (печь), в стенке которого сделано небольшое отверстие, ведет себя так же, как черное тело. Все излучение, падающее на это отверстие снаружи, проникает внутрь ящика и после многократного отражения от стенок его в конце концов полностью остается в ящике. Поэтому-то излучение, которое снова выходит через отверстие, должно обладать спектральным распределением интенсивности излучения, характерным для черного тела. То же самое следует сказать об излучении внутри ящика, ибо выходящее через отверстие излучение есть, ведь, не что иное, как совокупность всех отдельных волн, падающих на отверстие изнутри.

Можно, пользуясь только термодинамикой и электромагнитной теорией света, вывести два закона о зависимости черного излучения от температуры. Закон Стефана-Больцмана гласит, что все испускаемое излучение пропорционально четвертой степени температуры излучателя. Чем более нагрето тело, тем больше оно излучает. Далее В. Вина открыл носящей его имя закон смещения, согласно которому спектральное распределение плотности энергии определяется выражением вида

$$u_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

где F есть некоторая функция отношения частоты к температуре, для определения которой одних термодинамических соображений уже недостаточно. Как мы покажем в приложении XXI, эти два закона могут быть доказаны следующим образом. Излучение рассматривается как термодинамическая рабочая машина, которая может совершить работу на стенках (подвижных зеркалах) благодаря давлению излучения, при чем вследствие эффекта Доплера частота излучения, а вместе с тем и его энергия изменяются. Заметим еще, что закон Вина содержит уже в себе закон Больцмана; нам нужно только проинтегрировать по всему спектру:

$$\int u_\nu d\nu = \int \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu.$$

Если ввести в качестве новой переменной $\frac{\nu}{T} = x$, то получим

$$\int u_\nu d\nu = T^4 \int x^3 F(x) dx,$$

т. е. вся энергия излучения оказывается пропорциональной 4-ой степени температуры, так как интеграл по x не зависит от T и представляет собой постоянную.

Название „закон смещения“ объясняется следующими соображениями. Зависимость интенсивности излучения раскаленного тела, температура которого поддерживается постоянной, от длины волны имеет, как показы-

вает опыт, вид кривой, изображенной на рис. 75. Для самых коротких, как и самых длинных волн интенсивность исчезающе мала, но между этими двумя крайними значениями она растет и достигает максимума при определенной длине волны $\lambda_{\max}$. Если изменить температуру раскаленного тела, то изменяется и кривая интенсивности и в частности положение максимума. Измерения показали при этом, что произведение температуры на длину волны, соответствующей максимуму интенсивности, есть величина постоянная, т. е. что

$$\lambda_{\max} T = \text{const.}$$

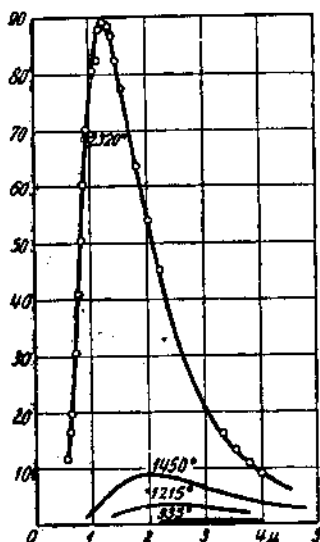


Рис. 75. Распределение интенсивности в зависимости от длины волны по измерениям Люммера и Прингсгейма.

Этот закон и был назван законом смещения.

Но этот закон непосредственно вытекает из закона Вина. Во-первых, плотность энергии и интенсивность излучения имеют одно и то же спектральное распределение; как показывают теоретические соображения, они различаются между собой только постоянным множителем $\frac{c}{4}$. Далее, мы до сих пор всегда говорили о распределении энергии в зависимости от частоты ν и u_ν выражало энергию излучения в интервале частот $d\nu$. Но закон смещения относится к распределению интенсивности в зависимости от длины волны λ , т. е. функции $u_\lambda d\lambda$, которая означает энергию в интервале длин волн $d\lambda$. Пересчет u_ν в u_λ осуществить не трудно: очевидно, что $u_\nu d\nu = u_\lambda d\lambda$, а так как $\lambda\nu = c$, то между $d\nu$ и $d\lambda$ существует соотношение

$$\frac{|d\nu|}{\nu} = \frac{|d\lambda|}{\lambda}.$$

Мы получаем, следовательно, для спектрального распределения энергии в зависимости от длины волны выражение

$$u_\lambda = \frac{c^5}{\lambda^5} F\left(\frac{c}{\lambda T}\right).$$

Не трудно теперь доказать закон смещения, вычислив длину волны, при которой u_λ достигает максимума. Условием для этого является

$$\frac{du_\lambda}{d\lambda} = \frac{c^5}{\lambda^5} \left[-\frac{5}{\lambda} F\left(\frac{c}{\lambda T}\right) - \frac{e}{\lambda^2 T} F'\left(\frac{c}{\lambda T}\right) \right] = 0,$$

откуда следует

$$\frac{c}{\lambda T} F'\left(\frac{c}{\lambda T}\right) + 5F\left(\frac{c}{\lambda T}\right) = 0.$$

Это есть уравнение, которому должна удовлетворять величина $\frac{c}{\lambda T}$, решение которого, если оно существует, может иметь только следующую форму:

$$\lambda T = \text{const.}$$

Следовательно, из закона Вина сразу вытекает закон смещения максимума интенсивности при изменении температуры. Значение постоянной можно, правда, определить только в том случае, если известен вид функции F .

Однако относительно этой функции термодинамика нам ничего не может сказать. Для того, чтобы определить ее, приходится прибегнуть к модельным представлениям. Но из термодинамических соображений ясно, что вид закона, выражаемого функцией F , должен быть независим от специального механизма. Поэтому Планк выбрал в качестве простейшей модели излучающего тела линейный гармонический осциллятор с собственной частотой ν . Для такого осциллятора можно, с одной стороны, определить энергию, излучаемую за одну секунду, как излучение колеблющегося диполя (см. приложение VI); она равна

$$\delta \epsilon = \frac{2e^2 \overline{\dot{r}}^2}{3c^3} = \frac{2e^2}{3mc^3} (2\pi\nu)^2 \bar{\epsilon},$$

где ϵ есть энергия осциллятора, а черточки означают усреднение по промежутку времени, большому по сравнению с периодом колебаний, но все же достаточно малому для того, чтобы можно было пренебречь излучением в течение этого промежутка. Для осциллятора, как известно

$$\frac{m}{2} \overline{\dot{r}}^2 = \overline{\epsilon_{\text{kin}}} = \overline{\epsilon_{\text{pot}}} = \frac{1}{2} \bar{\epsilon}.$$

С другой стороны, работа, которую ежесекундно совершает излучение со спектральной плотностью энергии u_ν , вызывая колебания осциллятора, на основании уравнения его колебаний равна

$$\delta A = \frac{\pi e^2}{3m} u_\nu,$$

как это будет показано в приложении XXII. В случае равновесия эти две величины должны быть, разумеется, равны. Отсюда следует

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\epsilon}.$$

Следовательно, если известна средняя энергия осциллятора, то тем самым известно также спектральное распределение интенсивности излучения в пустом объеме ящика.

Если для определения $\bar{\epsilon}$ применить методы классической статистики (см. лекцию I), то мы получим:

$$\bar{\epsilon} = kT,$$

где k есть постоянная Больцмана. В самом деле, согласно выведенному в п. 6 закону Больцмана, значение ϵ энергии осциллятора

при равновесии встречается с относительной частотой $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$, так что мы получим $\bar{\epsilon}$, если произведем усреднение с этим весовым множителем.

Если для краткости положить $\beta = \frac{1}{kT}$, то мы получим

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\beta \epsilon} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon} = -\frac{d}{d\beta} \log \int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon = -\frac{d}{d\beta} \log \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Это среднее значение $\bar{\epsilon}$ не зависит от природы излучающей системы (осциллятора), как непосредственно вытекает из его вычисления. Оно должно иметь такое же точно значение для системы атомов или других излучающих частиц.

Если полученное таким образом классическое среднее значение энергии осциллятора ввести в формулу излучения, то мы получим:

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT.$$

Это есть закон излучения Релея-Джинса. Прежде всего он находится, разумеется, в полном согласии с выведенным из термодинамики и потому имеющим общее значение законом смещения Вина. Для части излучения с большой длиной волны и, следовательно, для малых значений ν он очень хорошо воспроизводит экспериментально найденное распределение интенсивности: интенсивность излучения действительно растет пропорционально квадрату частоты. Однако для больших частот формула не годится: из опыта известно, что интенсивность при определенной частоте достигает максимума и затем снова падает. Однако формула Релея-Джинса не дает этого максимума; наоборот, согласно этой формуле интенсивность продолжает расти пропорционально квадрату частоты, и при очень больших частотах, т. е. очень коротких волнах, стремится к бесконечности. То же относится и к полной энергии

излучения $u = \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu$: этот интеграл расходится. В этом случае гово-

рят о так называемой «ультра-фиолетовой катастрофе».

Это серьезное затруднение теории пытались устранить при помощи следующего допущения: для того, чтобы установилось равновесие излучения, необходимо, как и в химии, конечное время реакции, но в случае излучения в пустоте скорость реакции весьма мала, вследствие чего необходимо долгое время для установления равновесия, а в течение этого времени вся система обычно совершенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Однако ясно, что это допущение совершенно не касается существа дела. Ведь можно, по крайней мере теоретически, представить себе, что в полости внутри ящика поддерживается произвольно долго неизменная температура; тогда в течение этого времени состояние равновесия все же должно было бы установиться.

Планк высказал смелую мысль, что эти трудности могут быть устранены допущением, что осциллятор может отдавать и поглощать лишь дискретные конечные порции энергии—кванты энергии ϵ_0 ; энергия осцилляторов равна, следовательно (если не считать $\epsilon = 0$), ϵ_0 или

$2\varepsilon_0$ или $3\varepsilon_0$ и т. д. Действительно, тогда получается закон излучения Планка, блестяще подтвержденный на опыте.

Существенным при этом является определение средней энергии ε ; формально оно отличается от прежнего определения только тем, что теперь нам придется оперировать не интегралами, а суммами, ибо отдельные значения энергии, как и раньше, осуществляются с частотой, определяемой законом Больцмана, но только теперь возможны уже не все значения энергии, а только значения $n\varepsilon_0$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Следовательно, среднее значение энергии равно

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-\beta n\varepsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0} = -\frac{d}{d\beta} \log \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} = \\ &= \frac{\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1}.\end{aligned}$$

Если подставить это выражение в формулу излучения, то мы получим

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1}.$$

Для того, чтобы эта формула не противоречила закону смещения Вина, выведенному из термодинамики и потому несомненно правильному, необходимо принять, что

$$\varepsilon_0 = h\nu,$$

где h есть универсальная постоянная (постоянная Планка); потому что температура может входить в формулу только в виде $\frac{\nu}{T}$. Таким образом мы и получаем закон излучения Планка:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Мы говорили уже выше, что эта формула излучения оказалась в очень хорошем согласии с данными опыта. Распределение интенсивности для различных температур можно видеть на рис. 76а и 76б. При малых частотах функция u_ν возрастает примерно пропорционально квадрату частоты, так как при $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ показательную функцию в знаменателе можно разложить в ряд, при чем 1 выпадает, и мы получаем ряд по степеням $\frac{h\nu}{kT}$, начинающийся членом, соответствующим формуле излучения Релея-Джинса:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots\right) - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} kT + \dots$$

Поэтому для света большой длины волны формула Планка совпадает с классической формулой. Иначе обстоит дело в области коротких

волн. Если $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, то в знаменателе единицей можно пренебречь по сравнению с показательной функцией; мы получаем, таким образом, приближенный закон для коротких волн в следующей форме:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

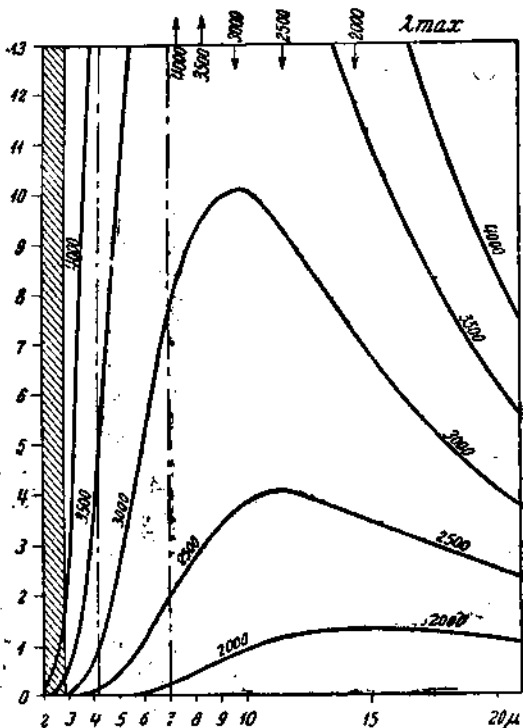


Рис. 76а. Спектральное распределение интенсивности теплового излучения по Планку для разных температур; заштрихованная часть изображает ультрафиолетовую область (до 0,28 μ); видимая часть спектра лежит между пунктирными линиями. Сразу видно полное согласие с наблюдениями (см. рис. 75).

который уже был получен Вином экспериментально из измерений в этой области спектра. Между этими двумя предельными законами существует непрерывная переходная область, в которой находится и максимум кривой распределения. Этот максимум, согласно закону Вина, перемещается с повышением температуры в сторону коротких волн. Вычисление максимума интенсивности так же, как и выше, приводит к соотношению:

$$\frac{kT}{h\nu_{\max}} = \frac{k}{hc} \lambda_{\max} T = C,$$

где C есть постоянная, которая представляет собой решение некоторого трансцендентного уравнения и равна 4,96. Выше (в п. 8) мы упоминали, что из спектрального распределения энергии черного излучения можно определить атомные постоянные k и h . Действительно, впервые определение h было произведено Планком из

закона Стефана-Больцмана и из закона смещения Вина. Согласно первому закону вся энергия, излученная одним квадратным сантиметром поверхности нагретого до температуры T тела, равна $J = \sigma T^4$; σ называется постоянной излучения и равно $5,77 \cdot 10^{-5} \text{ эрг./см}^2 \cdot \text{сек. град}^4$. Теоретически эта постоянная может быть получена интегрированием функции распределения Планка по всему спектру. С другой стороны, измерения постоянной закона Вина $\lambda_{\max} T = \text{const}$ дают величину 0,288 см. град. (Чтобы определить ее, достаточно заметить, что максимум интенсивности излучения солнца, которое излучает как черное тело с температурой $T = 6000$, лежит в зеленой области спектра, т. е. примерно около 4500 Å). Из этих двух экспериментально определенных постоянных можно, действительно, вычислить h и k , причем получаются очень хорошие результаты.

Прибавим еще одно краткое замечание. Изучая кривую распределения (рис. 76а и 76б), не трудно заметить, до чего ничтожен коэффициент полезного действия, когда пользуются раскаленными телами для освещения: видимая часть спектра вырезает из кривой интенсивности теплового излучения только узкую полосу, а вся остальная излучаемая энергия бесполезна для освещения.

Вернемся еще к выводу формулы Планка. Вполне естественно, что вначале гипотеза Планка натолкнулась на самые резкие возражения. Не хотели верить, что вывод закона излучения возможен только путем введения квантовой гипотезы, и смотрели на это как на математический искусственный прием, который, может быть, как-нибудь удастся уложить в рамки классических представлений. Однако все такие попытки объяснения потерпели неудачу.

Заслуга Эйнштейна заключается в том, что он первый указал на то, что не только закон теплового излучения, но и некоторые другие явления, которые с точки зрения классической физики не находили объяснения, могут быть объяснены на основе квантовой гипотезы. В 1905 году Эйнштейн выставил гипотезу световых квант и в качестве экспериментального подтверждения ее вывел законы фотоэлектрического эффекта; мы говорили уже об этом в п. 15.

34. Удельная теплоемкость твердых тел и многоатомных газов.

В том же году Эйнштейн показал, что формула Планка для средней энергии осциллятора:

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

находит прямое подтверждение в тепловых свойствах твердых тел. Как известно из опыта, при высоких температурах имеет место закон Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость одной грамм-молекулы всех твердых тел равна примерно 6 кал/град. С точки зрения классической теории этот закон совершенно понятен. В твердом теле каждый

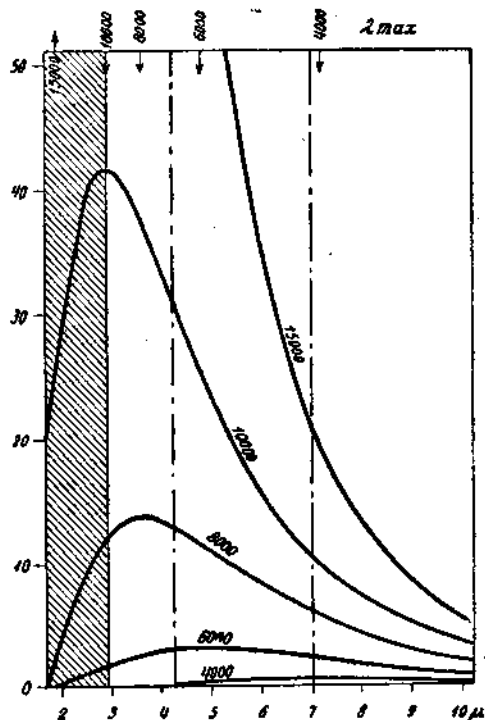


Рис. 76б. То же, что на рис. 76а, для высоких температур; масштаб ординат уменьшен в сравнении с рис. 76а.

атом можно рассматривать как гармонический трехмерный осциллятор, так как мы представляем себе атом квазиупруго связанным с некоторым определенным положением равновесия. Как трехмерные осцилляторы, они должны по правилам классической статистики обладать в среднем энергией $3kT$, так что 1 моль вещества обладает энергией $U = 3LkT = 3RT$, где R есть газовая постоянная, приблизительно равная 2 кал/град . Удельная теплоемкость получается отсюда как приращение энергии при нагревании на 1 градус, т. е.

$$c = c_v = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 6 \text{ кал/град.}$$

Однако опыт показывает отклонения от этого правила, и эти отклонения тем больше, чем тверже тела, т. е. чем крепче атомы их связаны с положением равновесия. Так, например, для алмаза теплоемкость 1 моля при комнатной температуре равна примерно 1 кал/град .

Эйнштейн объясняет эти отклонения тем, что здесь нельзя применять классическое выражение для средней энергии осциллятора, а необходимо пользоваться выведенным Планком квантовым значением. В этом случае средняя энергия осциллятора на 1 моль равна

$$U = \frac{3Lh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

В этой формуле $h\nu$ есть элементарный квант энергии колебаний осциллятора. Этот квант тем больше, чем крепче атомы связаны с положением равновесия. Слабая связь означает малую энергию колебаний, а потому и малую частоту. Поведение тела зависит от того, будет ли $h\nu$ меньше, чем kT , или больше. Как общее правило $\frac{h\nu}{kT}$ при комнатной температуре много меньше единицы, так что формулу для энергии осциллятора можно упростить разложением в ряд; она переходит тогда в классическую формулу:

$$U = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots\right) - 1} = 3RT + \dots$$

и приводит к закону Дюлонга и Пти.

Если же связь между атомами очень крепка (алмаз) или измерение теплоемкости происходит при очень низкой температуре, то $\frac{h\nu}{kT}$ будет сравнимо с единицей или даже больше 1, и тогда появляются отклонения от закона Дюлонга и Пти, и для теплоемкости получается кривая, приведенная на рис. 77, которая при больших значениях T асимптотически приближается к классическому значению 6 кал/град , а при малых температурах уменьшается и при $T = 0$ стремится к нулю. Экспериментальные исследования для проверки этого утверждения теории, произведенные главным образом Нернстом и его учениками, показали приблизительное согласие теории с опытом, в особенности в том отношении,

что теплоемкости действительно с понижением температуры приближаются к нулю. Вместе с тем были обнаружены, однако, отклонения, показавшие, что изложенная теория нуждается еще в некоторых поправках.

Эти поправки были внесены Дебаем и независимо от него Борном и Карманом. Они основываются на следующих соображениях. До сих пор мы рассматривали отдельные атомы твердого тела (кристалла) так, как будто они совершают гармонические колебания совершенно независимо друг от друга. На самом деле это не верно, так как атомы, находящиеся в решетке кристалла, очень сильно связаны между собой. Нельзя поэтому говорить, что L атомов кристалла совершают колебания одинаковой частоты, а нужно рассматривать связанную систему из $3L$ связанных колебаний соответственно $3L$ степеням свободы L атомов, находящихся в 1 молекуле, и в соответствии с этим выразить энергию в таком виде:

$$U = \sum_{r=0}^{3L} \frac{h\nu_r}{e^{h\nu_r/kT} - 1},$$

где ν_r есть частоты, соответствующие отдельным колебаниям.

Было бы разумеется, безнадежно пытаться вычислить эту сумму непосредственно с помощью какой-либо модели. Но, как показал Дебай, можно пойти следующим окольным путем. Колебания отдельных атомов кристаллической решетки рассматриваются в теории упругости феноменологически, как упругие колебания всего кристалла, при чем наблюдению поддаются только колебания с длиной волны, большей по сравнению с расстоянием между атомами (звуковые волны). Поэтому при вычислении приведенной выше суммы мы заменим спектр собственных колебаний отдельных атомов спектром упругих колебаний всего кристалла. Перед нами, следовательно, задача об определении спектра упругих колебаний тела, рассматриваемого с точки зрения теории упругости как непрерывное. Так как подобная задача (изучение собственных колебаний) будет занимать нас и впоследствии, мы остановимся здесь на этом несколько подробнее.

Представим себе для простоты тело кубической формы с длиной ребра a и займемся вопросом о его собственных колебаниях, т. е. о тех сто-

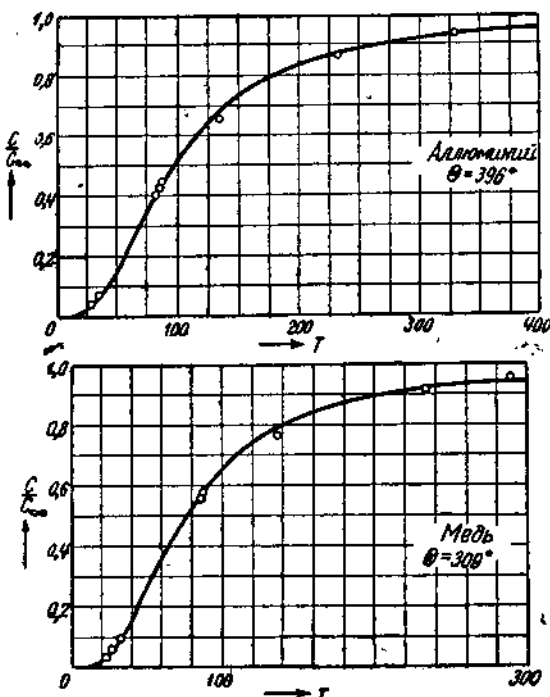


Рис. 77. Изменение теплоемкости при низких температурах по Дебаю; кружочки представляют собой измеренные точки, а кривые соответствуют теории Дебая.

аких волнах, которые могут образоваться в этом кубе. Перед нами трехмерная задача, подобная той, которую мы уже раньше изучали в одномерном случае (колеблющаяся струна); упоминали мы также двухмерный случай колеблющейся круглой мембраны (см. п. 24). Для собственного колебания необходимо, чтобы в каждом ребре укладывалось целое число полуволи (рис. 78). Если в рассматриваемом кубе распространяется плоская волна в направлении, образующем с тремя ребрами куба углы, косинусы которых равны α , β , γ ($\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$), то проекция ребра на это направление должна быть равна целому числу полуволи. Мы получаем, таким образом, следующие три уравнения

$$k_1 \frac{\lambda}{2} = a\alpha, \quad k_2 \frac{\lambda}{2} = a\beta, \quad k_3 \frac{\lambda}{2} = a\gamma.$$

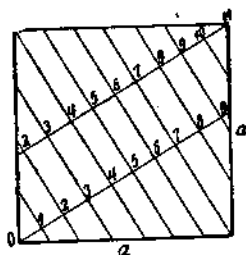


Рис. 78. Прямое собственное колебание в ящике; на каждое ребро должно прийти целое число полуволи (в нашем примере $k_1 = 11$, $k_2 = 7$).

В случае $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$ положение тривиально просто: волна распространяется параллельно первому ребру и получаются такие же собственные колебания, как и в случае натянутой струны. Но и в трехмерном случае собственное колебание должно удовлетворять указанным условиям.

Теперь нужно решить вопрос о спектре этих собственных колебаний. Возводя все три уравнения в квадрат и складывая их, мы получим

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}.$$

Таким образом длины волн собственных колебаний определяются суммой квадратов трех целых чисел k_1 , k_2 , k_3 . Поэтому отдельные собственные колебания можно изображать точкой в пространстве k , так, чтобы каждому собственному колебанию, определяемому тремя указанными уравнениями, соответствовала точка в пространстве k с тремя координатами k_1 , k_2 , k_3 . Но число собственных колебаний с длиной волны $> \lambda$ как раз равно числу точек k_1 , k_2 , k_3 , которые лежат в первом октанте пространства k внутри шаровой поверхности радиуса $\frac{2a}{\lambda}$, ибо уравнение $k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}$ есть уравнение сферы в пространстве k с радиусом, равным $\frac{2a}{\lambda}$.

Поэтому все собственные колебания с длиной волны, большей λ , изображаются точками, которые лежат внутри этой шаровой поверхности в пространстве k . Ограничение первым октантом шара вполне понятно, так как все k суть положительные целые числа.

Искомое число точек приблизительно равно объему этого шарового октанта. Это легко понять на двухмерном примере (рис. 79). Так как узловые точки имеют целочисленные координаты, то квадраты, образованные линиями сетки, имеют площадь, равную единице. Ошибка, которую мы делаем, заменяя число узловых точек сетки внутри окружности (сферы) ее площадью (объемом), есть малая величина высшего порядка, если внутри окружности (сферы) находится большое число точек. Поэтому объем октанта шара, а вместе с тем и число собственных колебаний с длиной волны $> \lambda$ равны

$$Z = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2a}{\lambda} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{c^3} \nu^3,$$

где c означает скорость распространения упругих звуковых волн. Отсюда сразу получается число собственных колебаний в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$:

$$dZ = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Ниже мы еще вернемся к этой формуле; вывод ее имеет общее значение, а не ограничен только упругими собственными колебаниями. Она имеет место, как показал Вейль, независимо от формы объема V .

Вернемся теперь к определению средней энергии атомов твердого тела. Преобразуем выведенную нами формулу

$$U = \sum_{r=1}^{3L} \frac{h\nu_r}{e^{\frac{h\nu_r}{kT}} - 1},$$

рассматривая ν_r уже не как колебания атомов, как это делалось раньше, а как частоты упругих волн тела. Зная число этих колебаний в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$, мы можем заменить сумму интегралом, помножая каждый ее член на это число, представляющее собой «вес» соответствующего колебания; таким образом мы придем к формуле

$$U = \int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

К этому следует еще прибавить, что общее число собственных колебаний кристалла конечно и равно $3L$; существует, следовательно, максимальная частота ν_m , которая может быть получена из уравнения

$$3L = Z_m = \frac{4\pi V}{3c^3} \nu_m^3 \quad \text{или} \quad \nu_m = c \sqrt[3]{\frac{9L}{4\pi V}}.$$

Поэтому мы должны взять интеграл не до бесконечности, а до этой предельной частоты. Тогда мы получим для энергии U следующее выражение:

$$U = \frac{4\pi V}{c^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{4\pi V}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^3 h \int_0^{\frac{x_m}{h}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3RT \frac{3}{x_m^3} \int_0^{\frac{x_m}{h}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

где для сокращения принято $x_m = \frac{h\nu_m}{kT}$. Это выражение называется формулой Дебая; она заменяет Эйнштейнову формулу для энергии осцилляторов (см. рис. 77). Эта формула Дебая была еще уточнена Борном и Барманом в том отношении, что они при подсчете собственных колебаний приняли во внимание атомистическое строение кристалла, которое мы в приведенном выше подсчете оставили совершенно без внима-

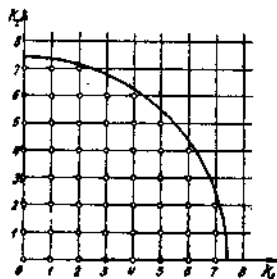


Рис. 79. Подсчет числа собственных колебаний; число колебаний с длиной волны $> \lambda$ равно числу узловых точек сетки, находящихся внутри окружности, а это число приблизительно равно площади квадрата круга.

ния. Таким путем можно получить специальные формулы для отдельных кристаллических структур.

Опыт полностью подтвердил эту уточненную теорию. Так, например, при самых низких температурах опыт показывает, что теплоемкость пропорциональна T^3 (закон T^3), между тем как простая теория Эйнштейна дает увеличение теплоемкости по показательному закону. Теория Дебая в этом случае приводит к правильному закону: при низких температурах x_m стремится к бесконечности, интеграл в выражении для U становится, поэтому, практически постоянной величиной, а перед интегралом стоит T в четвертой степени. Теплоемкость получается из энергии дифференцированием по температуре, так что мы действительно приходим к опытному закону T^3 . Можно утверждать, что в настоящее время вопрос о теплоемкости твердых тел выяснен до конца.

Подобным же образом можно применить квантовую теорию осциллятора и в многоатомным газам. Здесь данные опыта указывают, что зависимость теплоемкости от температуры находится в полном согласии с формулой Планка.

35. Квантование равновесного излучения в пустоте ¹.

Вернемся теперь еще раз к закону равновесного излучения, т. е. излучения, находящегося в равновесии с окружающими поглощающими телами. Мы видели в последней главе, что квантовая гипотеза Планка блестяще выдержала испытание не только в случае равновесного излучения, но и в теории теплоемкости. Это дало новое подтверждение квантовой теории.

Однако во всех остальных отношениях вывод закона излучения по методу Планка не вполне удовлетворителен постольку, поскольку он частично основывается на законах классической физики, а частично — на квантовых законах. Ведь формула, выражающая связь между средней энергией осциллятора и равновесным излучением, $u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \bar{\epsilon}$, была получена чисто классическим путем — при выводе ее были использованы классические законы поглощения и излучения осциллятора.

Можно ли избежать этого окольного пути, использующего свойства классического осциллятора. Напрашивается мысль попытаться, опираясь на выводы Релея-Джинса и Дебая, изучить электромагнитное поле в ограниченном пустом объеме кубической формы с зеркальными стенками при помощи тех же статистических приемов, которые мы применяли к собственным колебаниям кристалла при изучении его теплоемкости. Электромагнитное поле в этом объеме с зеркальными стенками обладает точно такими же собственными колебаниями, как и кристалл, вследствие чего число этих колебаний в определенном интервале частот между ν и $\nu + d\nu$ определяется формулой, аналогичной прежней

$$d\epsilon = 2 \frac{4\pi V}{c^3} \nu^3 d\nu.$$

¹ Такое излучение может быть осуществлено только в ограниченном замкнутом объеме, например в ящике с отражающими стенками (Hohlraum); поэтому оно часто называется „Hohlraumstrahlung“ (излучение в полном пространстве). Прим. ред.).

Однако здесь прибавляется еще множитель 2, так как в этом случае каждой длине волны и каждому направлению нормали к плоскости волны соответствуют 2 различные волны, отличающиеся направлением поляризации.

Поэтому можно предположить, что каждое собственное колебание ведет себя как осциллятор Планка со средней энергией

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1};$$

эта формула представляет собой перенесение методов вычисления и всего хода идей, примененных в п. 34 к собственным колебаниям кристаллической решетки на случай собственных колебаний электромагнитного поля в пустоте. Мы получаем, таким образом, формулу Планка

$$u_\nu d\nu = \frac{1}{V} dz \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu.$$

Формально этот вывод крайне прост, и тем не менее в нем заключается большая логическая трудность. Примененная формула для средней энергии осциллятора связана с представлением о том, что осциллятор частоты ν может обладать не только энергией $h\nu$, но и целым кратным этого кванта энергии.

Относительное число случаев, когда осциллятор имеет энергию $n h\nu$, пропорционально $e^{-\frac{n h\nu}{kT}}$. Производя усреднение с помощью этого выражения мы получаем среднюю энергию

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} n h\nu e^{-\frac{n h\nu}{kT}}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Если теперь мы перенесем это представление на собственные колебания электромагнитного поля, которые мы заменили осцилляторами, то отсюда следует, что электромагнитное собственное колебание частоты ν может обладать энергией $n h\nu$. На языке квантовой теории света это означало бы, что квант света (фотон), который соответствует электромагнитному колебанию частоты ν , может принимать значения энергии $n h\nu$, что находится в противоречии с гипотезой световых квант Эйнштейна, согласно которой квант света всегда имеет энергию $h\nu$. Но эта гипотеза стала в настоящее время неоспоримым фактом на основе данных относительно элементарных процессов в атоме. Таким образом попытка объяснить закон равновесного излучения исключительно на основе классической статистики с привлечением квантовой гипотезы терпит неудачу в смысле невозможности перевести волновой вывод формулы излучения на язык корпускулярной теории.

36. Статистика световых квантов Бозе-Эйнштейна.

Можно попытаться вывести формулу излучения не с точки зрения волновой теории при помощи квантования равновесного излучения, как мы сейчас делали, а с точки зрения квантовой теории света,

следовательно на основе корпускулярной теории. В таком случае необходимо изучить статистику газа, состоящего из световых квантов и, естественно, попытаться применить здесь методы классической статистики Больцмана, как в кинетической теории газов. Что касается квантовой гипотезы, введенной Планком при волновой трактовке равновесного излучения, то мы при этом учитываем ее автоматически тем, что оперируем квантами света, т. е. частицами света с энергией $h\nu$ и импульсом $\frac{h\nu}{c}$. Однако и эта попытка вывода закона излучения Планка оказывается, как мы сейчас покажем подробнее, неудачной.

Итак, будем характеризовать отдельные части излучения не длиной волны и углами, определяющими направление ее нормали, а так же, как и в статистике частиц, составляющими импульса, соответствующими этой волне на основании формулы де-Бройля

$$p_x = \frac{h}{\lambda} \alpha, \quad p_y = \frac{h}{\lambda} \beta, \quad p_z = \frac{h}{\lambda} \gamma.$$

Так как, однако, мы уже знаем, что в кубическом объеме с длиной ребра a могут существовать только стоячие волны, удовлетворяющие условиям

$$k_1 = \frac{2\alpha}{\lambda} a, \quad k_2 = \frac{2\beta}{\lambda} a, \quad k_3 = \frac{2\gamma}{\lambda} a,$$

то это означает, что импульсы световых квантов могут принимать только определенные дискретные значения. Мы получаем, следовательно, из обоих уравнений

$$p_x = \frac{h}{2a} k_1, \quad p_y = \frac{h}{2a} k_2, \quad p_z = \frac{h}{2a} k_3.$$

Мы видим, что составляющие импульса могут быть только целыми кратными $\frac{h}{2a}$. Абсолютное значение импульса равно

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{2a} \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}.$$

Тройка трех целых чисел k_1, k_2, k_3 соответствует тому, что носит название клетки в пространстве импульсов. При этом нужно представить себе все пространство импульсов разделенным на клетки так, как мы это делали раньше в кинетической теории газов, излагая статистику Больцмана. Разница только та, что там деление на клетки производилось произвольно, а здесь оно происходит по определенному правилу. Клетки здесь конструируются так, что каждой клетке соответствует только одно значение тройки чисел k . Однако каждая клетка содержит все-таки два световых кванта ввиду наличия двух возможных направлений поляризации света.

Зададимся теперь вопросом о числе клеток в интервале между p и $p + dp$, который мы для краткости назовем "слоем" в пространстве импульсов. Оно получается точно таким же образом, как раньше получалось число собственных колебаний электромагнитного поля в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$

$$dN = 2 \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu = 2 \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$

Действительно, поставленный здесь вопрос тождествен с тем, который интересовал нас в случае равновесного излучения; необходимо только полученный там результат перевести на язык квантовой (корпускулярной) теории света при помощи соотношения де-Бройля $p = \frac{h}{\lambda}$. Мы видим теперь, что этот результат может быть получен следующим образом: разделив все фазовое пространство координат и импульсов на клетки величины h^3 , мы ищем число клеток, лежащих в области фазового пространства, соответствующей координатному объему V и промежутку между p и $p + dp$ в пространстве импульсов. При учете двух возможных направлений поляризации света это число оказывается равным

$$dz = 2 \frac{4\pi p^2 dp V}{h^3}.$$

Мы получили как раз выведенное выше выражение. Преимущество этого подсчета сравнительно с приведенным выше, произведенным с помощью статистики Больцмана, заключается исключительно в том, что из квантовой теории вытекает определенная величина клеток, на которые надо разделить фазовое пространство для статистических расчетов. В обычной теории газов величина клеток не играла никакой роли, если не считать случая вырождения газа, о котором у нас будет речь впереди; эта величина выпадала в дальнейшем ходе вычислений. Здесь же, в статистике световых квант, как и в случае вырождения газа, величина клеток имеет большое значение. Упомянем еще, что найденная таким образом конечная величина h^3 клетки вполне соответствует соотношению неопределенности Гейзенберга, согласно которому место и импульсы частицы не могут быть одновременно определены точнее, чем это допускает соотношение $\Delta p \Delta q \sim h$. Поэтому, при наличии соотношения Гейзенберга не имеет никакого смысла осуществлять более точное разделение фазового пространства на клетки, так как в противном случае мы не имели бы никакой возможности решить экспериментально, в какой из этих клеток частица в действительности находится.

Вернемся теперь к статистике световых квантов и попытаемся подтвердить наше прежнее утверждение о том, что представление о световых квантах (связанное с определением величины клеток на основе квантовой теории) недостаточно в рамках статистики Больцмана для вывода формулы Планка. Согласно правилу Больцмана, число квантов в определенном слое, который мы будем характеризовать средней частотой ν , равно числу клеток dz в этом слое, т. е. его статистическому весу (который мы впредь будем обозначать g), помножен-

ному на множитель Больцмана $Ae^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}$, т. е.

$$n_s = Ag_s e^{-\frac{h\nu_s}{kT}} (\epsilon_s = h\nu).$$

Напомним, что закон распределения Больцмана (см. п. 6) был получен при решении вопроса о наиболее вероятном распределении частиц газа (в нашем случае газа, состоящего из световых квантов) по отдельным клеткам при учете двух добавочных условий $\sum n_s = n$ и $\sum n_s \epsilon_s = E$, т. е. при заданном числе частиц и заданной полной энергии. В данном

случае мы получаем для распределения энергии в нашем газе из световых квантов следующее выражение:

$$h\nu_s n_s = Ag k\nu_s e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}$$

или

$$u_s d\nu = \frac{h\nu_s}{V} = A \frac{8\pi h\nu_s^3}{c^3} d\nu e^{-\frac{h\nu_s}{kT}},$$

вместо формулы Планка:

$$u_s d\nu = \frac{8\pi h\nu_s^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_s}{kT}} - 1}.$$

Мы видим, следовательно, что классические статистические методы не состоятельны не только в применении к статистике равновесного излучения рассматриваемого с волновой точки зрения (п. 35), но и в применении к статистике газа, состоящего из световых квантов. Спрашивается, поэтому, какие изменения нужно внести в классическую статистику, чтобы можно было получить закон излучения Планка на чисто статистической основе, минуя окольный путь, заключающийся в рассмотрении излучения и поглощения осциллятора.

Прежде всего мы видим, что при малых T , т. е. при $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ наша формула совпадает с формулой Вина, которая в этом случае мало отличается от закона Планка, если только принять $A = 1$. Что же означает это условие $A = 1$? Если вернуться к выводу закона распределения Больцмана, не трудно установить, что коэффициент A связан с наличием первого добавочного условия (постоянство числа частиц). Если отбросить это добавочное условие, то мы получим $A = 1$. Ввиду такого асимптотического совпадения выведенного нами закона излучения с правильной формулой мы должны сделать отсюда тот вывод, что для световых квантов (фотонов) первое добавочное условие не имеет места. Мы вправе тем более сделать этот вывод, что для больших квантов энергии и, следовательно, для больших значений $\frac{h\nu}{kT}$ наш вывод, хотя бы в силу принципа соответствия должен быть правилен. Впрочем, отсутствие первого добавочного условия (постоянства числа частиц) в случае световых квантов понятно само по себе: ведь при каждом акте излучения света образуется новый квант света, а при каждом акте поглощения — один квант света исчезает, превратившись в другую форму энергии.

Но одного этого допущения еще недостаточно, чтобы вывести формулу Планка на статистической основе. Для этого нужно совершенно изменить основы статистики, то-есть создать новую „квантовую статистику“. Путь к ней открыл Бозе, указав на то, что нужно учесть полную неразличимость световых квантов. Допущение это весьма естественно. Представим себе, например, что мы по порядку перенумеровали все световые кванты. Если квант № 1 находится в клетке z_1 , а квант № 2 в клетке z_2 и т. д., то мы имеем очевидно точно такое же состояние, как и в том случае, когда квант № 1 находится в клетке z_2 , а квант № 2 — в клетке z_1 , все же остальные кванты остаются в прежних клет-

как; ведь оба кванта отличаются друг от друга тем и только тем, что один квант находится в одной, а другой квант — в другой клетке. Нумерация или какая-либо иная индивидуализация отдельных квантов не имеет ни малейшего смысла, так как состояние полностью и однозначно описывается исключительно указанием того, сколько квантов находится в клетке z_1 , сколько в клетке z_2 и т. д. Это существенно отличается от того, что мы имели в классической статистике: там при подсчете числа состояний мы рассматривали два состояния, отличающиеся друг от друга исключительно перестановкой двух квантов, как два различных состояния; между тем на самом деле они представляют одно и то же состояние и потому при подсчете числа состояний должны быть сосчитаны за одно только состояние.

Рассмотрим математическую сторону вопроса, причем мы будем иметь в виду не частный случай световых квантов, а общий случай любых частиц. Мы видели уже выше (в п. 29) при формулировке принципа Паули, что и там не важно, какой электрон находится в том или ином месте. Вторая часть принципа Паули как раз о том и говорит, что если два электрона меняются местами, то состояние всей системы от этого не изменяется, то-есть, что два распределения, отличающиеся между собою, перестановкой двух электронов, характеризуют одно и то же состояние.

С точки зрения волновой механики, каждая частица и световой квант также характеризуются собственной функцией. Пусть собственная функция первой частицы есть $\psi_k^{(1)}$, собственная функция второй частицы $\psi_l^{(2)}$, третьей $\psi_m^{(3)}$ и т. д. k, l, m определяют состояние, в котором находится соответствующая частица (например, в случае световых квантов k означает тройку квантовых чисел k_1, k_2, k_3). Общее состояние характеризуется (по крайней мере, в первом приближении, если пренебречь взаимодействием частиц) произведением этих собственных функций, представляющим собой собственную функцию всей системы

$$\Psi_{klm} \dots = \psi_k^{(1)} \psi_l^{(2)} \psi_m^{(3)} \dots$$

Если теперь две частицы меняются местами, например частица 1 и частица 2, то получается другая собственная функция

$$\Psi'_{klm} \dots = \psi_l^{(2)} \psi_k^{(1)} \psi_m^{(3)} \dots,$$

которая соответствует, очевидно, тому же значению энергии всей системы, т. е.

$$\varepsilon_{klm} = \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_m + \dots$$

Другие волновые (собственные) функции, относящиеся к тому же энергетическому уровню, можно получить, составляя любую линейную комбинацию волновых функций, получающихся из функций, заданной в самом начале с помощью перестановки отдельных частиц между собой, т. е. перестановки аргументов 1, 2, 3, ... функций отдельных частиц

$$\Psi_{klm} \dots = \sum_P a_{1,2,3} \dots \psi_k^{(1)} \psi_l^{(2)} \psi_m^{(3)} \dots,$$

где суммирование производится по всем перестановкам P этих аргументов; величины $a_{1,2,3} \dots$ представляют собой произвольные постоянные коэффициенты.

С точки зрения классической статистики, эти волновые функции представляют столько различных состояний, сколько есть среди них линейно-независимых функций. С точки зрения новой статистики все распределения, получающиеся друг из друга перестановкой частиц, относятся к одному состоянию. Поэтому волновая функция, описывающая это состояние, при перестановке частиц либо вовсе не должна изменяться, либо, самое большее, может изменить знак, так как все наблюдаемые величины содержат волновую функцию в виде $|\Psi|^2$ и т.п. Легко видеть, что единственная волновая функция указанного вида, которая не изменяется при перестановках частиц, есть та, все коэффициенты которой равны, т. е. симметричная волновая функция

$$\Psi_s = \sum_P \psi_k^{(1)} \psi_l^{(2)} \psi_m^{(3)} \dots$$

Другая функция, изменяющая при перестановках знак (так, что ψ^2 остается неизменным), это — антисимметричная волновая функция

$$\Psi_a = \sum_P \pm \psi_k^{(1)} \psi_l^{(2)} \psi_m^{(3)} \dots$$

где знак $+$ относится к случаю четной перестановки, а знак $-$ к случаю нечетной перестановки. Это выражение известно из теории определителей; оно представляет собой разложение определителя

$$\Psi_a = \begin{vmatrix} \psi_k^{(1)} & \psi_k^{(2)} & \psi_k^{(3)} & \dots \\ \psi_l^{(1)} & \psi_l^{(2)} & \psi_l^{(3)} & \dots \\ \psi_m^{(1)} & \psi_m^{(2)} & \psi_m^{(3)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Других волновых функций, которые удовлетворяли бы требованию неразличимости, нет.

Укажем еще на одну особенность в случае антисимметричной функции: определитель, как известно, обращается в нуль, если две его строки или два столбца равны друг другу. Поэтому, если две функции ψ_k и ψ_l одинаковы, то определитель, а вместе с ним и волновая функция этого состояния равны нулю, т. е. это состояние не существует. Это — не что иное, как утверждение принципа Паули, что два электрона не могут быть в одинаковых состояниях (одинаковые ψ_k).

Существуют, следовательно, только две возможности описать состояние системы посредством волновой функции: посредством симметричной либо посредством антисимметричной волновой функции. Вторая возможность соответствует принципу Паули, а первая соответствует другому, существенно иному принципу. Если подсчитывать число возможных состояний с помощью их волновых функций (линейно независимых друг от друга), то мы придем к двум различным статистикам: к так называемой статистике Бозе-Эйнштейна, если ограничиваться симметричными волновыми функциями (не удовлетворяющими принципу Паули), и к статистике Ферми-Дирака, если описывать состояние системы антисимметричными функциями. Какую из двух статистик применить в том

или ином частном случае, это должен решить опыт. Об электронах мы уже знаем, что они удовлетворяют принципу Паули, вследствие чего в них применяются статистика Ферми-Дирака (см. п. 38); с другой стороны оказывается, что к световым квантам (Бозе), а также к газовым молекулам (Эйнштейн) нужно применять статистику Бозе-Эйнштейна.

Перейдем теперь к изучению этой статистики. Подсчитаем сначала число различных состояний (и, следовательно, линейно независимых волновых функций). Мы произведем этот подсчет, однако, не на основе волновых, а на основе корпускулярных представлений и зададимся вопросом о числе различных распределений частиц в слое в случае статистики Бозе-Эйнштейна. Чтобы ответить на этот вопрос, обозначим отдельные клетки этого слоя буквами $z_1, z_2, \dots, z_s$; согласно определению, число этих последних определяется весовым множителем g_s для этого слоя. С другой стороны в этом слое имеется n_s частиц, которые мы предварительно индивидуализируем и обозначим буквами $a_1, a_2, \dots, a_{n_s}$. Мы должны распределить эти частицы между g_s клетками слоя и определить число различных распределений. Для этого мы установим следующее описание определенного распределения. Выпишем совершенно формально элементы z и a в любой последовательности, например

$$z_1 a_1 a_2 z_2 a_3 z_3 a_4 a_5 a_6 z_4 z_5 a_7 \dots z_s a \dots$$

Примем, что частица, стоящая между двумя z , находится в той клетке, которая стоит слева от нее; так в написанном выше ряду в клетке z_1 находятся частицы a_1 и a_2 , в клетке z_2 — частица a_3 , в клетке z_3 — частицы a_4, a_5, a_6 , в клетке z_4 нет ни одной частицы и т. д. Отсюда следует, что первым знаком в этом символическом ряду должна быть какая-нибудь буква z . Чтобы получить все возможные распределения, мы должны написать сначала какую-нибудь букву z из всех g_s возможных (это может быть сделано g_s способами), и затем остальные $g_s - 1 + n_s$ символов в любой последовательности. Число всех таких расположений будет равно

$$g_s (g_s + n_s - 1)!$$

Распределения, отличающиеся друг от друга перестановкой клеток или частиц, означают, однако, не различные состояния, а одно и то же состояние; число таких перестановок будет $g_s! n_s!$ Таким образом в случае статистики Бозе-Эйнштейна мы получаем для числа различных распределений в слое, характеризуемом значком z_s , следующее выражение:

$$\frac{g_s (g_s + n_s - 1)!}{g_s! n_s!} = \frac{(g_s + n_s - 1)!}{(g_s - 1)! n_s!}$$

Число же всех вообще различных распределений в том случае, когда в первом слое находится n_1 частиц, во втором слое — n_2 частиц и т. д., равно произведению этих выражений для всех слоев:

$$W = \prod_s \frac{(g_s + n_s - 1)}{(g_s - 1)! n_s!}$$

Это число называется „вероятностью“ распределения частиц по отдельным слоям, определяемого числами n_1, n_2 .

Она заменяет найденную в статистике Больцмана вероятность

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots$$

Дальнейшее вычисление проводится также, как и там: нужно найти наиболее вероятное распределение. Для этого мы пишем, пользуясь формулой Стирлинга,

$$\log W = \sum_s \{ (g_s + n_s) \log (g_s + n_s) - g_s \log g_s - n_s \log n_s \},$$

причем мы пренебрегли 1 по сравнению с большими числами g_s и n_s . Далее мы должны, варьируя величины n_s , найти максимум $\log W$ при добавочном условии

$$\sum_s n_s \epsilon_s = E \quad (\epsilon_s = h\nu_s).$$

В случае световых квантов второе добавочное условие (постоянство числа частиц), как мы показали выше, отпадает. Мы получаем, таким образом, пользуясь известными методами

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_s} = \log (g_s + n_s) + 1 - \log n_s - 1 = \log \frac{g_s + n_s}{n_s} = \beta \epsilon_s,$$

или

$$\frac{g_s + n_s}{n_s} = e^{\beta \epsilon_s}.$$

Таким образом закон распределения световых квантов имеет по Бозе-Эйнштейну следующий вид (если отбросить индекс s):

$$n = \frac{g}{e^{\beta \epsilon} - 1}.$$

Отсюда для плотности энергии получается выражение

$$u_\nu d\nu = \frac{n h \nu}{V} = \frac{8 \pi h \nu^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1}.$$

Но это есть формула излучения Планка, если положить $\beta = \frac{1}{kT}$. Доказательство этому дает термодинамика. Мы должны, по Больцману, рассматривать величину $S = k \log W$ как энтропию, а тогда можно показать, что из уравнения $TdS = dQ$ следует, что $\beta = \frac{1}{kT}$ (dQ есть приток теплоты или, при постоянном объеме, приращение энергии газа, состоящего из световых квантов). Таким образом мы можем из статистики Бозе-Эйнштейна без затруднения вывести закон излучения Планка.

37. Теория вырождения газов Эйнштейна.

После блестящего успеха статистики Бозе-Эйнштейна в применении к световым квантам естественно было попытаться заменить ею статистику Больцмана и в кинетической теории идеальных газов. В основе этой попытки, предпринятой Эйнштейном, лежит гипотеза, что молекулы газа неразличимы.

Вычисления производятся в этом случае точно так же, как и в случае световых квантов, с той только разницей, что здесь присоединяется второе добавочное условие, выражающее сохранение числа частиц:

$$\sum_i n_i = N.$$

Вероятность распределения $n_1, n_2, \dots$ определяется здесь таким же образом, как и раньше. Вычисление наиболее вероятного распределения приводит здесь, ввиду наличия второго добавочного условия, к уравнению

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_s} = \log \frac{g_s + n_s}{n_s} = \alpha + \beta \epsilon_s,$$

и, следовательно (опуская значок s),

$$n = \frac{g}{e^{\alpha + \beta \epsilon} - 1}.$$

Здесь число клеток g в слое может быть выражено через соответствующую ему энергию. Действительно,

$$\epsilon = \frac{1}{2m} p^2 \quad \text{и} \quad d\epsilon = \frac{1}{m} p dp,$$

где p есть импульс частиц. Поэтому мы получим для g следующее выражение:

$$g = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} V 2m^3 \epsilon d\epsilon.$$

Мы получаем, таким образом, закон распределения атомов в статистике Бозе-Эйнштейна:

$$dN = F(\epsilon) V^{-} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{V 2m^3 V^{-} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta \epsilon} - 1} \quad \left(\beta = \frac{1}{kT} \right),$$

между тем как в статистике Больцмана распределение имеет вид:

$$\begin{aligned} dN &= V dn = 4\pi V n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2} \frac{v^2}{kT}} v^2 dv = \\ &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{2}{m^3}} V^{-} d\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \end{aligned}$$

(см. п. 5). (N обозначает число частиц в объеме V , а n — число частиц в единице объема).

Величина α определяется, конечно, из добавочного условия

$$\int dN = \int_0^{\infty} F(\epsilon) V^{-} d\epsilon = N = nV.$$

Величина α или (чаще) $A = e^{-\alpha}$ называется параметром вырождения по следующим соображениям: если α очень велико и, следовательно, A очень мало (в сравнении с 1), то ввиду того, что $\beta \epsilon$ всегда положи-

тельно, можно в знаменателе пренебречь 1 в сравнении с $e^{\alpha + \beta \epsilon} = \frac{e^{\beta \epsilon}}{A}$ и тогда мы получим

$$dN = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon A e^{-\beta \epsilon},$$

т. е. классический закон распределения (Максвелла). В этом случае $A = e^{-\alpha}$ определяется сразу из добавочного условия постоянства числа частиц, и, вычисляя (так же, как и в п. 6) интеграл по методу, изложенному в приложении I, мы получим

$$A = \frac{n h^3}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}.$$

Таким образом, если A очень мало по сравнению с 1, то распределение Бозе-Эйнштейна переходит в классическое. Иначе обстоит дело в случае, если A сравнимо с 1 (случай, когда A больше 1, т. е. когда $\alpha < 0$, не может иметь места, так как при этом знаменатель обращается в нуль при $\epsilon = -\frac{\alpha}{\beta}$ и становится отрицательным при малых значениях ϵ , так что теория теряет смысл). Тогда появляются отклонения от классической теории; мы говорим в этом случае о вырождении газа. При этом для A получается из добавочного условия трансцендентное уравнение, которое можно решить разложением в ряд по степеням

$$\frac{n h^3}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}.$$

Первый член этого ряда равен тому значению A , которое получено в предельном случае $A \ll 1$. Этот ряд имеет вид

$$A = \frac{n h^3}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{n h^3}{(4\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} + \dots \right).$$

Подставляя в это выражение частные значения величин n , m , можно установить, вырожден ли газ при этих условиях или нет. Рассматривая это выражение в общем виде, можно сказать что A , а следовательно, и вырождение, увеличивается при увеличении n , т. е. плотности, и уменьшается при повышении температуры и атомного веса. Например, для водорода при нормальных условиях ($T = 300^\circ \text{K}$, $n \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) величина $A \sim 3 \cdot 10^{-5} \ll 1$; для более тяжелых газов A еще меньше, и, следовательно, газы при нормальных давлениях и температурах никогда не бывают вырождены, т. е. ведут себя в полном согласии с законами классической теории. Вырождение стало бы заметно лишь при недостижимо низких температурах или исключительно высоких давлениях, т. е. в областях, в которых газы уже и по классической статистике не ведут себя больше как идеальные газы (влияние конечной величины частиц, конденсация газа и т. д.). Таким образом статистика Бозе-Эйнштейна, будучи применена к газам, не обнаруживает в области применения кинетической теории газов никаких отличий сравнительно с классической статистикой Больцмана.

38. Статистика Ферми-Дирака.

Мы показали в п. 36, что введение принципа неразличимости в статистику приводит к двум и только к двум новым статистикам. Одну из них, статистику Бозе-Эйнштейна, мы подробно рассмотрели в последних двух параграфах (световые кванты, молекулы газов). Обратимся теперь ко второй возможной статистике, созданной Ферми и Дираком на основе принципа Паули. Мы видели уже в п. 36, что эта статистика самым тесным образом связана с применением принципа Паули, так как собственная функция системы автоматически обращается в нуль, если два электрона находятся в одинаковых состояниях (по отношению ко всем четырем квантовым числам с учетом квантового числа спина).

Попытаемся вывести основные формулы этой статистики, исходя из представления об электронном газе, так как электроны как показывают спектры, удовлетворяют принципу Паули. Зададимся и здесь сначала вопросом о распределении электронов по отдельным клеткам, не забывая, однако, того, что теперь, ввиду двух возможностей ориентации спина, имеется вдвое большее число клеток, чем раньше, в случае атомов газа. Однако здесь каждая клетка может быть занята — самое большое — одним электроном, так что число электронов в каждой клетке может быть равно только 0 или 1. (Можно, впрочем, поступить и иначе: считать, что число клеток в каждом слое такое же, как и в п. 36; но зато в каждой клетке отвести электронам 2 места, соответственно двум направлениям спина).

Мы начнем с подсчета числа различных распределений. Пусть в s -ом слое находится n_s электронов, распределенных между g_s клетками этого слоя; из этих g_s клеток n_s будут, поэтому, заняты одним электроном (1), а $g_s - n_s$ будут пустыми (0). Будем характеризовать такое распределение указанием числа электронов, находящихся в каждой клетке:

$$z_1 z_2 z_3 z_4 z_5 z_6 z_7 z_8 z_9 z_{10} \dots \\ 1 0 0 1 1 1 0 1 0 0 \dots$$

или указанием числа пустых клеток и числа клеток с одной частицей:

$$\begin{array}{ccccccc} & 0 & & & & & 1 \\ z_2 z_3 z_7 z_9 z_{10} \dots & & & & z_1 z_4 z_5 z_6 z_8 \dots \end{array}$$

Очевидно, что число таких распределений равно $g_s!$, соответственно числу перестановок g_s клеток z в этой схеме. Но все они означают только одно состояние заполнения, и различаются между собою только перестановкой n_s заполненных и $g_s - n_s$ незаполненных клеток. Следовательно, «вероятность» распределения, характеризующегося числами $n_1, n_2, n_3, \dots$, определяющими заполнение отдельных слоев, выражается следующим образом:

$$W = \prod_s \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!}$$

или, в силу формулы Стирлинга,

$$\log W = \sum_s \{ g_s \log g_s - n_s \log n_s - (g_s - n_s) \log (g_s - n_s) \}.$$

Ищем снова наиболее вероятное распределение при двух добавочных условиях

$$\sum_s n_s = N, \quad \sum_s n_s \varepsilon_s = E$$

и получаем, как обычно,

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_s} = -\log n_s + \log (g_s - n_s) = \log \frac{g_s - n_s}{n_s} = \alpha + \beta \varepsilon_s,$$

или

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}.$$

Мы получили, следовательно, такую же формулу, как и в случае статистики Бозе-Эйнштейна, но со знаком плюс в знаменателе. Эта разница в знаке по сравнению со статистикой Бозе имеет для рассматриваемой статистики большое значение, потому что вследствие этого α , а следовательно, и параметр вырождения $A = e^{-\alpha}$ могут принимать все значения от $-\infty$ до $+\infty$ и от 0 до $+\infty$, ибо знаменатель функции распределения здесь всегда больше 1. Подставляя значение g_s (множитель 2 учитывает две возможности ориентации спина), получаем таким же образом, как и раньше, закон распределения Ферми-Дирака.

$$dN = F(\varepsilon) V \bar{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{V \bar{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \left(\beta = \frac{1}{kT} \right).$$

И здесь параметр вырождения определяется из первого добавочного условия:

$$\int dN = \int_0^\infty F(\varepsilon) V \bar{\varepsilon} d\varepsilon = N = nV.$$

Это трансцендентное уравнение для A может быть решено при $A \ll 1$ при помощи такого же разложения, как и выше:

$$A = \frac{n h^3}{2} (2\pi m k T)^{-\frac{3}{2}} + \dots \quad (A \ll 1).$$

Легко видеть, что при очень малых значениях A эта статистика переходит в классическую. В случае $A \gg 1$, на чем мы, впрочем подробно останавливаться не будем, получается выражение следующего вида:

$$\log A = -\alpha = \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} + \dots \quad (A \gg 1).$$

Этот случай имеет место при вырождении электронного газа. Более подробным изучением этих формул мы займемся в следующем п. 39; вместе с тем мы познакомимся с наиболее важным применением статистики Ферми-Дирака.

39. Электронная теория металлов. Распределение энергии.

В последнем параграфе мы говорили об „электронном газе“ и подразумевали под этим определенное число (n на 1 см³) электронов, свободно движущихся без взаимной помехи. Само собой разумеется, что

такой случай не осуществляется в действительности, так как электроны, имея электрический заряд, взаимодействуют друг с другом. Тем не менее в первом приближении можно отвлечься от этого взаимодействия, если плотность газа не очень велика.

Такие, приблизительно свободные электроны существуют, по современным представлениям, внутри металлов. Доказательством этого может служить высокая электропроводность металлов. Проводимость осуществляется в металлах только электронами, так как, в противоположность электролитической проводимости, она, как можно показать, не связана с перемещением массы. Но для того, чтобы электроны могли реагировать на внешнее электрическое поле, таким образом, чтобы получилась высокая проводимость, они должны быть в состоянии, по крайней мере приблизительно, свободно передвигаться в металлах, в противоположность непроводникам, у которых электроны неподвижно связаны с атомами. На основе этих представлений уже старые теории проводимости металлов (Рикве, Друде, Лорентц) сумели дать удовлетворительное объяснение закона Видеманна-Франца, который гласит, что электрическая и тепловая проводимость пропорциональны друг другу, а отношение их обратно пропорционально абсолютной температуре. Но все старые теории наталкивались на затруднения при объяснении теплоемкости металлов. Экспериментально было доказано, что металлы подчиняются закону Дюлонга и Пти и значит их теплоемкости, отнесенные к одному молю, равны 6 кал./град.; это было бы понятно, если бы температура металла зависела только от энергии колебаний атомов решетки, так как средняя энергия, приходящаяся на один атом решетки, равна $3kT$. Но для объяснения процесса проводимости необходимо допущение, что на каждый атом(ион) приходится приблизительно один свободный электрон. Свободные электроны принимают участие в тепловом движении металла: ведь теория именно этим и объясняет высокую теплопроводность металлов. Согласно классической статистике, каждый свободный металлический электрон должен был бы, поэтому, обладать средней кинетической энергией $\frac{3}{2} kT$; но в таком случае теплоемкость металла на 1 атом была бы равна не $3k$, а $(3 + \frac{3}{2})k$, а теплоемкость 1 моля была бы равна 9 кал./град., что противоречит опыту.

Выход из этого затруднения был дан Паули и Зоммерфельдом, указавшими на то, что к электронному газу внутри металла нельзя применять законы классической статистики, так как этот газ должен вести себя как вырожденный газ. В самом деле, так как масса электрона в 1840 раз меньше массы атома водорода, то при комнатной температуре ($T = 300^\circ$) и плотности электронов $n \sim 3 \cdot 10^{19}$, соответствующей плотности газа при давлении в 1 атмосферу, параметр вырождения A , для электронов равен

$$A_e = A_H \frac{1}{2} (1840)^{\frac{3}{2}} = A_H 4 \cdot 10^4 \sim 1,2,$$

где A_H есть параметр вырождения для водорода при тех же условиях; следовательно, A здесь уже порядка 1. Еще значительно большие значения получаются для электронного газа в металлах. У серебра, напри-

мер, плотность атомов $n = 5,9 \cdot 10^{22}$. Как мы говорили уже выше, необходимо принять, что на каждый атом металла приходится приблизительно один свободный электрон. Вследствие этого при таком значении n параметр A на основании выведенной нами приближенной формулы равен примерно 2300. Следовательно, в этом случае электронный газ в высокой степени вырожден. Правда, для таких высоких значений A необходимо применять не первую, а вторую приближенную формулу, но и она дает все еще высокое значение $A \sim 210$. Таким образом электронный газ в металлах во всяком случае сильно вырожден и поведение его существенно иное, чем у обыкновенного газа.

Важнейшие свойства функции распределения Ферми-Дирака заключаются в малой зависимости распределения от температуры и в появлении нулевой энергии. Последняя обусловлена принципом Паули. В классической теории газов температура абсолютного нуля характеризуется тем, что при ней средняя кинетическая энергия части газа, а следовательно, и энергия отдельной частицы обращается в нуль. Следовательно, с точки зрения классической теории частицы газа при абсолютном нуле находятся в покое. По статистике Ферми-Дирака дело обстоит иначе. Здесь каждая клетка занята только одним электроном. В состоянии наименьшей энергии (при абсолютном нуле) все

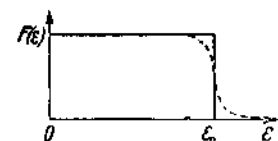


Рис. 80. Кривая распределения Ферми. Сплошная ломаная линия соответствует абсолютному нулю ($T=0$), пунктирная — температуре, отличной от нуля.

клетки с малой энергией заняты и граница „заполнения“ клеток определяется числом электронов. Эту границу мы характеризуем импульсом той клетки, до которой доходит заполнение. Из выведенной выше формулы мы получаем для числа заполненных клеток следующее выражение:

$$2 \frac{4\pi V}{3h^3} p_0^3 = N \text{ или } p_0 = h \sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}} = h \sqrt[3]{\frac{3n}{8\pi}}.$$

В таком случае максимальная энергия ϵ_0 равна

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{p_0^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = 5,77 \cdot 10^{-7} n^{\frac{2}{3}} \text{ эрг} = \\ &= 3,63 \cdot 10^{-15} n^{\frac{2}{3}} \text{ электрон-вольт.} \end{aligned}$$

Последняя цифра (электрон-вольты) означает разность потенциалов, которую должен пролететь электрон, чтобы получить энергию ϵ_0 ; такая мера энергии часто применяется при подобных измерениях. Таким образом при абсолютном нуле мы получаем следующую кривую распределения электронов (рис. 80): отложим по оси абсцисс энергию электронов ϵ , а по оси ординат — найденную нами функцию распределения $F(\epsilon)$, произведение которой на множитель $V \epsilon d\epsilon$ дает число электронов, энергия которых заключается между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$; мы получим при этом четырехугольник; до энергии ϵ_0 клетки заполнены полностью, тогда как клетки с большими значениями энергии пусты. Параметр вырождения A , как показывает приближенная формула, стремится при этом к бесконечности, как

$\frac{1}{T}$. Сравнение с приведенной выше формулой для максимальной энергии показывает, что приближенно можно положить

$$\alpha = -\frac{\hbar^2}{2mkT} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = -\frac{\epsilon_0}{kT}.$$

В таком случае функция распределения при больших значениях A , следовательно, при низких температурах, имеет с достаточным приближением вид

$$F(\epsilon) = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{\sqrt{2m^3}}{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{e^{kT}} + 1}.$$

В предельном случае $T \rightarrow 0$ эта функция дает указанную на рисунке кривую. Если $\epsilon < \epsilon_0$, то показательная функция в знаменателе обращается при $T \rightarrow 0$ в нуль и мы получаем функцию распределения

$$F(\epsilon) = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3}$$

если же $\epsilon > \epsilon_0$, то показательная функция в знаменателе при $T \rightarrow 0$ стремится к бесконечности, а $F(\epsilon)$ обращается в нуль.

С повышением температуры электроны постепенно поднимаются в высшие состояния; однако изменение распределения электронов сначала проявится только в месте спада функции Ферми $F(\epsilon)$, которое при этом постепенно закругляется, как показано на рисунке. Главная часть электронов остается при этом повышении температуры нетронутой. Следовательно, при не слишком высоких температурах только исчезающе-малая доля электронов принимает участие в тепловом движении, а потому теплоемкость электронов весьма мала. Только при более высоких температурах, значительно превышающих комнатную температуру, распределение электронов, находящихся на более низких энергетических уровнях, постепенно „размывается“ и они начинают оказывать заметное влияние на теплоемкость металла.

40. Работа выхода электронов из металла. Испускание электронов раскаленным металлом.

Другое доказательство правильности представления о свободных электронах в металле и применимости статистики Ферми-Дирака дает явление термоэлектронной эмиссии.

Из раскаленных металлов (например, раскаленных катодов), как известно, самопроизвольно выделяются электроны, образующие при отсутствии приложенного напряжения электронное облако вокруг нагретого тела. Число их может быть определено измерением тока, появляющегося, если приложить внешнее напряжение.

Теоретически происхождение термоэлектронной эмиссии нужно представлять следующим образом (рис. 81): внутри металла электроны могут

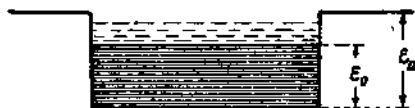


Рис. 81. Энергетические соотношения у металла (металл как „потенциальная яма“, которая отчасти „наполнена“ электронами).

двигаться свободно. Но на его поверхности существует некоторый потенциальный барьер (высоты ϵ_a), препятствующий их выходу наружу; при более высоких температурах энергия некоторых электронов может стать больше ϵ_a и тогда они смогут выйти из металла. На основе формул статистики Ферми-Дирака можно определить число электронов, выходящих таким образом из металла в единицу времени; при этом получается ток

$$i = \frac{4\pi em}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{kT}},$$

тогда как классическая статистика дает для него следующее выражение:

$$i = en \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}.$$

Таким образом классическая статистика приводит к несколько иной температурной зависимости, чем новая теория (см. приложение XXIII). Обе формулы различаются между собой, во-первых, степенью T перед показательной функцией и, во-вторых, значением постоянной в показателе этой функции. Чтобы проверить эту формулу, строят обычно кривую зависимости $y = \log i$ от $x = \frac{1}{T}$, т. е. функцию

	по классической статистике	по статистике Ферми
$y = A - a \log x - bx$	$\left\{ \begin{aligned} A &= \log \left(en \sqrt{\frac{k}{2\pi m}} \right) \\ b &= \frac{\epsilon_a}{k} \\ a &= \frac{1}{2} \end{aligned} \right.$	$\left\{ \begin{aligned} &\log \frac{4\pi em k^2}{h^3} \\ &\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{k} \\ &2 \end{aligned} \right.$

Однако член $a \log x$ обычно настолько мал по сравнению с двумя другими, что до сих пор не удалось экспериментально решить вопрос о том, правильнее ли формула квантовой теории с $a = 2$, чем классическая с $a = \frac{1}{2}$. Что же касается постоянной b , то ее определить легко, потому что если отбросить член $a \log x$, то $y = A - bx$ есть уравнение прямой линии, а b есть тангенс наклона ее к оси абсцисс. Таким образом можно экспериментально определить разность $k b = \epsilon_a - \epsilon_0$ для различных металлов, откуда вычислить ϵ_a , приняв для ϵ_0 значение, даваемое теорией,

именно 0 по классической и $3,63 \cdot 10^{-15} \frac{2}{3} n^{\frac{2}{3}}$ электрон-вольт по квантовой теории.

Если сопоставить найденные таким образом значения с другими измерениями, то сразу выясняется, что правильна формула квантовой теории, а не классической.

Дело в том, что работу выхода электрона из металла ϵ_a можно определить и другим еще образом, совершенно отличным от этого, и именно на основе опытов с преломлением медленных электронов. Если облучать кристаллическую решетку катодными лучами, то электроны, как известно, отклоняются кристаллической решеткой, причем положение

дифракционного максимума определяется де-Бройлевской длиной волны $\lambda = \frac{h}{p}$ электронов. Однако при вступлении катодного луча в кристалл он преломляется у его поверхности, так как кинетическая энергия электронов в металле больше и, следовательно, длина волны их меньше, чем вне его. Здесь, как и в оптике, можно говорить о показателе преломления кристалла в отношении электронов, и этот показатель определяется, как и там, отношением длин волн внутри и вне металла. Если потенциальную энергию электронов внутри металла принять равной нулю, т. е. отсчитывать энергию от этого уровня, то эти длины волн равны

$$\lambda_{\text{внешн.}} = \frac{h}{p_a} = \frac{h}{\sqrt{2m(\varepsilon - \varepsilon_a)}}, \quad \lambda_{\text{внутр.}} = \frac{h}{p_i} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}},$$

так что показатель преломления

$$n = \frac{\lambda_{\text{внешн.}}}{\lambda_{\text{внутр.}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_a}}.$$

Измеряя дифракционные максимумы, можно определить величину показателя преломления и отсюда, зная ε , вычислить работу выхода электрона из металла ε_a . Для получения большей точности нужно взять очень малое ε и, следовательно, работать с медленными электронами.

Тщательные измерения этого рода, произведенные Девиссоном и Джермером над кристаллами никкеля, дали $\varepsilon_a \sim 16$ электронвольт. Измерения же эффекта Ричардсона дали значения bk равные примерно 4 электронвольтам, в противоречии с классической формулой, согласно которой bk должно быть равно ε_a . По квантовой же теории $\varepsilon_0 = 11,7$ электронвольт, если принять, что в никкеле на 1 атом приходится два свободных электрона, в согласии с тем фактом, что никкель имеет два валентных электрона. Отсюда получаем $\varepsilon_a - \varepsilon_0 = 4,3$ электронвольта в хорошем согласии с результатами измерения электронной эмиссии. Рупп исследовал ряд элементов в отношении их показателя преломления и нашел, что между теорией и экспериментом получается хорошее согласие, если принять два свободных электрона на атом у элементов Cu, Ag, Au, Fe, Mo и Zr, 3 у Al, 3 или 4 у Pb, тогда как у K число свободных электронов на атом должно быть меньше 2.

Те же постоянные, с которыми мы познакомились в теории испускания электронов раскаленными металлами, определяют и закон холодной эмиссии, т. е. выхода электронов из металлов в сильных полях ($10^6 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$), а также фотоэлектрический эффект, наступающий при частоте $h\nu = \varepsilon_a - \varepsilon_0$, при которой энергия светового кванта как раз достаточна для того, чтобы поднять электрон от границы ε_0 распределения Ферми до высоты потенциального барьера.

41. Парамагнетизм электронного газа (Паули).

Паули указал еще на одно обстоятельство, подтверждающее правильность наших представлений об электронах в металле. Согласно атомной теории, щелочные металлы обладают в основном состоянии (s -терм) магнитным моментом, обусловленным спином и по величине равным магнетону Бора. Следовало бы, поэтому, ожидать, что состоящий из таких атомов металл будет обладать весьма сильно выраженным пара-

магнетизмом. В действительности же, как известно из опыта, такие металлы или вовсе не парамагнитны или парамагнитны в очень слабой степени. Паули это объясняет следующим образом: валентные электроны в металле мы можем рассматривать как свободные; что же касается ионов, то они не магнитны, так как оставшиеся электроны образуют законченный слой и потому имеют такую же конфигурацию, как и в благородных газах. Из свободных электронов в каждой клетке сидят (при $T = 0$) два электрона, обладающие противоположными направлениями спина, так что их магнитные моменты компенсируют друг друга. Следовательно, во внешнем поле H при абсолютном нуле одна половина электронов имеет спин параллельный направлению поля, а другая — антипараллельный. По мере повышения температуры, как мы показали в п. 39, сначала „размываются“ самые верхние слои распределения Ферми и единичные электроны вырываются из заполненных двумя электронами клеток, так что появляются клетки с одним только электроном. В этих клетках спины, естественно, установятся в направлении поля, как энергетически более благоприятном, так что в результате электронный газ получит некоторый результирующий магнитный момент. Но так как этом намагничивании принимает участие, как и в случае теплоемкости, лишь небольшая часть электронов, то получается слабый парамагнетизм, не зависящий от температуры. Кроме этого эффекта, указанного Паули, электроны в магнитном поле должны по квантовой теории обладать некоторым диамагнетизмом (Ландау), который на одну треть компенсирует парамагнетизм.

Чтобы сопоставить утверждения теории с результатами эксперимента, мы приведем следующую сводку восприимчивости щелочных металлов:

Таблица 4.
Восприимчивость щелочных металлов.

	Na	K	Rb	Cs
Теория (Паули)	$0,56 \cdot 10^{-6}$	$0,52 \cdot 10^{-6}$	$0,49 \cdot 10^{-6}$	$0,45 \cdot 10^{-6}$
Эксперимент (Мак Лена)	$0,61 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-6}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-6}$
Эксперимент (Дэйв) . .	$0,65 \cdot 10^{-6}$	$0,54 \cdot 10^{-6}$		

Как видим, совпадение достаточно хорошее.

42. Электропроводность и теплопроводность. Термоэлектричество.

Чтобы объяснить конечную электропроводность, нужно приписать электронам металла определенную „длину свободного пробега“. Если бы при решении проблемы электропроводности мы придерживались представления о вполне свободных электронах, что представляет собой только первое приближение, как мы уже выше указывали, то мы получили бы бесконечно высокую проводимость. Поэтому для объяснения конечного сопротивления приходится принять во внимание, что электроны на своем пути через металл время от времени сталкиваются с ионами решетки и при этом отклоняются от своего пути или испытывают торможение. Среднее

расстояние, проходимое электроном между двумя столкновениями с ионами решетки, называется, по аналогии с кинетической теорией газов, средней длиной свободного пробега.

Зоммерфельд показал, что электропроводность и теплопроводность можно вычислить без каких-либо специальных предположений относительно средней длины свободного пробега. При этом также получается закон Видеманна-Франца. Далее, этим же путем можно объяснить Джоулево тепло, термоэлектрические эффекты Пельтье, Томсона и т. д.

Уточнения, внесенные в теорию, главным образом Гаустоном, Блохом, Нордгеймом и Бриллюэном, направлены в тому, чтобы вывести из волновой механики длину свободного пробега электронов, не поддающуюся определению с точки зрения классической теории. При этом приходится рассматривать рассеяние электронных волн, распространяющихся в металле, от ионов, находящихся в узловых точках решетки. Вычисление дает довольно удовлетворительные результаты, как, например, зависимость электрического сопротивления от температуры. В частности следует упомянуть о вычислении проводимости сплавов, произведенном Нордгеймом. Экспериментально было установлено, что сопротивление сплава не всегда является монотонной функцией концентрации, а может при определенных условиях иметь минимум; с точки зрения волновой механики это объясняется тем, что здесь существенную роль играет интерференция электронных волн.

В заключение следует все же упомянуть о том, что теория до сих пор совершенно не справляется с объяснением сверхпроводимости, т. е. того факта, что некоторые металлы при очень низких температурах, не превышающих немногих градусов выше абсолютного нуля, внезапным скачком теряют свое сопротивление (Каммерлинг-Оннес). Если, например, в проволочном кольце из сверхпроводящего материала индуцировать электрический ток при достаточно низкой температуре, то при отсутствии внешних возмущений, этот ток будет течь по кольцу целыми днями с неослабевающей силой. Перед этим явлением теория до сих пор еще совершенно беспомощна.

VII. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

43. Молекулярные свойства и их связь с распределением заряда в электронном облаке.

В этой (последней) лекции мы займемся вопросом о строении молекул. Сначала мы попытаемся выяснить, какими свойствами наиболее целесообразно характеризовать молекулы с физической точки зрения и как определить эти свойства экспериментально. Только после этого мы займемся вопросом о том, как может быть понято и объяснено физически образование химической связи.

Молекула состоит из нескольких тяжелых ядер тех атомов или ионов, которые образуют молекулу, и вращающихся вокруг этих ядер электронов. Здесь можно так же, как и в случае атомов, говорить об электронном облаке вокруг ядер. Ввиду значительного различия между массами электронов и ядер, электроны, конечно, движутся гораздо быстрее, чем ядра. Это обстоятельство значительно облегчает исследование вопроса. Так, например, если задаться вопросом о движении электронов, то в первом приближении можно считать ядра покоящимися, так как в течение одного оборота электронов ядра сдвинутся очень мало. Если же нас интересует движение молекулы как целого (вращение) или движение отдельных атомов в молекуле относительно друг друга (колебания), то эти движения могут быть вычислены с довольно хорошим приближением, если заметить все свойства, зависящие от движения электронов, средними величинами; ведь за то время, как ядра переместятся из своего исходного положения на заметное расстояние, электроны успеют совершить большое число оборотов.

Перейдем к специальным свойствам молекул. Прежде всего нужно выяснить вопрос о распределении заряда в молекуле. Мы говорили уже, что молекула состоит из некоторого числа атомных ядер, носителей положительного заряда, и отрицательно заряженного электронного облака, находящегося в равновесии с атомными ядрами. Что касается общего заряда молекулы, то здесь, как и в случае атомов, нужно различать нейтральные молекулы и положительные или отрицательные ионы. Само распределение заряда полностью характеризуется двумя фактами: расстояниями между ядрами и плотностью ρ заряда электронов. Последнюю можно считать либо мгновенной плотностью, усредненной по движению электронов, как это делает классическая теория, либо с точки зрения волновой механики, плотностью заряда, определяемой, как и в случае атомов, волнами вероятности. С одной стороны, связанные с ней электрические взаимодействия определяют равновесные расстояния

между ядрами; с другой стороны, границы электронного облака дают объем v молекулы. Волновая механика показывает, что у нейтральной молекулы так же, как и у нейтрального атома, плотность зарядов падает экспоненциально, начиная с некоторого определенного расстояния, так что величина электронного облака может быть указана довольно точно.

Можно задаться вопросом об электрических центрах тяжести положительных и отрицательных зарядов, в отдельности взятых, т. е. об электрическом центре тяжести ядер и о центре тяжести электронного облака в отдельности. Может случиться, что эти центры тяжести совпадают; у отдельных атомов это имеет место всегда, так как у них центр тяжести положительного заряда находится в ядре, а центр тяжести электронного облака в виду центральной симметрии этого распределения заряда всегда совпадает с ядром. Однако в общем случае оба центра тяжести не совпадают; тогда молекула имеет такое же внешнее поле, как электрический диполь. При этом говорят о постоянном электрическом дипольном моменте и обозначают его вектором

$$\mathbf{p}_0 = \sum e \bar{\mathbf{r}},$$

где векторы $\mathbf{r}$ обозначают радиусы-векторы ядер и электронов; суммировать необходимо по всем ядрам и электронам; черточка означает усреднение по движению электронов. Если $\mathbf{p}_0 = 0$, то электрическое поведение молекулы в следующем приближении определяется квадрупольным моментом, составляющие которого

$$\Theta_{xx} = \sum ex^2, \dots, \quad \Theta_{xy} = \sum exy.$$

Эта величина аналогична механическому моменту инерции. Мы говорим поэтому об электрическом моменте инерции. Он представляет собой тензор и как таковой может быть представлен эллипсоидом (эллипсоидом инерции).

Если внести молекулу в электрическое поле, то она деформируется, причем положительные ядра перемещаются в направлении силовых линий, а отрицательные электроны — в противоположном направлении. Это приводит к образованию дипольного момента даже и в том случае, если постоянный дипольный момент отсутствует; он растет в первом приближении линейно при увеличении силы поля и может быть выражен формулой

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}.$$

Здесь α обозначает способность молекулы деформироваться или ее поляризуемость и, как легко убедиться, имеет размерность объема. В случае сферически-симметричных молекул α есть, разумеется, скаляр, т. е. некоторая постоянная, не зависящая от направления. Однако в общем случае она зависит от направления, ее можно считать тензором и изображать соответствующим эллипсоидом — эллипсоидом поляризуемости. Рассмотрим еще случай, когда молекулы могут свободно вращаться (газы). Тогда эллипсоиды поляризации, соответствующие отдельным молекулам, могут принимать всевозможные положения в пространстве. Поэтому, если приложить внешнее поле, то получается некоторая средняя поляризация газа, которая определяется формулой $\bar{\mathbf{p}} = \bar{\alpha} \mathbf{E}$; в этом случае существенно только среднее значение α по всем направлениям.

Итак, мы познакомились со следующими величинами, определяющими молекулы: с общим зарядом e , расстояниями между ядрами, объемом молекулы, а также с дипольным и квадрупольным моментами и поляризуемостью. Но все эти величины (за исключением заряда e) в большей или в меньшей степени зависят еще от состояния возбуждения молекулы. У молекул так же, как и у атомов, существуют различные электронные состояния, характеризующиеся квантовыми числами, совокупность которых мы в дальнейшем будем обозначать одной буквой n . Кроме того некоторое влияние оказывает движение ядер, заключающееся, с одной стороны, во вращении всей молекулы, определяемом вращательным квантовым числом j , а с другой стороны, в колебательном движении ядер относительно друг друга, которое описывается колебательным квантовым числом s . В дальнейшем мы подробнее остановимся на этих различных состояниях движения.

44. Измерение молекулярных постоянных.

Перейдем теперь к вопросу о том, как можно экспериментально определять молекулярные постоянные, перечисленные в п. 43. Прежде всего — молекулярный объем, который в случае нейтральных молекул определяется по известным уже методам кинетической теории газов (внутреннее трение, длина свободного пробега, диффузия и непосредственное измерение при помощи молекулярных пучков). Приведем здесь несколько полученных этим путем диаметров молекул ¹ в Å:

Таблица Б
Диаметры некоторых молекул в Å

He	1,9	H ₂	2,3	H ₂ O	2,6
Ne	2,3	O ₂	2,9	CO	3,2
Ar	2,8	N ₂	3,1	CO ₂	3,2
Kr	3,2	Cl ₂	3,6	C ₂ H ₄	4,1
X	3,5			C ₄ H ₁₀ O	4,8

Определение объема ионов производится, ввиду наличия у них заряда, другими методами. Для этого применялись главным образом 2 метода (Вазастьерна, Гольдшмидт, Паулинг). Один из них состоит в измерении постоянных ионных решеток, например решетки каменной соли. Если предположить, что молекулы расположены в кристаллической решетке компактно, то постоянные решеток дают непосредственно суммы радиусов обоих ионов; например, в случае каменной соли $r_{Na^+} + r_{Cl^-}$; в ионных решетках ионы расположены так, что положительный ион всегда окружен только отрицательными ионами и наоборот, вследствие чего постоянная решеток действительно всегда равна сумме радиусов обоих ионов. Этим путем мы всегда получаем только суммы радиусов обоих ионов, но не радиус каждого из них в отдельности. Если бы мы знали один радиус, можно было бы вычислить все остальные. Для этого измеряют постоянную такой решетки, в которой один из ионов, как можно ожидать, очень мал, например Li^+ , который имеет в слое K только два электрона и потому несомненно значительно

¹ Понятие молекулы охватывает в кинетической теории газов и „одноатомные молекулы“ ср. понятие мошь (стр. 6).

меньше, чем, например, ион хлора у которого уже заполнены слои K и L и часть (8 электронов) слоя M . Постоянная решетки Li^+Cl^- будет поэтому приблизительно равна радиусу Cl^- -иона.

Второй метод определения радиусов ионов заключается в измерении подвижности ионов в электролитах. Очевидно, что маленькие ионы будут двигаться в жидкости легче, чем большие. Но здесь мы встречаемся с той трудностью, что вокруг ионов скопляются молекулы воды (гидратация), вследствие чего радиусы ионов кажутся значительно большими, чем они есть на самом деле. Приведем и здесь таблицу диаметров атомных ионов и для сравнения с ними диаметры благородных газов; атомы со сходными конфигурациями электронов указаны рядом.

Таблица 6
Диаметры некоторых атомных ионов в Å

	O^{--} 2,6	Si^{--} 3,5	Se^{--} 3,8
H^{--} 2,5	Fe^{--} 2,7	Cl^{--} 3,6	Ba^{--} 3,9
He 1,9	Ne 2,3	Ar 2,8	Kr 3,2
Li^+ 1,6	Na^+ 2,0	K^+ 2,7	Rb^+ 3,0
Be^{++} 0,7	Mg^{++} 1,6	Ca^{++} 2,1	Sr^{++} 2,5
B^{+++} —	Al^{+++} 1,2	Sc^{+++} 1,7	Y^{+++} 2,1
C^{++++} 0,4	Si^{++++} 0,8	Ti^{++++} 1,3	Zr^{++++} 1,7
N^{+++++} 0,3	P^{+++++} 0,7		

Мы видим, что отрицательные ионы, обладающие конфигурацией благородного газа, при меньшем заряде ядра, чем этот последний, имеют больший размер, так как электроны в них связаны слабее, вследствие чего радиусы их орбит больше. То же самое *mutatis mutandis* можно сказать и о положительных ионах.

Перейдем теперь ко второму вопросу о средней поляризуемости α . Ограничимся сначала рассмотрением молекул, не имеющих постоянного дипольного момента. По определению поляризуемость численно равна среднему дипольному моменту молекулы, индуцированному электрическим полем, напряженность которого равна единице (по крайней мере, в случае свободно вращающихся молекул); следовательно, поляризация P единицы объема, в которой содержится, допустим, N молекул, во внешнем поле E определяется выражением $P = \alpha NE$. Но по законам электродинамики поляризация P связана с Максвелловским вектором смещения D соотношением $D = E + 4\pi P$. С другой стороны, по определению $D = \epsilon E$, где ϵ есть диэлектрическая постоянная. Отсюда получаем для газов, у которых можно пренебречь взаимодействием молекул, следующее соотношение между диэлектрической постоянной и средней поляризуемостью:

$$\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha.$$

У жидкостей, у которых индуцированные моменты молекул взаимодействуют друг с другом, получается несколько более сложное соотношение.

Диэлектрическую постоянную легко измерить известными методами; например, определяя показатель преломления n вещества для длинных (инфракрасных) волн; по теории Максвелла, показатель преломления в этом предельном случае связан с ϵ соотношением $n = \sqrt{\epsilon}$. Все эти рассуждения относятся, как уже было отмечено выше, только к веществам не имеющим постоянного дипольного момента. Приведем здесь краткую таблицу средних поляризуемостей благородных газов и атомных ионов, причем сходные атомы указаны вместе.

Таблица 7.

Средние поляризуемости благородных газов и атомных ионов.
(Числа обозначают $\alpha \cdot 10^{24}$ см).

	$F^- \dots 0,99$	$Cl^- \dots 3,05$	$Br^- \dots 4,17$	$I^- \dots 6,28$
He 0,202	Ne 0,392	Ar 1,629	Kr 2,46	X 4,00
$Li^+ \dots 0,075$	$Na^+ \dots 0,21$	$K^+ \dots 0,87$	$Rb^+ \dots 1,81$	$Cs^+ \dots 2,79$
	$Mg^{++} \dots 0,12$		$Sr^{++} \dots 1,42$	
	$Al^{+++} \dots 0,065$			
	$Si^{++++} \dots 0,043$			

Не трудно заметить, что поляризуемости изменяются в том же направлении, что и диаметры молекул, указанные в таблице 6. Этого и следовало ожидать, так как большему диаметру соответствует меньшая связь внешних электронов, а следовательно, большая поляризуемость. Заметим еще, что α имеет размерность объема и всегда имеет тот же порядок величины, что и молекулярный объем.

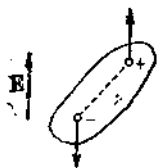


Рис. 82. Момент вращения, испытываемый во внешнем электрическом поле молекулой с постоянным дипольным моментом.

Перейдем теперь к молекулам с постоянным дипольным моментом p_0 . Здесь к рассмотренному нами эффекту поляризации присоединяется действие электрического поля на этот постоянный момент. При отсутствии внешнего поля моменты отдельных молекул будут иметь всевозможные направления, так что газ в целом окажется неполяризованным. Если мы включим внешнее поле, оно будет стремиться повернуть отдельные диполи так, чтобы они совпали с ним по направлению (рис. 82). Этому будет противодействовать тепловое движение, стремящееся, как мы говорили уже не раз, сгладить все неоднородности, а в данном случае стремящееся равномерно распределить диполи по всем направлениям. Мы имеем здесь точно такие же условия, как в случае парамагнетизма, где речь идет об ориентации магнитов в направлении магнитного поля. Мы вывели (приложение XX) для среднего момента единицы объема в случае не слишком сильных полей формулу, которой мы можем непосредственно воспользоваться и здесь; согласно этой формуле поляризация единицы объема вследствие наличия постоянных диполей равна

$$P = \frac{Np_0^2}{3kT} E.$$

Она прибавляется к поляризации, обусловленной поляризуемостью молекул и приводит к диэлектрической постоянной

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \left(\alpha + \frac{p_0^2}{3kT} \right) = \epsilon_0 + \frac{4\pi N p_0^2}{3kT},$$

где ϵ_0 означает диэлектрическую постоянную в случае исчезающе малого постоянного дипольного момента. Таким образом диэлектрическая постоянная обуславливается двумя эффектами — чисто электростатическим и потому независимым от температуры, и динамическим (ориентация диполей), зависящим от температуры (закон Дебая, аналогичный закону Кюри для парамагнетизма). Поэтому, если точно определить зависимость ϵ от температуры, можно разделить оба эффекта и из ряда измерений диэлектрической постоянной определить поляризуемость и величину постоянного дипольного момента. При этом, однако, необходимо измерять ϵ электростатически. Ибо если бы мы определяли, как и раньше, показатель преломления (для света с большой длиной волны), мы всегда получали бы только первый эффект, т. е. тот, который зависит от поляризуемости. Причина этого заключается в том, что ориентация диполей в определенном направлении не может следовать за быстрыми колебаниями электрического вектора световой волны, ибо для такой ориентации необходим поворот всей молекулы и, следовательно, перемещение ядер, а такое перемещение в виду значительной массы ядер происходит слишком медленно, чтобы на нем могло сказаться влияние быстро переменного электрического поля световой волны. Следовательно, (в предельном случае длинных волн)

$$n \rightarrow \sqrt{\epsilon_0} = \sqrt{1 + 4\pi N \alpha},$$

так что измерение показателя преломления дает всегда только эффект поляризации. Отсюда получается особенно простой метод определения p_0 : показатель преломления n измеряют оптически и отсюда получают ϵ_0 , а затем определяют ϵ посредством статического измерения при определенной температуре (Дебай):

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{4\pi N p_0^2}{3kT}.$$

Заметим еще, что ограничение длинными волнами при определении показателя преломления необходимо для того, чтобы не попасть в область «аномальной дисперсии», которая грубо характеризуется тем, что частота света того же порядка, что и классическая частота движения электронов. Однако в области длинных волн колебания света происходят медленнее, чем движение электронов, вследствие чего при воздействии света на электроны имеет значение только среднее распределение заряда электронов и, соответственно, их поляризуемость.

В таблице 8 (стр. 168) приведена небольшая выборка из чрезвычайно большого числа измеренных моментов.

В связи с этой таблицей сделаем несколько замечаний. Симметрично построенные молекулы CO_2 , CH_4 , CCl_4 , и другие, как общее правило, не имеют дипольного момента. Так как молекула воды имеет дипольный момент, то она не может быть симметричной. В настоящее время принимают, что она имеет форму равнобедренного треугольника (см. п. 47). CO , как молекула асимметричная, естественно имеет дипольный момент. Предста-

влияет интерес ряд хлористых соединений от метана до четыреххлористого углерода, структурные формулы которых приведены на рис. 83. Мы видим, что высоко симметричные молекулы CH_4 и CCl_4 не имеют дипольного момента, у остальных имеются моменты, которые можно грубо рассматривать как результат „геометрического сложения“ элементарных диполей.

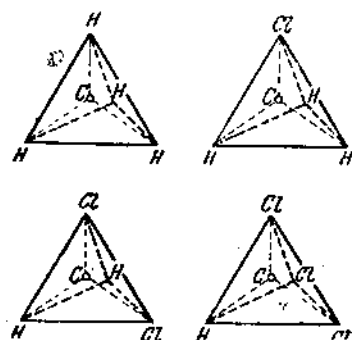


Рис. 83. Структурные формулы CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Метан симметричен и потому не имеет дипольного момента; другие три соединения асимметричны и потому более или менее электрически полярны.

Таблица 8
Дипольные моменты некоторых молекул

(в 10^{18} эл.-ст. ед.)

Оксид углерода CO	0,12
Углекислота CO_2	0,0
Вода H_2O	1,8
Метан CH_4	0,0
Хлористый метил CH_3Cl	1,9
Хлористый метилен CH_2Cl_2	1,6
Хлороформ CHCl_3	1,0
Четыреххлористый углерод CCl_4	0,0

Мы упоминали уже выше, что в случае недипольного газа ($p_0 = 0$) электрическое поле, обусловленное молекулой, а следовательно, и взаимодействие между молекулами определяются квадратурными моментами (электрическим моментом инерции).¹ Этот момент определяет в таком случае силы сцепления, а следовательно,

и постоянные уравнения состояния (например, уравнения Ван-дер-Ваальса, см. п. 8); силы сцепления могут быть определены или из этих постоянных или из теплот испарения и т. п. Мы не будем здесь останавливаться на этом подробнее, так как в п. 48 мы еще вернемся к этому вопросу.

Необходимо прибавить еще одно замечание относительно поляризуемости. Мы выше оперировали только со средней величиной α по всем направлениям, что несомненно допустимо в первом приближении в случае газа, молекулы которого свободно вращаются. Однако соответствующими опытами можно установить также анизотропию поляризуемости и тем самым создать представление об анизотропии электронного облака. Мы говорили уже выше, что поляризуемость есть тензор и может быть представлена так называемым эллипсоидом поляризации (рис. 84). Это следует понимать так: три главные оси эллипсоида α_1 , α_2 , α_3 лежат в направлениях наибольшей и наименьшей поляризуемости и в направлении, перпендикулярном к ним; если в указанных направлениях действуют электрические поля с напряженностью равной единице, то длины осей дают появляющиеся в этих случаях электрические дипольные моменты. Если же электрическое поле (такой же силы) направлено под углом к этим трем осям, то для определения поляризации молекулы нужно разложить поле на составляющие по этим трем направлениям и

¹ Квантовая механика приводит к выводу, что в этом случае большее значение имеют не квадратурные взаимодействия, а особые силы, о которых см. п. 48.

Прим. ред.

отдельно определять поляризующие действия каждой составляющей. Отсюда геометрическим сложением можно получить результирующий момент. Ясно, что в общем случае направление поля не совпадает с направлением индуцированного дипольного момента.

Это оказывает большое влияние на поляризацию рассеянного света. Рассмотрим сначала случай изотропной молекулы или атома (атомы в этом смысле всегда изотропны) (рис. 85). Если на эту молекулу падает световая волна, то электрический вектор E световой волны возбуждает в молекуле электрический момент, параллельный возбуждающей силе поля и колеблющийся в фазе с ней. Она испускает, поэтому, рассеянную волну той же частоты, что и первичный свет. Если наблюдать этот рассеянный свет в направлении, перпендикулярном к падающему лучу, то оказывается, что он полностью поляризован. Это не трудно понять, так как его электрический вектор, определяемый вектором p , колеблется всегда параллельно вектору E первичного луча. Иначе обстоит дело

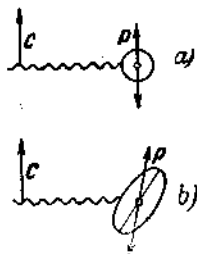


Рис. 85. Пронхождение деполяризации вследствие анизотропии поляризуемости. а) В случае изотропной молекулы индуцированный дипольный момент колеблется в направлении электрического вектора световой волны. б) В случае анизотропной молекулы он колеблется под углом к направлению E , что и вызывает деполяризацию рассеянного света.

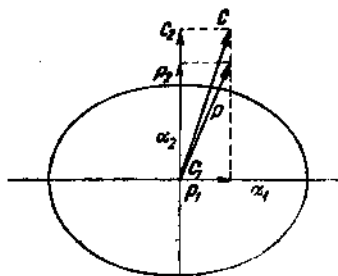


Рис. 84. Схема взаимного расположения поля и дипольного момента в случае анизотропной молекулы.

в случае анизотропной молекулы. Здесь мы только что убедились, что индуцированный дипольный момент имеет в общем случае другое направление, чем возбуждающий его электрический вектор. Если и здесь наблюдать рассеянный свет в направлении, перпендикулярном к падающему лучу, то оказывается, что этот свет уже поляризован не полностью, а только частично; в рассеянном свете имеется составляющая электрического вектора, перпендикулярная к световому вектору E падающего света. Если наблюдать рассеянный свет, то, в отличие от прежнего случая, невозможно найти такое место николя, при котором поле зрения оказалось бы совершенно затемненным. Здесь говорят о деполяризации рассеянного света (Бори, Кабаннес, Ганс). Если измерить степень деполяризации, то из полученных данных можно сделать вывод относительно анизотропии поляризуемости. Так, например, в случае молекул с осевой симметрией (когда две из трех осей эллипсоида поляризации равны: $\alpha_1 = \alpha_2$), как показал точный анализ, мы получаем величину $\alpha_3 - \alpha_1$. Так как средняя поляризуемость может быть определена другими методами, то этим путем можно получить полные данные о длинах осей эллипсоида поляризации.

Тот же результат дает и эффект Керра. В статическом поле E на анизотропную молекулу даже при отсутствии постоянного дипольного момента ($p_0 = 0$) действует момент вращения, так как направление индуцированного дипольного момента совпадает с направлением поля. Этому моменту вращения противодей-

ствуется и здесь тепловое движение, стремящееся равномерно распределить молекулы по всем направлениям, в результате чего получается зависящая от температуры частичная ориентация молекул в направлении поля Е. Можно показать, что такое вещество ведет себя в отношении проходящего света совершенно так же, как двоякопреломляющий одноосный кристалл. Если измерить это двойное лучепреломление, мы опять находим для аксиально симметричных молекул величину $\alpha_2 - \alpha_1$ (Ганс, Кабанес, Раман, Стюарт). Заметим еще, что этот эффект имеет широкое применение в современной технике. Он лежит в основе часто употребляемого в технике телевидения светового реле Карольюса.

Перейдем теперь к определению расстояний между ядрами. Возьмем, например, двухатомную молекулу. Мы можем себе представлять, что масса распределена в ней как в почти совершенно жесткой гантели, так как электроны, обладая исчезающе малой массой, не оказывают существенного влияния на ее распределение. Эта гантель может вращаться вокруг неподвижной в пространстве ося и, следовательно, обладает вращательным импульсом, который должен быть квантован по Бору. Если j есть квантовое число, определяющее этот вращательный импульс, то энергия вращающейся гантели будет равна по Бору (см. п. 21)

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 A} j^2 \quad (j = 0, 1, 2),$$

а по квантовой механике (см., например, приложение XVI)

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 A} j(j+1).$$

Мы называли эти энергетические уровни уровнями Деландра (в отличие от уровней Бальмера). A есть момент инерции гантели относительно центра тяжести; он легко может быть вычислен из расстояния между ядрами и масс обоих атомов. Если r_1 и r_2 есть расстояния обоих атомов с массами m_1 и m_2 от общего центра тяжести, то момент инерции по определению равен

$$A = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2.$$

С другой стороны,

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \text{и} \quad r_1 + r_2 = r,$$

где r есть искомое расстояние между ядрами.

Если далее m означает приведенную массу

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

или

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

то момент инерции равен

$$A = m r^2.$$

Таким образом, чтобы получить расстояние между ядрами, необходимо знать положение уровней Деландра; эти же последние могут быть определены по вращательным полосатым спектрам. Мы указывали уже в п. 21, что испускаемый ротатором спектр состоит из ряда

равностоящих линий. В самом деле, так как в случае вращательного движения с одним периодом существует, как мы уже неоднократно указывали, правило отбора $\Delta j = \pm 1$, то испускаемая частота представляет собой разность двух соседних энергетических уровней:

$$\nu = \frac{E_j - E_{j-1}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 A} \{j(j+1) - (j-1)j\} = \frac{h}{4\pi^2 A} j.$$

Следовательно, зная расстояние между линиями $\frac{h}{4\pi^2 A}$, мы можем определить A , а значит и r . При этом, однако, предполагается, что начальное и конечное состояние электронов тождественны, так как изменение электронного состояния обуславливает и изменение расстояния между ядрами. Кроме того мы не приняли во внимание возможность колебаний ядер. Однако чисто вращательные переходы на практике не очень удобны для определения расстояний между ядрами, так как они лежат в самой крайней инфракрасной области. Не трудно грубо определить их положение: массы атомов имеют порядок 10^{-22} — 10^{-23} г, расстояния между ядрами, примерно, 10^{-8} см, следовательно моменты инерции примерно равны 10^{-37} — 10^{-39} г/см². Для частот отсюда получаются значения 10^9 до 10^{11} сек⁻¹, т. е. длины волн порядка нескольких долей сантиметра.

Приведем таблицу моментов инерции и расстояний между ядрами, определенных из инфракрасных полос.

Таблица 9

Расстояния между ядрами и моменты инерции галогеноводородных соединений.

	$r \cdot 10^8$ см	$A \cdot 10^{40}$ г см
HF	0,93	1,35
HCl	1,28	2,66
HBr	1,42	3,31
HI	1,62	4,31

В случае многоатомных молекул нужно отдельно определять моменты инерции относительно различных осей.

Экспериментальное изучение молекул значительно облегчается, если принимаются в расчет и колебания ядер. Мы вначале говорили о равновесии в поле, обусловленном средним распределением заряда электронов. В действительности же ядра должны совершать колебания около положения равновесия, которое, конечно, должно быть устойчивым, причем вместе с ними пульсирует все электронное облако. В качестве потенциальной энергии $V(r)$ движения ядер мы должны при этом рассматривать всю энергию молекулы за вычетом кинетической энергии ядер, т. е. Кулоновскую энергию (положительно заряженных) ядер и среднюю энергию электронов или, точнее, среднюю энергию электронов, вычисленную в предположении, что ядра неподвижны. Вращения молекулы как целого мы пока не принимаем во внимание. Положение рав-

новесия ядер определяется минимумом $V(r)$ и, следовательно, равновесное расстояние между ядрами r_0 получается из равенства $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_0} = 0$. Существование такого минимума необходимо, так как иначе вообще не может образоваться молекула с конечным расстоянием между ядрами. На рис. 86 схематически изображена такая потенциальная кривая. Начиная от минимума r_0 , потенциал очень сильно возрастает при уменьшении расстояния r , превышая здесь Кулоновское отталкивание ядер. С увеличением расстояния между ядрами потенциальная кривая становится все более пологой, асимптотически приближаясь к определенному пределу, который на рисунке произвольно был принят равным нулю. Этот предел соответствует случаю очень далеко отстоящих друг от друга ядер, при котором, следовательно, молекула практически полностью распадается на свои составные части. В этом положении потенциальная энергия движения ядер $V(r)$ определяется исключительно постоянными энергиями электронов обоих отделенных друг от друга атомов и потому может быть приравнена нулю; ядра (а с ними оба атома) движутся при этом как свободные частицы.

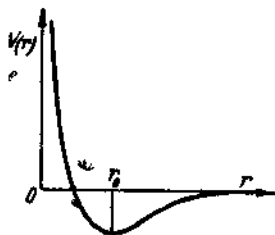


Рис. 86. Потенциальная кривая в зависимости от расстояния между обоими объединенными в молекулу атомами. Положение равновесия находится на расстоянии r_0 .

В области минимума потенциальной кривой $V(r)$ ядра могут колебаться, как квантовые осцилляторы. Вблизи положения равновесия r_0 потенциальная кривая имеет приблизительно вид параболы; это не трудно видеть, разлагая $V(r)$ в ряд Тейлора вблизи точки r_0 :

$$V(r) = V(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_0} + \dots$$

Поэтому при не слишком больших амплитудах ядра колеблются как гармонические вибраторы, так как в этом случае восстанавливающая сила пропорциональна расстоянию. Вследствие этого здесь можно пользоваться формулами для гармонического вибратора, которые по классической теории (Бора) приводят к уровням энергии

$$E_s = h\nu_0 s \quad (s = 0; 1, 2, \dots)$$

а по волновой механике — к формуле

$$E_s = h\nu_0 \left(s + \frac{1}{2} \right).$$

Первая формула была выведена в п. 22, а вторая получается решением волнового уравнения для гармонического вибратора (см. п. 24 и приложение XIII). Собственная частота ν_0 определяется восстанавливающей силой; она равна, как нетрудно убедиться,

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_0}}.$$

По правилам дифференциальной геометрии $\left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_0}$ пропорционально кривизне потенциальной кривой в точке $r = r_0$, так что полученный результат может быть выражен и таким образом: чем больше кривизна

потенциальной кривой, определяющей движение ядер, вблизи положения равновесия, тем больше собственная частота и тем выше лежат соответствующие энергетические уровни.

Приведенные выше формулы, как уже сказано, относятся только к малым амплитудам колебания или, что сводится к тому же, к низким квантовым числам. В случае более высоких возбужденных состояний дает себя знать отклонение потенциальной кривой от формы параболы; в этом случае мы уже не можем рассматривать движение как колебание гармонического вибратора; в формулы, которые мы вывели выше, должны быть введены некоторые поправочные члены, изменяющие положение уровней. С увеличением квантового числа термы все более сближаются, сгущаясь к некоторой границе (рис. 87). Последняя соответствует диссоциации молекулы; она требует определенного количества энергии, равного глубине потенциальной кривой по сравнению с асимптотическим пределом $V(\infty)$, т. е. энергия диссоциации равна $V(\infty) - V(r_0)$. При возбуждении молекулы на этот или еще больший энергетический уровень она распадается на атомы или ионы, которые удаляются друг от друга с определенной скоростью, зависящей от баланса энергии. В спектре это проявляется в том, что появляется полоса с некоторой границей, к которой примыкает непрерывный спектр (Франк). Из положения этой границы можно определить энергию диссоциации и притом гораздо точнее, чем это делает химия своими тепловыми измерениями. По этому принципу в настоящее время вычислены энергии диссоциации для очень многих молекул, как, например:

H_2 —101; N_2 —210; O_2 —117,3 ккал/моль.

Чтобы дать представление о порядке величины частот колебаний, приведем здесь некоторые основные частоты колебаний $\nu_{\text{осц}}$ (Черни):

HF —4003 cm^{-1} ,

HCl —2907 cm^{-1} ,

HBr —2575 cm^{-1} .

Для сравнения приведем соответствующие основные частоты вращений $\nu_{\text{вращ.}}$:

HF —41,1 cm^{-1} ,

HCl —20,8 cm^{-1} ,

HBr —16,7 cm^{-1} .

Мы видим, что колебательные кванты значительно больше вращательных.

До сих пор при рассмотрении колебаний мы совершенно не принимали во внимание вращения молекулы. Однако при поглощении могут



Рис. 87. Схема термов колебательной полосы. Отдельные уровни энергии сходятся к границе, соответствующей диссоциации молекулы; за этой границей лежит сплошной спектр: это означает, что отдельные части молекулы после диссоциации расходятся с определенной кинетической энергией.

быть возбуждены и вращение и колебание; в этом случае энергия примерно равна

$$E_{s,j} = E_s + E_j = h\nu_0 \left(s + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\pi^2 A_s} j(j+1);$$

к колебательным уровням в первом приближении аддитивно прибавляются кванты вращательного движения. Частоты, получающиеся при вычитании таких термов (здесь имеют место правила отбора $\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta s = \pm 1, \pm 2, \dots$), например для основного колебания

$$\nu = \frac{E_{j,s} - E_{s-1,j-1}}{h} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{j(j+1)}{A_s} - \frac{j(j-1)}{A_{s-1}} \right),$$

образуют вращательно-колебательные полосы, которые лежат в коротковолновой части инфра-красной области спектра, как видно из величины собственной частоты ν_0 . Таким образом прибавление колебательных квант $h\nu_0$ приводит к смещению всего спектра в направлении более коротких волн, т. е. в область, более доступную нашей измерительной технике. Однако последовательность вращательных уровней здесь сложнее, чем в случае чистых вращений, так как момент инерции, определяющий расстояние между линиями, зависит от величины расстояния между ядрами и может быть различным в начальном и конечном состояниях.

Указанные выше уровни энергии $E_{s,j}$ не дают еще полной схемы термов, так как мы выше приняли, что электронное состояние молекулы не изменяется при вращательно-колебательных переходах. Но при поглощении или испускании света может измениться и электронное состояние. В молекуле так же, как и в атоме, существуют возбужденные состояния, различающиеся между собой квантовыми числами $n = 1, 2, \dots$. Каждому такому состоянию соответствует особая средняя потенциальная энергия движения ядер $V_n(r)$, следовательно отдельным ступеням возбуждения электронов соответствуют различные потенциальные кривые ядер. При этом горизонтальные асимптоты

($r \rightarrow \infty$) дают разности энергий конечных продуктов диссоциации. Если, например, диссоциирует молекула водорода H_2 , то она распадается в зависимости от электронного состояния молекулы или на два атома H в основном состоянии или на один невозбужденный и один возбужденный атом H или на два возбужденных атома; этим различным энергиям продуктов распада соответствуют различные горизонтальные асимптоты потенциальных кривых ядерных колебаний.

На рис. 88 приведены две потенциальные кривые, из которых одна E_1 имеет минимум и потому допускает устойчивую химическую связь, а другая E_2 монотонно спадает; она, конечно, не дает никакой химической связи, так как наименьшая энергия соответствует бесконечному удалению

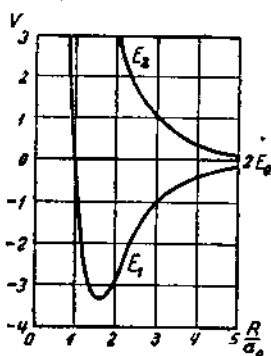


Рис. 88. Потенциальные кривые при гомеополарной связи (H_2). Мы имеем кривую с потенциальным минимумом (притяжение) и кривую, соответствующую чистому отталкиванию (по Гейтлеру и Лондону, см. п. 47).

атомов; следовательно, на этой кривой атомы отталкиваются. Эта двойная возможность имеется уже у молекулы H_2 (см. п. 47).

В случае возникновения электронного возбуждения одновременно с колебаниями и вращениями вся энергия может быть приблизительно выражена формулой вида

$$E = E_n + E_v + E_j.$$

Член E_n выражает чисто электронную энергию; она определяется разностью уровней минимумов различных потенциальных кривых. Член E_v перемещает полосы в видимую или ультрафиолетовую часть спектра так как частота, обусловленная переходами из одного электронного состояния молекулы в другое, того же порядка, как и у атомов. Комбина-

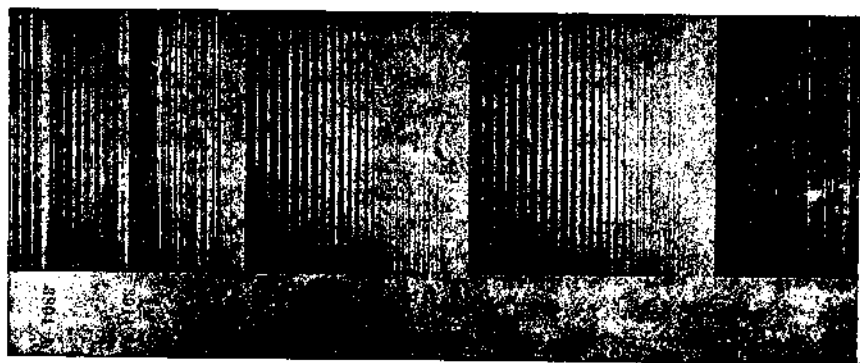


Рис. 89. Полосы азота (в видимой части спектра). Видны тонкие „триплеты“, соответствующие различным вращательным переходам (на $-1, 0, 1$); правильный ряд этих триплетов образует полосу вращения с определенной границей (квантом). Все эти отдельные полосы соответствуют скачку колебательного квантового числа и электронному скачку, смещающему систему в видимую часть спектра.

ция электронного скачка с колебательным и вращательным переходом означает испускание вращательно-колебательной полосы в области тех длин волн, которые обусловлены электронными переходами. Вид их (рис. 89) тот же, что и в случае чисто вращательных и колебательных полос только с небольшими «возмущениями», обусловленными взаимодействием между движениями электронов и ядер (например изменение собственной частоты колебаний ядер, вызванное электронным скачком).

Классификация электронных термов E_n у двухатомных молекул сходна с классификацией их у атомов. Однако здесь невозможно применить для этого вращательный импульс орбиты, как у атома ($l = 0, 1, 2, \dots$; $S, P, D, \dots$ -термы), так как здесь электронное облако не имеет уже, как у атомов, неподвижного общего вращательного момента; линия, соединяющая ядра молекулы, представляет собой ось, которая вращается в пространстве (вращательные уровни), и в это вращательное движение вовлекается и электронное облако. Составляющая вращательного импульса электронов в этом особом направлении должна квантоваться, и вращение молекулы как целого на нее не влияет. Квантовое число, характеризующее эту составляющую враща-

только импульса по оси молекулы, обозначают через λ , а термы, соответствующие различным значениям λ , обозначают по аналогии с атомами греческими буквами

$$\begin{array}{ccccccc} \lambda = & 0 & 1 & 2 & . & . & . \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & . & . & . \end{array} \quad \text{-термы}$$

Прибавим еще, что в рассмотренной здесь схеме появляются особые эффекты, когда молекула состоит из двух одинаковых ядер; тогда возникает вырождение, проявляющееся в определенных типичных изменениях спектра (выпадение известных линий)

Учение о полосатых спектрах развилось в обширную науку. Изучение и анализ этих спектров дают нам самые обширные сведения о строении молекул. Обработка большого накопленного здесь экспериментального материала производится с применением остроумных математических методов, как теория групп, изучение симметрий и т. д.

В заключение мы хотели бы рассмотреть еще один эффект, ставший общеизвестным; ученый, открывший его, получил за это Нобелевскую премию. Мы имеем в виду эффект Рамана. Скажем, однако, заранее, что это не было открытием, делающим эпоху, как, например, открытие волновой природы электрона, а эффектом, предсказанным квантовой теорией за несколько лет до его подтверждения на опыте (Смекаль, Крамерс, Гейзенберг), хотя он может быть понят и в рамках классической физики (Бабаиес, Рокар, Плачек). Он имеет большое значение скорее потому, что его удобно применять при изучении молекул, воспользовавшись тем гигантским материалом, который накоплен в этой области за короткое время. Впрочем, эффект этот был одновременно открыт Раманом в Индии и Ландсбергом и Мандельштамом в СССР. Он заключается в том, что в рассеянном свете кроме частот падающего луча ν имеется еще ряд смещенных частот.

Приведем здесь классическое объяснение этого эффекта. Пусть световая волна $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$ падает на молекулу. Она вызывает в ней дипольный момент

$$p = \alpha E \cos 2\pi\nu t,$$

где α означает тензор поляризуемости. Как уже было замечено, направление индуцированной поляризации вообще не совпадает с направлением возбуждающего поля. Здесь играет роль нечто другое: влияние на индуцированную поляризацию вращения и колебания молекулы. Ибо при вращении молекулы вращается также и эллипсоид поляризации, а индуцированный дипольный момент колеблется, поэтому, с той же частотой. Подобным же образом при колебаниях в колебательное движение вовлекается вся система электронов, обуславливая колебание поляризуемости опять с той же частотой; так как движение электронов вокруг ядер происходит гораздо быстрее, чем колебания ядер, то можно, вычисляя влияние колебаний ядер на поляризуемость, оперировать со средним распределением электронов. Возьмем из ряда Фурье, выражающего влияние вращений и колебаний на поляризуемость, только один член γ , и напомним α в форме:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos (2\pi\nu_1 t + \delta);$$

здесь δ означает некоторую неопределенную фазу, изменяющуюся от молекулы к молекуле. Если подставить это выражение в формулу для дипольного момента, то мы получим

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \alpha_1 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos (2\pi \nu_1 t + \delta).$$

По известным правилам тригонометрии это можно написать в виде:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\alpha_1}{2} E_0 \{ \cos [2\pi (\nu + \nu_1) t + \delta] + \cos [2\pi (\nu - \nu_1) t - \delta] \}.$$

Колебание дипольного момента можно поэтому рассматривать как наложение колебаний с частотами ν , $\nu + \nu_1$, $\nu - \nu_1$. Так как этот дипольный момент и создает рассеянный свет, то последний содержит кроме частоты падающего света также частоты $\nu + \nu_1$ и $\nu - \nu_1$, притом с произвольной фазой δ , так что эти три частоты некогерентны. То же самое относится ко всем частотам вращения и колебания молекулы.

Таким образом спектр рассеянного света представляет собой нечто вроде полосы вблизи падающей линии, по которой можно столь же точно судить о частотах вращений и колебаний, как по полосам испускания и поглощения света. Преимущество этого метода состоит, однако, в том, что вся полоса лежит в любом месте видимого спектра — месте, которое зависит только от выбора падающей частоты. Следовательно, можно, например, определить постоянные основного электронного состояния из расстояний между линиями полос, наблюдая их в видимой части спектра, между тем как соответствующие полосы испускания лежат далеко в инфракрасной части спектра. Следует принять во внимание, что перенесение в видимую часть спектра вращательно-колебательных полос с одновременным возбуждением электронного скачка дает не молекулярные постоянные нормального невозбужденного состояния, а гораздо менее интересные для химика постоянные возбужденного состояния.

Что касается интенсивности линий Рамана, то здесь существуют некоторые особенности, которые с точки зрения классической теории не находят объяснения; такова, например, та особенность, что составляющая рассеянного света частоты $\nu - \nu_1$ оказывается гораздо сильнее, чем составляющая частоты $\nu + \nu_1$. Это явление сразу становится понятным с точки зрения квантовой теории на основе следующего простого соображения: когда на молекулу падает световой квант $h\nu$, то прежде всего он может рассеяться без потери световой энергии, но может и возбудить молекулу, т. е., следовательно, отдать ей энергию колебания $h\nu_1$; в рассеянном свете имеется тогда световой квант с энергией $h(\nu - \nu_1)$. Однако изредка может случиться, что световой квант падает на возбужденную молекулу; тогда он может отнять от нее энергию, причем молекула перейдет в более низкое состояние, а световой квант удалится от нее с энергией $h(\nu + \nu_1)$. Вот почему линии Рамана интенсивны в сторону длинных волн, тогда как на стороне коротких волн находятся лишь немногие слабые линии.

Эффект Рамана получил величайшее значение для изучения молекул, так как его сравнительно просто наблюдать и он дает возможность сделать много точных утверждений относительно строения молекул уже на основании наличия или выпадения линий. Подтвердим это на примере.

Молекула N_2O может иметь, если предположить, что она прямолинейна, одну из двух форм: NON или NNO . Спрашивается, как различить эти две возможности. Очевидно, что первая форма симметрична, а вторая нет. Но колебания симметричного и несимметричного тела характерным образом отличаются друг от друга (по числу линий и их поляризации) и это связывается на эффекте Рамана. Опыт дает нам однозначный ответ, что в действительности форма несимметрична. Подобные же рассуждения могут быть применены и в случае более сложных молекул (например, симметрично построенного метана (CH_4) и четыреххлористого углерода (CCl_4); однако мы не можем останавливаться на этом подробно.

45. Химическая связь; Классификация видов связи.

До сих пор мы рассматривали совокупность электронов молекулы как целое и останавливали свое внимание преимущественно на физических свойствах и проявлениях молекулы. Перейдем теперь к вопросу, главным образом интересующему химика, а именно к вопросу о том, как вообще образуется молекулярная связь, т. е. каким образом из отдельных атомов получается молекула.

Различают много различных видов химической связи. Существуют, однако, всевозможные переходы между ними. Мы примем классификацию, предложенную Франком и основанную на том, распадаются ли молекулы при диссоциации на ионы или на нейтральные атомы. Правда, характер распада зависит также от степени возбуждения молекулы. При всем том критерий Франка представляет собой хороший исходный пункт для классификации молекулярных связей. Итак, мы различаем следующие случаи:

I. Молекула распадается на ионы при диссоциации электролизом или вследствие поглощения света; этот род связи носит название ионной связи.¹ Крайний случай этого рода связи — тот, в котором атомы в молекуле находятся в заряженном состоянии, т. е. представляют собой ионы; тогда связь между ними объясняется Кулоновским притяжением. В этом случае говорят о полярной (или гетерополярной) связи. Прототипом этого рода связи является $NaCl$. Лет сто тому назад Берцелиус высказал предположение, что все химические силы есть в действительности силы электростатические. Но эта гипотеза была оставлена из-за невозможности объяснить этим путем связи одинаковых атомов (например H_2 , N_2 , ...) которые никак не могут быть полярной природы. Только после того как наблюдения электролитических процессов, дипольных моментов и т. п. дали до некоторой степени возможность отделить полярные молекулы от других молекул, гипотеза Берцелиуса снова возродилась. Она применима правда, только к узкому классу соединений, но здесь, как показали Льюис и Косседь, она приводит к крупным успехам.

II. Молекула распадается на атомы, например при тепловом возбуждении или вследствие поглощения света; в этом случае говорят об атомной связи. Здесь приходится различать несколько подгрупп:

¹ Способ обозначения не является общепринятым, но он, повидимому, постепенно все более прививается. С точки зрения исторической следует заметить, что различение гетерополярных и гомополярных атомов исходит от Абега. Различение ионной и атомной связи с точки зрения продуктов распада введено Франком.

1. Атомная связь с насыщенной валентностью: валентная связь (или гомеополлярная связь). Сюда принадлежат прежде всего двухатомные газы, как H_2 , N_2 , O_2 , а также большая часть соединений органической химии, например CH_4 .

2. Менее сильная связь без насыщения валентности, образующаяся при помощи ван-дер-Ваальсовских сил: связь сцепления.

3. Связи, проявляющиеся, например, при образовании решетки металлов, которые мы объединим под одним общим названием металлических связей.

4. Ряд связей, которые не укладываются в данную до сих пор схему, как связь бензола, алмаза и другие подобные связи.

Между этими четырьмя группами существует, естественно, еще ряд промежуточных ступеней, на которых мы не сможем останавливаться в дальнейшем. В последующем мы подробнее рассмотрим только важнейшие из этих основных типов соединений.

46. Теория гетерополярной ионной связи.♦

Как осуществляется эта связь, мы указали уже выше. Здесь мы остановимся на этом несколько подробнее (Коссель, Борн). Атомы, стоящие в периодической системе рядом с благородными газами, обладают склонностью принимать конфигурацию этих последних путем отдачи или поглощения электрона. У атомов щелочных металлов валентный электрон движется вне заполненного слоя и связан сравнительно слабо. Щелочные металлы имеют очень малую энергию ионизации I (см. численные значения I , приведенные в таблице 3). Наоборот, у галогенов недостает одного электрона до заполненного слоя, образующего, как известно, весьма устойчивую конфигурацию электронов. Поэтому галогены имеют склонность поглотить один электрон для заполнения слоя. Это называется электронным сродством E ; оно определяется той энергией, которая освобождается при поглощении одного электрона. С этими понятиями тесно связано понятие электронной валентности. Под положительной электровалентностью подразумевается число слабо связанных, т. е. находящихся вне заполненного слоя электронов, а под отрицательной электровалентностью — число электронов, не хватающих до благородного газа.

Образование ионной связи можно представить себе происходящих в две стадии: первая состоит в перезаряджении обоих реагирующих атомов, например $Na + Cl = Na^+ + Cl^-$; вторая характеризуется притяжением обоих ионов по закону Кулона; энергия притяжения равна $-\frac{e^2}{r}$. Одно это притяжение привело бы к полному совпадению обоих ионов, но при небольших расстояниях появляются силы отталкивания, которые могут быть объяснены с точки зрения квантовой механики. Эти силы прежде представляли формулой вида $\frac{b}{r^n}$, приводившей к хорошим результатам; квантовая меха-

ника дает для этого приблизительно повзательную зависимость $be^{-\frac{r}{r_0}}$, которая подтвердилась еще лучше. В таком случае положение равновесия определяется значением r , при котором сумма этой энергии отталкивания и Кулоновской энергии минимальна.

В молекуле газа электронные облака обоих ионов в виду одностороннего действия электрических сил, естественно, очень сильно деформиру-

ются, что значительно затрудняет вычисление связи между ионами. Проще обстоит дело у кристаллов, в особенности у высоко симметричных типа каменной соли (куб с центрированной гранью) и других таких же. Здесь вследствие симметрии деформация отпадает; на ион хлора в решетке соседние ионы натрия со всех четырех сторон действуют с одинаковой силой, соседние ионы хлора и то же относится к более отдаленным ионам. Можно вычислить энергию решетки U , т. е. ту энергию, которую нужно затратить, чтобы полностью разрушить решетку. Она равна сумме следующего вида:

$$U = \sum \left(\pm \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n} \right),$$

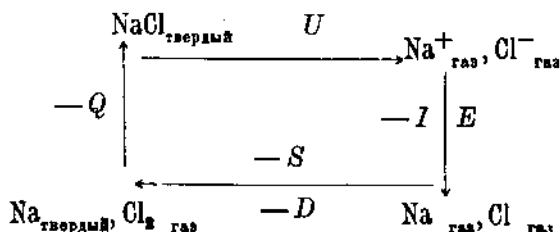
где суммировать нужно по всем узлам решетки; при этом мы приняли прежний закон отталкивания. Вычисление этой суммы наталкивается на значительные трудности, так как первый Булоновский член сходится плохо: хотя силы с увеличением расстояния уменьшаются, но зато число ионов, находящихся на одинаковом расстоянии от выбранного нами иона, с увеличением расстояния возрастает пропорционально квадрату расстояния. Маделунг показал, как вычислять такие суммы; при этом для U получается выражение вида

$$U = -\frac{e^2 \alpha}{\delta} + \frac{\beta}{\delta^n},$$

где δ означает постоянную решетки, т. е. расстояние между ионом натрия и соседним ионом хлора, α носит название постоянной Маделунга и зависит от типа решетки; для NaCl она равна 1,75. Что касается величин β и n , пока еще неизвестных, то они определяются из двух уравнений: во-первых, должно быть удовлетворено условие равновесия $\frac{dU}{d\delta} = 0$ (минимум энергии решетки), и во-вторых, $\frac{d^2U}{d\delta^2}$ есть та сила, которая необходима для сжатия кристалла и которую легко определить экспериментально. Таким образом для галоидных соединений щелочных металлов получаются значения n от 6 до 10. Лучшие результаты дает

найденный с помощью волновой механики закон отталкивания $be^{-\frac{r}{\rho}}$; для всех галоидных соединений щелочных металлов получается тогда приблизительно одно и то же значение постоянной $\rho \sim 0,35 \text{ \AA}$ (Борн и Майер).

Эти утверждения теории могут быть непосредственно проверены. Так, произведенное И. Майером определение энергии решетки посредством термической диссоциации двух солей дало хорошо совпадающие величины. Возможна также и косвенная проверка теории вычислением электронного сродства галоида у различных солей (например хлора в соединениях LiCl, NaCl и т. д.) с помощью следующего кругового процесса:



Мы исходим из твердого кристалла каменной соли. Сообщая ему энергию решетки U (затраченная работа считается положительной), разлагаем кристалл на ионы. Сообщая далее энергию E , соответствующую электронному средству Cl , можно отделить от Cl избыточный электрон, который присоединяется к иону Na^+ ; последний выделяет при этом энергию ионизации I и образуется нейтральный газ Na . Этот газ превращается в твердый натрий с выделением теплоты возгонки S металла Na , атомный газ Cl , отдав энергию диссоциации D галоида, превращается в молекулярный газ Cl_2 . При воздействии этого газа на металл Na образуется кристалл каменной соли с выделением теплоты образования Q и цикл заканчивается. Подводя баланс энергии, которая, разумеется, должна при этом сохраняться, мы получим:

$$U - I + E - S - D - Q = 0.$$

Здесь можно определить все величины за исключением электронного средства E , а именно I , D , S , Q определяются при помощи термических и электрических измерений, а U из теории решетки, и тогда можно E вычислить из уравнения. Мы должны получить одну и ту же величину для всех солей одного и того же галоида и это действительно имеет место с хорошим приближением. Так, например, для солей хлора в таблице 10 приведены величины электронного средства хлора в кэ-кал./моль, а для различных галоидов электронное средство имеет в среднем указанные в таблице 11 значения.

Таблица 10

Электронное средство E хлора в хлористых соединениях щелочных металлов (в кэ-кал./моль)

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	Среднее
85,7	86,5	87,1	85,7	87,3	86,5

Таблица 11

Электронные средства галоидов (в кэ-кал./моль)

F	Cl	Br	I
95,3	86,5	81,5	74,2

К сожалению, до сих пор не удалось найти метода для прямого определения этих величин. Только для ионов в растворах солей Франке и Шейбе удалось получить спектр поглощения, которое можно приписать этому процессу отделения электрона от галоидного иона; отсюда можно с грубым приближением получить электронное средство, если учесть действие окружающей среды (воды).

47. Теория валентной связи.

Перейдем теперь к рассмотрению так называемой валентной связи. Здесь опыт показывает (по Льюису), что каждая такая связь возможна при наличии пары электронов, в которой каждый электрон принадлежит к одному из связанных между собой атомов. Простейший пример этого рода представляет молекула H_2 , построенная из двух ядер и двух электронов.

Лондон и Гейтлер показали, как молекула водорода может быть вычислена в квантовой механике. Для лучшего понимания воспользуемся примером из электротехники, представляющим полную аналогию с рассматриваемым здесь случаем. Если два одинаковых электрических колебательных контура с первоначальной частотой ν_0 приблизить друг к другу, то взаимодействие между ними приводит к тому, что контуры расстраиваются и ν_0 расщепляется на две различные частоты, более высокую и более низкую, чем ν_0 , так что эти частоты образуют биение. Аналогично обстоит дело у молекулы водорода: здесь аналогами обоих колебательных контуров являются электроны, вращающиеся вокруг ядер (в разделенных атомах). Вследствие взаимодействия их резонанс несколько расстраивается и получается частота несколько более низкая, чем ν_0 . Но мы знаем, что каждой частоте соответствует определенная энергия; следовательно из невозмущенной энергии $2E_0$ обоих разделенных атомов H получаются немного более низкий и немного более высокий энергетические уровни связанной системы

$$E_1 = 2E_0 - W_1(R), \quad E_2 = 2E_0 + W_2(R),$$

где $W_1(R)$ означает энергию взаимодействия, зависящую от расстояния R обоих ядер (см. приложение XXIV). Состояние, определяемое выражением E_1 , обладает меньшей энергией, чем диссоциированное состояние (соответствующее атомам H), и потому соответствует наличию связи; E_2 обозначает отталкивание обоих атомов (см. рис. 88). Заметим еще, что «биение», обусловленное этим расщеплением энергии, называется в волновой механике «обменом» (*Austausch*) электронов; это биение может быть истолковано таким образом, что оба физически неразличимые электрона молекулы H_2 обмениваются местами и этот переход электронов с одной орбиты на другую обуславливает добавочную энергию, которая как раз и вызывает расщепление уровня.

Факт насыщения валентности находит себе объяснение в принципе Паули. У молекул так же, как и у атомов, электроны группируются вокруг обоих ядер в слои согласно принципу Паули. В случае H_2 оба электрона находятся в основном состоянии в самом внутреннем «слое» и потому должны иметь противоположные спины, как и оба электрона слоя K . В состоянии притяжения E_1 спины обоих электронов поэтому антипараллельны; можно доказать, что в состоянии E_2 спины параллельны. И здесь «заполненные слои» представляют собой устойчивые состояния, и химическая связь легко получается тогда, когда в молекуле имеет место насыщение спина внешних электронов, т. е. образование заполненного слоя. В общем случае в валентной связи в первом приближении (большое расстояние R между атомами) участвуют только те электроны атома, которые не образуют с другим электроном антипараллельной пары. Число некомпенсированных спинов равно числу свободных

валентностей молекулы (атома). Следовательно, истинная (гомеополлярная) валентность равна числу электронов с ненасыщенным спином. Для примера рассмотрим два первых ряда периодической системы. В первом ряду мы имеем H и He. О водороде и его одновалентности мы уже говорили. Гелий имеет два насыщенных спина в заполненном слое и потому он химически нейтрален. Первый элемент второго ряда Li одновалентен; подобно H, он имеет один оптический электрон за пределами заполненного слоя. У Be сюда присоединяется еще второй электрон, спин которого уравнивается спином первого электрона слоя L. Be должен был бы поэтому быть химически нейтральным, как He. На самом же деле он 2-валентен, что следует объяснить тем, что сначала возбуждение делает направления спинов обоих электронов параллельными. Затем следуют три элемента B, C и N с 1, 2 и 3 электронами во внешнем слое (2p-электроны). Если прибавить еще четвертый p-электрон (O), то его спин должен насытиться, складываясь с уже имеющимися, ибо если задано определенное направление спина, то существуют только три различные возможности ориентации импульса орбиты. Поэтому прибавляемый электрон должен согласно принципу Паули иметь противоположное направление спина; он уравнивает один из трех свободных спинов азота и, следовательно, кислород O должен быть двухвалентен. При переходе к фтору опять присоединяется новый электрон, который насыщает один из двух имеющихся спинов; поэтому фтор одновалентен. Не со своим заполненным слоем, естественно, химически нейтрален и его химическая валентность равна нулю. Эти общие соображения получили хорошее подтверждение на опыте. Относительно трудности с Be мы уже говорили выше. Следует еще иметь в виду, что соединения Be большей частью гетерополярны. Более существенно то возражение, что теория приписывает углероду две валентности, между тем как на самом деле он, как известно, 4-валентен. И здесь есть простое объяснение. Атом углерода имеет возбужденное состояние, в котором он 4-валентен и которое по энергии мало отличается от основного состояния; следовательно, обычные химические связи C образуются из первого возбужденного состояния углерода.

Для краткости мы не станем здесь останавливаться на математическом изучении валентной связи (см. приложение XXIV), отметим только, как особые успехи теории, возможность количественного определения расстояний между ядрами, теплоты диссоциации и частоты колебаний ядер молекулы водорода. Кроме того теория привела и для других двухатомных молекул к некоторым количественным утверждениям, оказывающимся в хорошем согласии с данными опыта.

Трудности обнаружались при истолковании многоатомных соединений. Здесь некоторый путь к теоретическому пониманию проложили полуэмпирические теории Герцберга, Гунда, Слэтера, Паулинга и др. Типичный пример этого рода представляет давно известный уже физикам факт, что три атома молекулы воды не лежат на одной прямой, как можно было бы ожидать, а образуют равнобедренный треугольник (рис. 90). В настоящее время, повидимому, удалось сделать и это явление до некоторой степени понятным, по крайней мере с качественной стороны.

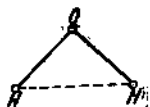


Рис. 90. Модель молекулы воды.

48. Теория ван-дер-Ваальсовых сил и других видов связи.

Мы будем здесь очень кратки и заметим, что ван-дер-Ваальсовские силы сцепления основаны на взаимной деформации атомов и притом в двойном отношении. Во-первых, действие поля, создаваемого постоянным диполем или квадруполем одной молекулы, на диполь, индуцированный этим полем в другой молекуле, приводит в среднем к притяжению; этот факт был установлен Дебаем и Кеезом еще до квантовой теории на основе классических представлений. Но, согласно этим представлениям, сферически симметричные атомы (например благородные газы) или молекулы не должны обнаруживать никакого сцепления, что противоречит опыту, согласно которому все газы поддаются конденсации.

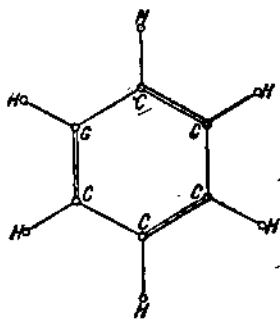


Рис. 91. Бензольное кольцо. Химики принимают двойные связи, учитывая четырехвалентность углерода.

Из этого затруднительного положения выводит одно замечание Лондона, который сумел показать, что существует еще и другое действие деформации, характерное для квантовой теории. Согласно этой последней существует «нулевая энергия», т. е. и в самом низком энергетическом состоянии атом или молекула эквивалентны системе движущихся зарядов (электронов), так что они являются носителями диполя, колеблющегося с электронной частотой. И вот когда две такие системы приближаются друг к другу, то движения диполей, соответствующие нулевой энергии, взаимодействуют таким образом, что в среднем получается некоторое притяжение; энергия взаимодействия оказывается при этом, согласно вычислениям, обратно пропорциональной шестой степени расстояния между ядрами, т. е. $W \sim \frac{1}{R^6}$.

У некоторых атомов или молекул без свободной валентности (спинов) еще до конденсации начинается образование некоторого рода пар, что следует свести к ван-дер-Ваальсовским силам притяжения; речь идет здесь об относительно слабо связанных молекулах с небольшой энергией диссоциации. Примером такого рода связей служат молекулы металлов, как Hg_2 и др. При достаточно низких температурах у всех газов наступает конденсация и, наконец, затвердевание. Лондону на основе его теории сцепления удалось с некоторым приближением вычислить из атомных свойств (энергии ионизации, и собственных частот) теплоты испарения молекулярных решеток (см. приложение XXV).

Существование металлов не удалось понять с помощью рассмотренных до сих пор родов связи. Образование их необходимо себе представить так, что положительные остатки атомов удерживаются вместе свободными электронами металлов. Во всяком случае в настоящее время удовлетворительной теории еще нет. Особые трудности представляет один тип решетки (решетка алмаза), у которого связь покоится, по видимому, на насыщении (четырех) валентностей. Среди кристаллов этого типа есть как металлы (Si, Ge, Sn), так и непроводники; к последним принадлежит и чрезвычайно твердый алмаз (кроме того SiC, AgI и т. д.). Гунду удалось объяснить существование таких соединений с точки зрения квантовой механики.

Другие случаи, требующие каждый раз специального теоретического рассмотрения, представляют кольцевые образования органической химии, например бензольное кольцо (Гюккель); по представлению химиков шесть атомов углерода расположены в форме шестиугольника, а снаружи к ним присоединяются атомы водорода (рис. 91). Для того, чтобы углерод оказался при этом четырехвалентным, химикам приходилось вводить двойные связи. Квантовая механика позволяет устранить эту неудовлетворяющую асимметрию в форме связи; согласно ей связь осуществляется электронами, вращающимися в шестиугольнике углеродных атомов.

49. Заключение.

Наше изложение подошло к концу. Мы изложили в этих лекциях результаты научного исследования, не останавливаясь на тех проблемах, которые в настоящее время остаются еще не выясненными. Это может создать впечатление, будто физика достигла некоторого завершения. На самом же деле это вовсе не так. Остается еще много великих загадок, тесно между собой связанных. Все они в конце концов приводят к вопросу о строении ядер.

Здесь прежде всего встают вопросы: почему мы имеем три вида элементарных частиц — фотоны, электроны и протоны? ¹ Как объяснить различие их масс? Что означают «радиусы» ядер и электронов? Почему протоны и электроны соединяются в ядра и какова причина устойчивости или неустойчивости ядер?

Физики ожидают разрешения этих проблем от слияния теории относительности с квантовой теорией, которое до сих пор еще не осуществлено. Может быть необходимо ожидать накопления нового материала наблюдений. Физика будущего есть физика ядра. Здесь должна быть разрешена загадка радиоактивного распада, затем проблема разрушения атома, а также вопрос о происхождении космических лучей. Опорные точки для изучения ядер дает экспериментальное определение сверхтонкой структуры, и, следовательно, расщепления электронных уровней, обусловленного конечным протяжением и моментом количества движения ядер. Дальнейшую проблему представляет вопрос о появлении изотопов, как и вопрос о причине того, почему существует именно 92 элемента. Впрочем, за последнее время множатся признаки того, что существует еще элемент с порядковым числом 0, так называемый нейтрон, который тогда соответствовал бы незаряженному протону.

¹ Сейчас их известно уже гораздо больше, см. ниже дополнение XXVI об атомном ядре.

ПРИЛОЖЕНИЯ.

I. Вычисление некоторых интегралов кинетической теории газов (к стр. 16)

В кинетической теории газов часто встречаются интегралы вида

$$J_\nu = \int_0^\infty v^\nu e^{-\lambda v^2} dv,$$

где λ имеет значение $\lambda = \frac{m^2}{2} = \frac{m}{2kT}$. Они могут быть вычислены из двух интегралов J_0 и J_1 дифференцированием по λ . Так, например, мы имеем

$$\begin{aligned} J_2 &= -\frac{dJ_0}{d\lambda}, & J_3 &= -\frac{dJ_1}{d\lambda}, \\ J_4 &= +\frac{d^2J_0}{d\lambda^2}, & J_5 &= +\frac{d^2J_1}{d\lambda^2}. \end{aligned}$$

Из двух основных интегралов J_0 и J_1 второй может быть вычислен элементарно:

$$J_1 = \int_0^\infty v e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda}.$$

J_0 есть известный интеграл ошибок Гаусса:

$$J_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}.$$

Для других значений ν по приведенному выше правилу получаются выражения:

$$J_2 = \int_0^\infty v^2 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}},$$

$$J_3 = \int_0^\infty v^3 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2},$$

$$J_4 = \int_0^\infty v^4 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$$

и т. д.

Применим теперь эти формулы к интегралам кинетической теории газов. Интеграл для полного числа n молекул равен

$$n = 4\pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} dv = 4\pi A J_2 = A \sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda^3}}.$$

Точно также для полной энергии мы имеем:

$$E = 4\pi A \int_0^{\infty} \frac{m}{2} v^4 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} dv = 4\pi A \frac{m}{2} J_4 = \frac{3}{4} m A \sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda^3}}.$$

Соединение этих двух формул приводит к указанным в тексте выражениям для A и β .

Далее, интегралы этого рода встречаются при вычислении средних величин. По Максвеллу число молекул со скоростью между v и $v + dv$ равно

$$n_v dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\lambda v^2} dv.$$

Поэтому «средняя скорость $\bar{v}$ » равна

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} n_v v dv}{\int_0^{\infty} n_v dv} = \frac{J_3}{J_2} = \frac{2}{\sqrt{\pi \lambda}}.$$

С другой стороны, часто встречающийся в кинетической теории газов «средний квадрат скорости» $\bar{v}^2$ имеет следующее выражение:

$$\bar{v}^2 = \frac{\int_0^{\infty} n_v v^2 dv}{\int_0^{\infty} n_v dv} = \frac{J_4}{J_2} = \frac{3}{2\lambda}.$$

Он больше квадрата средней скорости в отношении $\frac{3\pi}{8} = 1,08$. Для сравнения сопоставим эти величины с «наиболее вероятной скоростью» v_* , соответствующей максимуму кривой распределения Максвелла; она определяется из

$$\frac{dn_v}{dv} = 0, \text{ или } \frac{d}{dv} (e^{-\lambda v^2} v^2) = 2\lambda e^{-\lambda v^2} (1 - \lambda v^2) = 0$$

и, следовательно, равна

$$v_* = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}.$$

На Максвелловской кривой распределения, изображенной на рис. 5, указано относительное положение этих трех величин v_* , $\bar{v}$ и $\sqrt{\bar{v}^2}$.

Помножим в формуле v_* числитель и знаменатель под корнем на

число Ломшидта L . Так как $Lk = R$ и $Lm = \mu$, мы имеем:

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

и соответственно

$$\bar{v} = \frac{2v_{\infty}}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

и

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

II. Теплопроводность, внутреннее трение и диффузия (к стр. 19).

В настоящем приложении мы рассмотрим совместно три явления, на основе которых можно экспериментально определить среднюю длину свободного пробега в газе. Это — явления теплопроводности, внутреннего трения и диффузии. Во всех этих трех процессах дело сводится к тому, что в газе существует пространственная неоднородность в отношении какого-нибудь физического свойства газовых частиц и движение молекул выравнивает эту неоднородность.

Теплопроводность имеет место тогда, когда в газе существует вызванная какими-либо внешними причинами разность температур, т. е. когда молекулы газа обладают в различных местах объема газа различной средней кинетической энергией. Перемещение тепла происходит потому, что молекулы из более теплых мест переходят при своем движении в места более холодные, где они и отдают избыток энергии, а молекулы, движущиеся с меньшей скоростью, достигнув более теплых мест, поглощают кинетическую энергию, столкнувшись с находящимися там молекулами, обладающими большой скоростью.

Аналогичные соотношения мы имеем в случае внутреннего трения. При неоднородном течении газа оно обнаруживается в форме сопротивления, которое испытывают частицы газа, движущиеся с большой скоростью. С точки зрения кинетической теории газов это сопротивление объясняется тем, что молекулы переходят из областей с более медленным течением в области с более быстрым течением; так как они там обладают меньшей средней скоростью, чем окружающая среда, то при столкновении с молекулами этой среды они испытывают в среднем ускорение, а молекулы среды замедляются, т. е. испытывают сопротивление. Мы не будем здесь подробно останавливаться на экспериментальных методах определения этого внутреннего трения, а напомним только тот с первого взгляда как будто бы неожиданный результат (Максвелл), что это трение так же, как и теплопроводность, в широких пределах не зависит от давления.

Перейдем к третьему явлению, диффузии. Если в какой-нибудь газовой смеси существует неоднородность концентрации смеси в каком-либо направлении, если пропорция смеси обоих газов в различных местах различна — при условии равного везде давления и, следовательно, равного общего числа частиц, то ясно, что молекулы первого газа должны постепенно переходить из мест большей концентрации этого газа в места меньшей концентрации, и то же самое относится к частицам второго газа.

Если ограничиться чисто качественной стороной дела, то математическое исследование этих трех процессов весьма просто. Чтобы иметь возможность рассмотреть их одновременно, примем, что в отношении какого-либо свойства A существует пространственная неоднородность, например производная $\frac{dA}{dz}$ в направлении z отлична от нуля. В случае теплопроводности под A следует разумеать среднюю кинетическую энергию одной частицы; в случае внутреннего трения — среднюю скорость ее поступательного движения в направлении течения и, наконец, в случае диффузии — число молекул определенного сорта в смеси в одном кубическом сантиметре. Эта неоднородность обуславливает перемещение свойства A : через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению z , проходит в секунду с обеих сторон определенное количество молекул. Это число, по крайней мере в среднем, равно произведению $n\bar{v}$, где n есть число частиц в одном кубическом сантиметре, а $\bar{v}$ — средняя скорость этих молекул. Но молекулы, проходящие через элемент поверхности в одну сторону, обладают свойством A в более сильной или в более слабой степени, чем частицы, проходящие через этот элемент с другой стороны, благодаря чему и происходит перемещение свойства A через этот элемент поверхности. Количество $M(A)$, проходящее через этот элемент поверхности в секунду, не трудно вычислить, если принять во внимание, что молекулы обладают средней длиной свободного пробега l между двумя столкновениями с другими молекулами и что до прохождения через этот элемент поверхности они со времени последнего своего столкновения прошли в среднем путь l ; точное вычисление численного множителя для нас здесь не важно. Мы имеем, следовательно, следующее выражение для $M(A)$ (обозначения не требуют объяснения)

$$M(A) \sim n\bar{v} \{A(z_0 - l) - A(z_0 + l)\},$$

где z_0 есть абсцисса рассматриваемого нами элемента поверхности. Отсюда мы получаем

$$M(A) \sim -n\bar{v}l \left(\frac{dA}{dz} \right)_{z_0}.$$

Следовательно, перемещенное количество свойства A пропорционально «градиенту» A , числу молекул в 1 см^3 , их средней скорости и средней длине свободного пробега. Это уравнение называется уравнением переноса.

Мы видим, что $M(A)$ не зависит от давления, если только само A есть свойство газовой молекулы, независимое от давления (Максвелл). Ибо давление газа $p = nkT$ и, следовательно, при постоянной температуре определяется исключительно числом частиц в 1 см^3 . Правда, n входит в наше уравнение как множитель, но он уравновешивается входящей в эту же формулу длиной свободного пробега, обратно пропорциональной числу n и площади сечения молекулы. Следовательно, независимость от давления обусловлена тем, что хотя при более высоких давлениях в переносе A принимает участие большее число молекул, но зато они в среднем проходят без столкновения меньшее расстояние.

Применим теперь наше уравнение к каждому из трех рассматриваемых нами процессов в отдельности. Обратимся сначала к теплопроводности. Здесь под свойством A следует понимать кинетическую энергию

молекулы; следовательно $E_{\text{kin}} = \text{const} + c_p m T$, т. е. $c_p m$ есть теплоемкость газа при постоянном объеме, отнесенная к одной молекуле (c_p — теплоемкость единицы массы). Количество теплоты W , протекающее через элемент поверхности в одну секунду, согласно нашему уравнению, равно

$$W \sim n \bar{v} l c_p m \frac{dT}{dz};$$

оно, следовательно, пропорционально градиенту температуры; коэффициент пропорциональности $\kappa = n \bar{v} l c_p m$ называется коэффициентом теплопроводности или, короче, теплопроводностью.

В случае внутреннего трения под A , согласно замечаниям, сделанным нами в начале, следует понимать средний импульс $m u$ поступательного движения молекулы, связанного с течением газа. Тогда перенесенный в секунду (на единицу поверхности трения между более быстрыми и более медленными частицами) импульс, т. е. сила трения R определяется формулой

$$R \sim -n \bar{v} l m \frac{du}{dz};$$

$\eta = n \bar{v} l m$ называют коэффициентом трения. Не трудно заметить, что частное $\frac{\kappa}{\eta c_p}$ есть постоянная величина порядка 1. Эта постоянная величина должна быть на основании теории одинаковой для всех молекул одинаковой структуры и, следовательно, должна иметь одно и то же значение для всех одноатомных газов, для всех двухатомных газов и т. д. Так как мы рассматриваем вопрос только с качественной стороны, то не будем определять ее точное значение.

Изложенные здесь рассуждения, разумеется, как уже сказано, весьма поверхностны. Теория была улучшена и развита Больцманом, Максвеллом и другими посредством более точного учета механизма столкновения между молекулами и распределения скоростей. Эти улучшения не дали ничего принципиально нового, а привели лишь к более точным значениям численных множителей. Мы не можем, однако, здесь останавливаться на этом более подробно. Упомянем еще, что изложенная теория применима только в том случае, когда длина свободного пробега мала по сравнению с размерами сосуда. Если же это не имеет места (величина l при атмосферном давлении порядка 10^{-6} см, а в случае вакуума в рентгеновских трубках, доходящего до 10^{-4} мм Hg, она увеличивается до 10 см), то явления происходят уже по другим законам. В этом случае молекулы практически пролетают от одной стенки к другой, не претерпевая никаких столкновений с другими молекулами и, следовательно, при наличии, например, разности температур между двумя противоположащими стенками сосуда непосредственно переносят тепловую энергию от одной стенки к другой. В таком случае перенесенное количество теплоты пропорционально числу газовых молекул; n уже не выпадает из формулы, так как длина свободного пробега в нее теперь совсем не входит. Законы теплопроводности, внутреннего трения и т. д. при низких давлениях были исследованы главным образом Кнудсеном. В технике они имеют величайшее значение, например в применении к воздушным насосам (вращающийся молекулярный насос Гедде, диффузионный насос).

Остановимся еще коротко на проблеме диффузии. Мы предста-

вляем себе, следовательно, газовую смесь в динамическом равновесии, когда давление, а значит и общее число n частиц в 1 см^3 , везде одинаково. Свойство A есть здесь концентрация частиц первого и второго сорта, т. е. $\frac{n_1}{n}$ и $\frac{n_2}{n}$. Тогда наше уравнение дает число Z_1 частиц первого и Z_2 второго сорта, которые диффундируют через единицу поверхности в единицу времени

$$Z_1 \sim -n\bar{v}l \frac{d\frac{n_1}{n}}{dz} = -\bar{v}l \frac{dn_1}{dz}, \quad Z_2 \sim -\bar{v}l \frac{dn_2}{dz}.$$

Процесс станет стационарным, когда $n_1 + n_2 = n$ станет постоянным и, следовательно, когда $\frac{dn_1}{dz} = -\frac{dn_2}{dz}$; тогда общий поток $Z_1 + Z_2 = 0$. Оба вида частиц имеют один и тот же коэффициент диффузии $\delta = \bar{v}l$, обратно пропорциональный общему числу n частиц (из-за множителя l).

III. Обоснование уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (к стр. 20).

Приведенное в тексте уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реальных газов содержит сравнительно с уравнением состояния идеальных газов два поправочных члена, поправку на объем и поправку на давление. Попытаемся здесь по меньшей мере качественно понять появление этих членов.

1. Что из общего, объема газа в уравнении состояния необходимо вычесть, как сказано в тексте, как раз четырехкратный собственный объем молекул, можно объяснить следующим образом. В п. 6 мы задавались вопросом о вероятности определенного распределения n частиц газа между клетками $\omega_1, \omega_2, \dots$. Мы получили ее как произведение числа возможных осуществлений определенного распределения, описываемого числами $n_1, n_2, \dots$ частиц в отдельных клетках, на априорную вероятность этого распределения.

К этой априорной вероятности и сводится все дело. Если задаться вопросом о вероятности найти n частиц в определенной части объема v , то проще всего, как это было сделано в п. 6, принять, что вероятность пропорциональна v^n . Это безусловно правильно до тех пор, пока мы можем пренебречь конечной величиной частиц, т. е. в случае разреженного газа. Иначе обстоит дело при более высоких давлениях, при которых газовые молекулы так плотно уложены, что собственный их объем уже оказывается сравнимым с имеющимся в их распоряжении объемом. Здесь мы приходим к цели следующим образом. Если v_m есть объем молекулы (значит для шарообразной молекулы $v_m = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$, где σ есть ее диаметр), то центр второй молекулы может приблизиться к центру первой только на расстояние, равное этому диаметру, т. е. каждая молекула фактически занимает объем $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = 8v_m$.

Вероятность молекуле попасть в определенный объем v разумеется, как и выше, пропорциональна v . Если в этот объем внести еще одну молекулу, то она будет иметь в своем распоряжении только объем $v - 8v_m$, третья молекула — только объем $v - 2 \cdot 8v_m$ и т. д. Вероятность

найти n молекул в объеме пропорциональна, следовательно, не v^n , а произведению

$$v(v - 1 \cdot 8v_m)(v - 2 \cdot 8v_m) \dots [v - (n - 1) \cdot 8v_m].$$

Следовательно, прежнее v мы должны заменить корнем степени n из этого произведения. Это не трудно вычислить. Так как v_m , а также и $8v_m$ мало сравнительно с v , то произведение можно приближенно заменить следующим выражением:

$$v^n - v^{n-1} \cdot 8v_m [1 + 2 + \dots + (n-1)] \sim v^n \left(1 - \frac{8v_m}{v} \frac{n^2}{2}\right).$$

Если извлечь корень n -ой степени, то мы придем к выводу, что для того, чтобы учесть конечные размеры молекул, нужно заменить v выражением

$$v \left(1 - n \frac{4v_m}{v}\right) = v - b,$$

где b означает четырехкратный собственный объем $4nv_m$ молекул, содержащихся в объеме v .

2. Добавочный член $\frac{a}{v^2}$ к давлению можно объяснить следующим образом. Если между молекулами действуют силы сцепления, то один элемент объема действует на другой равный ему элемент с силой, пропорциональной n^2 , где n означает число молекул в одном кубическом сантиметре. Эти силы сцепления уменьшают давление, которое газ производит наружу. Вот почему в уравнении состояния нужно заменить p через $p + An^2$. Пусть $nV = N$ есть общее число молекул, находящихся в объеме V газа; оно остается постоянным при изменении объема; поэтому добавочный член An^2 можно написать в виде $A \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{a}{V^2}$. Следовательно, величина a тесно связана с энергией сцепления газа. Упомянем еще, что эта постоянная имеет решающее значение для величины теплоты испарения жидкостей. Уравнение Ван-дер-Ваальса приблизительно применимо и при таких плотностях, которые соответствуют жидкому состоянию, и позволяет термодинамически проследить процесс сжижения.

IV. Средняя квадратичная флуктуация (к стр. 21).

Все явления флуктуаций подчиняются следующей формуле:

$$\overline{\Delta n^2} = \bar{n}.$$

Здесь n может, например, означать число частиц в определенной части объема газа. Остановимся на этом примере. Мы знаем, что это число не всегда бывает одно и то же, а изменяется со временем. Существует, однако, среднее во времени значение $\bar{n}$, вокруг которого колеблется число n частиц. Если бы мы могли наблюдать мгновенные значения числа n , мы нашли бы различные значения $n_1, n_2, \dots$ которые отличаются от средней величины $\bar{n}$ на величины $\Delta n_1 = n_1 - \bar{n}$, $\Delta n_2 = n_2 - \bar{n} \dots$ Сумма этих отклонений, взятая за большое число наблюдений, разделенная на это число, должна, конечно, быть равна нулю, но мы получаем нечто отличное от нуля, если взять квадраты этих отклонений и усреднить по

большому числу наблюдений. Таким образом получается средний квадрат флуктуации $\overline{\Delta n^2}$,¹ который согласно приведенному выше утверждению, равен среднему значению n .

Чтобы доказать это, мы будем исходить из основных формул кинетической теории газов. Если в объеме V имеется N молекул, то вероятность того, что в части v этого объема окажется n молекул, выражается формулой

$$W_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

(см. п. 6; введенному там разделению на клетки $\omega_1, \omega_2, \dots$ соответствует здесь разделение на два объема: v и $V-v$; распределение по клеткам определяется числами $n_1 = n, n_2 = N-n$). Сумма вероятностей

всех возможных распределений $\sum_{n=0}^N W_n = 1$ (формула бинома). Среднее число n молекул в объеме v мы получим, вычислив сумму

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n W_n.$$

Подставляя x вместо $\frac{v}{V}$, мы можем написать сумму в виде

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0}^N \frac{n N!}{n! (N-n)!} x^n (1-x)^{N-n} = \\ &= N x \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)! [(N-1)-(n-1)]!} x^{n-1} (1-x)^{(N-1)-(n-1)}. \end{aligned}$$

По теореме бинома, сумма опять равна единице, благодаря чему мы и здесь получаем для среднего числа частиц, как и следовало ожидать, выражение

$$\bar{n} = N x = N \frac{v}{V}.$$

Для вычисления $\overline{n^2}$ мы заметим, что среднее значение $n(n-1)$ получается точно таким же образом, как и n ; мы имеем, таким образом,

$$\begin{aligned} \overline{n(n-1)} &= \sum_{n=0}^N n(n-1) W_n = \\ &= N(N-1) x^2 \sum_{n=2}^N \frac{(N-2)!}{(n-2)! [(N-2)-(n-2)]!} x^{n-2} (1-x)^{(N-2)-(n-2)} \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\overline{n(n-1)} = N(N-1) x^2.$$

¹ Корень квадратный из среднего квадрата флуктуации средней квадратичной флуктуацией.

$\sqrt{\overline{\Delta n^2}}$ называется
Прим. ред.

Отсюда сразу следует

$$\overline{n^2} = \overline{n(n-1)} + \overline{n} = N(N-1)x^2 + Nx,$$

а следовательно,

$$\Delta n^2 = (\overline{n^2} - \overline{n})^2 = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = Nx - Nx^2 = N \frac{v}{V} \left(1 - \frac{v}{V}\right).$$

Если ограничиться небольшими значениями x , т. е. сравнительно малыми объемами v , то мы получим приведенную выше формулу для флуктуаций

$$\Delta n^2 = \overline{n}.$$

Точно таким же образом, как средние значения $\overline{n}$ и $\overline{n^2}$, можно вычислить и множество других средних значений.

Эту формулу применяют следующим образом. Спонтанные (самопроизвольные) флуктуации плотностей частиц около среднего значения связаны с изменением почти всех физических свойств газа. Так, например, флуктуации плотности газа связаны с флуктуациями показателя преломления. Наблюдая флуктуации измеримых свойств, можно определить средний квадрат флуктуаций плотности. Так, например, флуктуации показателя преломления вызывают рассеяние проходящего света, пропорциональное среднему квадрату флуктуаций (синий цвет неба по Рэлею). Далее броуновское движение заключается в том, что взвешенные частицы вследствие флуктуаций плотности среды совершают движения, являющиеся мерилем среднего квадрата флуктуаций плотности этой среды. Если известна зависимость данного явления от плотности, то, измерив его флуктуации и вычислив средний квадрат флуктуаций, можно определить среднее число частиц $\overline{n}$.

V. К теореме об инерции энергии.

(К стр. 35).

Приведем здесь математическое доказательство мысленного эксперимента, изложенного в тексте. Классическая электродинамика, в согласии с экспериментом, приводит к выводу, что импульс, который сообщает поглощающей поверхности световая волна с энергией E , равен $\frac{E}{c}$ (см. приложение XXI); такой же величины будет импульс, сообщенный ящику вследствие отдачи при испускании света. Если вся масса ящика (см. рис. 20) равна M , то скорость v , которую он получает при отдаче влево, по закону сохранения импульса равна

$$Mv = \frac{E}{c};$$

движение ящика будет продолжаться столько времени, сколько нужно свету, чтобы пройти путь от излучателя I в приемнику II . Пусть это расстояние равно l . Время это, если пренебречь членами высшего порядка, равно $t = \frac{l}{c}$. В течение этого времени ящик переместится на расстояние

$$x = vt = \frac{El}{Mc^2}.$$

влево. Чтобы не впасть в противоречие с законом движения центра тяжести, мы должны, как уже изложено в тексте, принять, что вместе

с перемещением энергии из I в II произошло и перемещение массы в том же направлении. Обозначим эту массу, откуда еще неизвестную, через m ; тогда полное смещение массы после процесса будет $Mx - mt$; согласно закону движения центра тяжести эта величина должна быть равна нулю. Если подставить сюда найденное выше значение x , мы получаем для m как раз формулу Эйнштейна

$$m = M \frac{x}{I} = \frac{E}{c^2}.$$

VI. Вычисление коэффициента рассеяния света короткой длины волны. (К стр. 39).

Для вычисления коэффициента рассеяния мы будем исходить из известных формул излучения дипольной антенны. По Г. Герцу поле диполя с моментом p определяется формулой

$$|E| = |H| = \frac{\ddot{p}}{c^2 r} \sin \theta.$$

Электрический вектор перпендикулярен к магнитному и оба они перпендикулярны к направлению луча. θ есть угол между направлением луча и направлением колебания диполя, а r есть расстояние от диполя. Формула эта применима при том условии, что r значительно больше длины волны испускаемого излучения или, другими словами, формула эта применима только в так называемой волновой зоне.

Чтобы применить ее к нашему случаю колеблющейся частицы, мы примем во внимание, что эта последняя представляет собой колеблющийся электрический диполь с моментом $p = es$, где s есть мгновенное отклонение электрона от положения равновесия. Тогда энергия, излучаемая в определенном направлении в течение одной секунды, выражается вектором Пойнтинга

$$S = \frac{c}{4\pi} |E| |H| = \frac{c^3}{4\pi c^2 r^2} |\ddot{s}|^2 \sin^2 \theta.$$

Полная энергия, излучаемая в единицу времени, получается интегрированием по всей шаровой поверхности

$$J = \int S dt = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S r^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Так как

$$\int \sin^2 \theta d\theta = 2\pi r^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{8\pi r^2}{3}$$

то полная излучаемая энергия равна

$$J = \frac{2}{3} \frac{c^3}{c^2} |\ddot{s}|^2.$$

В эту формулу входит отклонение колеблющегося электрона от положения равновесия, точнее его вторая производная по времени. Она определяется из уравнения движения электрона под действием падающей световой волны

$$m\ddot{s} = eE_0.$$

Но электрический вектор E_0 первичной волны связан с интенсивностью падающей волны соотношением

$$J_0 = \frac{c}{4\pi} |E_0| |H_0| = \frac{c}{4\pi} E_0^2.$$

Если подставить эти выражения, то для энергии, которую электрон еже-секундно поглощает у первичного луча и обратно излучает в виде рас-сеянного света, получается следующая формула:

$$J = \frac{2}{3c} \frac{e^4}{m^2} E_0^2 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 J_0.$$

Так как масса рассеивающей частицы входит в знаменатель, то протон или атомное ядро рассеивают лучи примерно в миллион раз хуже, чем электрон.

2. II. Вывод Резерфордской формулы рассеяния α -частиц.

(И стр. 41).

По Резерфорду между ядром атома (с зарядом Ze) и α -частицей (заряд E , масса M) действует Кулонова сила отталкивания $\frac{ZeE}{r^2}$. Если считать, что тяжелое ядро покоится, то α -частица описывает вокруг него ветвь гиперболы (траектория кометы), один из фокусов которой совпадает с ядром K . Пусть b есть расстояние ядра от асимптоты гиперболы, которая представляла бы собой траекторию α -частицы при отсутствии взаимодействия. Далее, обозначим расстояние ядра K от вершины гиперболы через a ; оно равно

$$a = \frac{b}{1 + \cos \vartheta}.$$

где a обозначает линейный эксцентриситет OK , а ϑ — угол между асимптотой и осью гиперболы. Из рис. 92 легко убедиться, что

$$a = \frac{b}{\sin \vartheta},$$

и поэтому

$$q = b \frac{1 + \cos \vartheta}{\sin \vartheta} = b \operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2};$$

Рис. 92. Рассеяние α -частицы ядром и ее гиперболическая траектория; a и b представляют собой полуоси, а e — эксцентриситет гиперболы; угол отклонения $\varphi = \pi - 2\vartheta$.

Прежде всего закон сохранения энергии: сумма кинетической и потенциальной энергии есть величина постоянная. На очень большом расстоянии от ядра α -частица обладает только кинетической энергией. Пусть ее скорость есть v . Если сравнить эту энергию с полной энергией в тот момент, когда она проходит мимо вершины гиперболы, то мы получим

$$\frac{M}{2} v^2 = \frac{M}{2} v_0^2 + \frac{ZeE}{q}$$

или, деля обе части на $\frac{1}{2} Mv^2$ и полагая для краткости $k = \frac{ZeE}{Mc^2}$,

$$\frac{v_0^2}{v^2} = 1 - \frac{2k}{b} \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta}.$$

Далее, применим закон сохранения вращательного импульса, согласно которому

$$Mvb = Mv_0 q$$

или

$$\frac{v_0}{v} = \frac{b}{q} = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta}, \quad \left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \cos \theta)^2} = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}.$$

Подставляя это выражение в прежнее уравнение и сделав небольшое преобразование, мы получим

$$\frac{b}{k} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \operatorname{tg} \theta,$$

а так как $\varphi = \pi - 2\theta$, то

$$b = k \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}.$$

Таким образом угол отклонения является функцией расстояния b прямолинейно продолженной траектории (асимптоты) от ядра.

Нетрудно отсюда вычислить, сколько α -частиц из падающего параллельного пучка претерпевают определенное отклонение. Представим себе на большом расстоянии от K плоскость E , перпендикулярную к направлению падающего луча и обозначим через C основание перпендикуляра, опущенного из K на E (рис. 93). Очевидно, что все α -частицы, проходящие через E в кольце, образованном двумя окружностями с радиусами b и $b + db$, претерпевают одинаковое отклонение между φ и $\varphi + d\varphi$. Если число частиц, проходящих сквозь один квадратный сантиметр плоскости E в одну секунду, равно 1, то полное число их в рассматриваемом кольце будет

$$dn = 2\pi b db.$$

Так как

$$db = kd \left(\operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} \right) = - \frac{kd\varphi}{2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}},$$

то

$$dn = \pi k^2 \frac{\cos \frac{\varphi}{2}}{\sin^3 \frac{\varphi}{2}} |d\varphi|.$$



Рис. 94. Диаграмма импульсов при Комптоновском рассеянии.

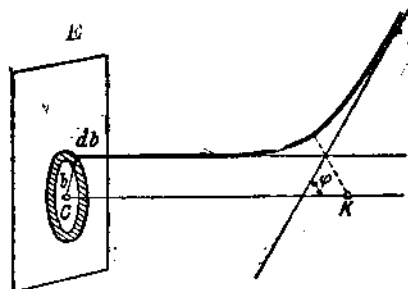


Рис. 93. Относительная частота рассеяния в определенном телесном углу.

Такое число частиц, отклоняющихся под углом между φ и $\varphi + d\varphi$; они равномерно заполняют зону сферы радиуса, равного единице, и поверхность этой зоны равна $2\pi \sin \varphi d\varphi$. Поэтому доля α -частиц, отклоненных в определенный элемент единичной сферы, рассчитанная на единицу

ее площади, иначе говоря вероятность отклонения на единицу пространственного угла, равна

$$W(\varphi) d\varphi = \frac{dn}{2\pi \sin \varphi d\varphi} = \frac{k^2}{4} \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}} = \left(\frac{ZeE}{2Mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}.$$

Это и есть формула рассеяния Резерфорда. Каждая из содержащихся в ней зависимостей (зависимости от Z , M , v , φ) может быть изучена экспериментально посредством расчета рассеянных α -частиц. Правда, возможность наблюдения зависимости от v сравнительно ничтожна, так как имеющийся в нашем распоряжении интервал скорости естественных α -частиц не велик. Вообще говоря формула чрезвычайно точна. Правда, в случае легких атомов необходимо принять во внимание отдачу ядра K при столкновении его с α -частицей, что легко сделать. Значительные расхождения с теорией были найдены только для почти центрального удара (отклонения почти на 180°) у легких атомов (с малым зарядом ядра, и поэтому большим приближением ударяющейся α -частицы к ядру); мы не будем, однако, на этом останавливаться подробнее.

Так как заряд и масса α -частиц известны (γ α -частицы, т. е. иона He^{++} , $M = 4M_H$, $E = 2e$), а скорости их могут быть определены из опытов отклонения, то эта формула может быть использована для определения заряда ядра Z . Для этого нужно только знать число рассеивающих атомов в единице объема (плотность) и сосчитать α -частицы с рассеивающим слоем и без него. Точные наблюдения Чадвика дали для Z значения:

платина 77,4, серебро 46,3, медь 29,3,

между тем как в периодической системе мы находим для этих элементов соответственно значения:

78, 47, 29.

Это превосходное совпадение подтверждает основное допущение о равенстве заряда ядра и атомного номера элемента.

✦ VIII. Комптоновское рассеяние.

(К стр. 50).

Вычисление процесса столкновения светового кванта с электроном мы произведем здесь с применением частной теории относительности. Это тем более уместно, что, с одной стороны, самое вычисление при этом не усложняется, а с другой стороны, найденный результат применим и к случаю рассеяния очень жестких лучей.

Мы исходим при этом вычислении из законов сохранения энергии и импульса. Энергия светового кванта до удара равна $h\nu$, абсолютная величина его импульса равна $\frac{h\nu}{c}$; обозначим те же величины после удара через $h\nu'$ и $\frac{h\nu'}{c}$; для простоты мы примем, что электрон до столкновения покоился; его энергия в таком случае согласно формуле Эйнштейна равна энергии покоя m_0c^2 , соответствующей покоящейся массе m_0 , а его импульс равен нулю. Пусть электрон после столкновения

движется со скоростью v . В таком случае он обладает массой $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$,

энергией $mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ и импульсом $mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$. Можно также

сказать, что электрон обладает после столкновения «кинетической энергией»

$$(m - m_0) c^2 = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

(если разложить эту формулу в ряд по степеням $\frac{v}{c}$, то нетрудно видеть, что для малых скоростей она совпадает с формулой классической механики $\frac{1}{2} m_0 v^2$), тогда как до удара эта энергия была равна нулю.

В таком случае уравнения сохранения энергии и импульса могут быть написаны следующим образом (здесь φ и ψ есть углы рассеяния светового кванта и электрона):

уравнение сохранения энергии:

$$h\nu + m_0 c^2 = h\nu' + mc^2,$$

уравнение сохранения импульса:

$$\begin{cases} \frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \varphi + mv \cos \psi, \\ 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \varphi - mv \sin \psi. \end{cases}$$

Если исключить из двух последних уравнений угол ψ , то мы получим

$$m^2 v^2 c^2 = h^2 (\nu - \nu' \cos \varphi)^2 + (\nu' \sin^2 \varphi) = h^2 (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \varphi).$$

С другой стороны, из закона сохранения энергии следует:

$$m^2 c^4 = [h(\nu - \nu') + m_0 c^2]^2 = h^2 (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu') + 2m_0 c^2 h(\nu - \nu') + m_0^2 c^4.$$

Так как по определению

$$m^2 = \frac{m_0^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

следовательно

$$m^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) = m_0^2,$$

то, вычитая первое уравнение из второго, мы получаем

$$m_0^2 c^4 = -2h^2 \nu \nu' (1 - \cos \varphi) + 2m_0 c^2 h(\nu - \nu') + m_0^2 c^4$$

или

$$(1 - \cos \varphi) = \frac{m_0 c^2}{h} \frac{\nu - \nu'}{\nu \nu'} = \frac{m_0 c^2}{h} \left(\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} \right).$$

Обозначим для сокращения через λ_0 величину

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} = 0,0242 \text{ А},$$

(ее называют Комптоновской длиной волны); тогда мы получим соотношение

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = c \left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v} \right) = (1 - \cos \varphi) \frac{h}{m_0 c} = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Эта формула и приведена в тексте.

IX. Фазовая и групповая скорость.

(К стр. 52).

Для строгого вывода найденного в тексте соотношения $U = \frac{\partial v}{\partial \tau}$ для групповой скорости мы построим сначала самую общую группу волн; она должна иметь форму интеграла Фурье:

$$u(x, t) = \int a(\tau) e^{2\pi i (v t - \tau x)} d\tau;$$

где $v = v(\tau)$ есть функция волнового числа τ .

Предположим, что группа очень узка, т. е. в интеграл входят с конечной амплитудой только те волны, волновые числа которых очень мало отличаются от среднего значения τ_0 . Если положить $\tau = \tau_0 + \tau_1$, далее $v(\tau) = v_0 + v_1(\tau_1)$ и наконец $a(\tau_0 + \tau_1) = b(\tau_1)$, то волновая группа получит следующий вид

$$u(x, t) = A(x, t) e^{2\pi i (v_0 t - \tau_0 x)},$$

где

$$A(x, t) = \int b(\tau_1) e^{2\pi i (\tau_1 t - \tau_1 x)} d\tau_1.$$

Мы можем поэтому рассматривать волновую группу как одну волну с частотой v_0 , волновым числом τ_0 и переменной в пространстве и времени амплитудой $A(x, t)$; мы в праве это сделать потому, что $A(x, t)$ в виду наших предположений есть функция, изменяющаяся медленно по сравнению с показательной функцией $e^{2\pi i (v_0 t - \tau_0 x)}$, так как A изменяется с частотой биения v_1 , очень малой в сравнении с v_0 .

Групповой скоростью называется та скорость, с которой определенное значение амплитуды $A(x, t)$, например ее максимум, перемещается в пространстве. Она определяется, следовательно, из соотношения которое мы получим, дифференцируя по времени уравнение $A(x, t) = \text{const.}$

$$\frac{\partial A}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0.$$

Если обозначить групповую скорость в отличие от фазовой скорости через U , то мы получим

$$U = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{A=\text{const}} = - \frac{\frac{\partial A}{\partial t}}{\frac{\partial A}{\partial x}}.$$

Но очевидно, что

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 2\pi i \int b(\tau_1) v_1 e^{2\pi i (v_1 t - v_1 x)} d\tau_1,$$

$$\frac{\partial A}{\partial x} = -2\pi i \int b(\tau_1) \tau_1 e^{2\pi i (v_1 t - v_1 x)} d\tau_1.$$

Так как согласно нашему допущению группа ограничена очень узким интервалом длин волн, то мы можем разложить $v_1(\tau_1)$ по степеням τ_1

$$v_1(\tau_1) = v(\tau) - v_0 = \left(\frac{dv}{d\tau}\right)_0 \tau_1 + \dots$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\left(\frac{dv}{d\tau}\right)_0 \frac{\partial A}{\partial x},$$

и мы получим, таким образом, для групповой скорости выражение

$$U = \frac{dv}{d\tau},$$

тогда как фазовая скорость определяется выражением

$$u = \frac{v}{\tau}.$$



Х. Теория Гамильтона и переменные действия.

(К стр. 70).

Рассмотрим коротко механику условно-периодических движений и соответствующие правила квантования. По Г а м и л ь т о н у движение системы полностью определено, если задана энергия, как функция координат q_k и импульсов p_k , или так называемая функция Г а м и л ь т о н а $H(q_1, q_2, \dots; p_1, p_2, \dots)$. (В случае обыкновенных прямоугольных координат импульсы p_k равны $m_k \dot{q}_k$; точка означает здесь, как и в дальнейшем, дифференцирование по времени). Тогда мы можем написать следующие уравнения движения:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Из них сразу можно получить закон сохранения энергии; действительно, беря полную производную H по времени, мы получим, принимая во внимание уравнения движения

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k \right\} = 0,$$

т. е. постоянство энергии $H(q_k, p_k) = E$ системы.

Вместо пары (p_k, q_k) можно ввести любую другую пару канонически сопряженных переменных, причем канонические переменные именно тем и характеризуются, что к ним применимы уравнения типа приведенных выше уравнений движения. Отыскание такого канонического преобразования приводит к математической проблеме (так называемому дифференциальному уравнению Г а м и л ь т о н а - Я к о б и), которая во многих случаях поддается решению. Допустим здесь, что мы можем найти решение. Тогда проблема интегрирования уравнений движения может быть сформулирована следующим образом: должны быть найдены новые канони-

ческие переменные (J_k, ω_k), такие, чтобы энергия зависела только от J_k , но не от ω_k . Тогда из уравнений движения следует: $\dot{J}_k = -\frac{\partial H}{\partial \omega_k} = 0$, следовательно, J_k остается в течение всего движения постоянным. С другой стороны, $\omega_k = \nu_k = \frac{\partial H}{\partial J_k}$ в виду постоянства J_k тоже постоянно во времени, а само ω_k линейно возрастает со временем: $\omega_k = \nu_k t$. Тем самым проблема интегрирования в новых координатах решена и остается только произвести обратное преобразование.

Система называется однократно или многократно периодической, если определенные сейчас переменные могут быть найдены таким образом, что каждая Декартова координата периодична относительно ω_k , т. е. может быть представлена в виде ряда Фурье

$$\begin{aligned} x &= \sum_{\tau_1, \tau_2, \dots} a_{\tau_1, \tau_2, \dots} e^{2\pi i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots)} = \\ &= \sum_{\tau_1, \tau_2, \dots} a_{\tau_1, \tau_2, \dots} e^{2\pi i(\nu_1 \tau_1 + \nu_2 \tau_2 + \dots)} t \end{aligned}$$

Коэффициенты $a_{\tau_1, \tau_2, \dots}$ представляют собой функции величин J_k . В случае периодического движения J_k носит название переменной действия, а ω_k — угловой переменной. Пример этого рода мы видели уже в случае ротатора. В качестве канонических координат мы воспользовались там азимутом φ и вращательным импульсом p . Тогда Гамильтонова функция $H = \frac{p^2}{2A}$, откуда получаются уравнения движения:

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{A} = \omega, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0;$$

решения их:

$$p = \text{const} \quad \text{и} \quad \varphi = \omega t.$$

Прямоугольная координата имеет при этом вид:

$$x = ae^{i\varphi} = ae^{i\omega t}.$$

Эренфест доказал, что переменные действия J_k адиабатически инвариантны, т. е., что J_k есть величины, допускающие квантование. Мы постулируем поэтому для J_k условия квантования:

$$J_k = h n_k \quad (n_k \text{ — целое число}).$$

Но мы можем поставить лишь столько таких условий, сколько в движении содержится несоизмеримых частот. Это можно понять так. Рассмотрим, например, две степени свободы; в показателе степени ряда Фурье стоит тогда сумма $\nu_1 \tau_1 + \nu_2 \tau_2$ с целочисленными τ_1 и τ_2 . Если, например, $\nu_1 = k\nu_2$, где k есть целое число, то $\nu_1 \tau_1 + \nu_2 \tau_2 = \nu_2 (k\tau_1 + \tau_2)$. Выражение $k\tau_1 + \tau_2$ одновременно с τ_1 и τ_2 пробегает все целые значения. Таким образом мы на самом деле имеем только однократно периодический процесс, однократно периодический ряд Фурье, и ясно, что в таком случае может существовать только одно условие квантования. Такой случай носит название вырождения.

Нахождение канонических переменных J_k и ω_k возможно в том случае, если переменные разделяются, т. е. если после решения уравнений движения каждое p_k зависит только от соответствующего q_k .

$$p_k = p_k(q_k).$$

В этом случае можно показать, что переменная действия J_k , соответствующая k -му периоду, равна

$$J_k = \oint p_k dq_k,$$

причем интеграл нужно взять по всему периоду. Поэтому в случае таких разделяющихся переменных можно сразу написать условия квантования

$$\oint p_k dq_k = h n_k.$$

Из этих условий непосредственно не видно, имеется ли вырождение или нет. Поэтому, до применения их необходимо точно исследовать, каково истинное число несоизмеримых периодов системы. Однако часто (Зоммерфельд) бывает удобно не обращать на это внимание и спокойно выписывать лишние условия квантования. Физически наблюдаемые величины, как энергия, импульс и так далее, зависят только от известных комбинаций квантовых чисел $n_1, n_2, \dots$, так что для выражения их достаточно меньшего количества целых чисел. Таким образом мы не можем здесь получить противоречий. Зато, с другой стороны, имеется следующее преимущество: если вырожденная система, например, возмущается каким-либо внешним электрическим или магнитным полем, то вырождение вообще говоря исчезает и появляется новый основной период, несоизмеримый со старыми. Если невозмущенная система была описана соответствующими переменными, принимая во внимание и новый период, то при небольших возмущениях можно взять квантовые условия такие же, как и для невозмущенной системы. Пример этому мы найдем в Келлеровской задаче.

XI. Квантование эллиптических орбит в теории Бора.

(К стр. 75).

Квантование эллиптических орбит в атоме Бора происходит по описанному в приложении X методу, по которому движение описывается большим числом периодов, чем оно на самом деле имеет.

Сформулируем сначала классические законы движения для двух частиц, притягивающих друг друга по закону Кулона и обладающих массами m и M и зарядами $-e$ и Ze . (Они вполне соответствуют законам движения в небесной механике, но только там притягивающая сила есть сила тяготения). Если обозначим координаты электрона и ядра через (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) , то энергия W равна

$$W = \frac{m}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{M}{2} (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) - \frac{Ze^2}{r}.$$

Если принять, что центр тяжести системы находится в покое, то для его координаты X имеем $m x_1 + M x_2 = 0$; если ввести относительные координаты x, y, z ($x = x_2 - x_1, \dots$ как новые переменные, то

$$x_1 = \frac{-M}{M+m} x, \quad x_2 = \frac{m}{M+m} x.$$

То же самое относится к соответствующим составляющим скорости. Соответствующий член кинетической энергии равен в таком случае

$$\frac{m}{2} \dot{x}_1^2 + \frac{M}{2} \dot{x}_2^2 = \frac{\mu}{2} \dot{x}^2$$

где μ означает так называемую эффективную массу $\mu = \frac{mM}{M+m}$ (см. в п. 21 замечания о движении ядра). Мы можем поэтому рассматривать эту проблему как проблему Кеплера для движения относительно центра тяжести с координатами x, y, z и с эффективной массой μ .

Для таких движений вокруг неподвижного центра кроме закона сохранения энергии имеет место также закон площадей (закон сохранения вращательного импульса). Закон этот прежде всего утверждает, что движение происходит в некоторой плоскости. Возьмем эту плоскость в качестве плоскости xy и введем на ней полярные координаты при помощи уравнений $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$. Тогда закон сохранения вращательного импульса имеет вид

$$\mu r^2 \dot{\varphi} = p_{\varphi} = \text{const.}$$

Энергия в полярных координатах равна

$$W = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{r} = \text{const.}$$

Если исключить отсюда $\dot{\varphi}$ с помощью закона площадей и принять во внимание, что

$$\dot{\varphi} = \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{p_{\varphi}}{\mu r^2} \frac{dr}{d\varphi},$$

то

$$W = \frac{p_{\varphi}^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^4} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \right\} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Здесь удобно ввести новую переменную $\rho = \frac{1}{r}$; тогда для ρ получается дифференциальное уравнение:

$$W = \frac{p_{\varphi}^2}{2\mu} \left\{ \left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 + \rho^2 \right\} - Ze^2 \rho.$$

Решение этого уравнения легко найти, если его опять продифференцировать по φ ; если сократить затем на $\frac{d\rho}{d\varphi}$, то получится дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2 \rho}{d\varphi^2} + \rho - \frac{Ze^2 \mu}{p_{\varphi}^2} = 0,$$

общее решение которого, как известно, имеет вид

$$\rho = \frac{Ze^2 \mu}{p_{\varphi}^2} + C \cos(\varphi - \varphi_0)$$

с двумя постоянными C и φ_0 . Вторая из них может быть исключена, если выбрать соответствующее начало отсчета для φ . Обозначим еще для краткости

$$q = \frac{p_{\varphi}^2}{e^2 Z \mu}, \quad e = Cq = \frac{C p_{\varphi}^2}{e^2 Z \mu};$$

тогда

$$r = \frac{1}{\rho} = \frac{q}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.$$

Это уравнение выражает, как известно, коническое сечение. Для того чтобы получить периодическое движение, и, следовательно, коническое сечение, полностью лежащее в конечной части пространства, знаменатель в приведенном полярном уравнении никогда не должен быть равен нулю, а следовательно, мы должны иметь $|\varepsilon| < 1$. Перигелий, т. е. наименьшее значение r , мы получаем при азимуте $\varphi = 0$; тогда $r_1 = \frac{q}{1 + \varepsilon}$.

Афелию соответствует $\varphi = \pi$, следовательно $r_2 = \frac{q}{1 - \varepsilon}$. Отсюда получаем для большей полуоси a выражение

$$a = \frac{r_1 + r_2}{2} = \frac{q}{1 - \varepsilon^2}.$$

При $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ мы получаем полупараметр $r = q$ эллипса (см. рис. 45). Далее не трудно убедиться, что ε есть относительный эксцентриситет, а малая полуось определяется выражением $b = \frac{q}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$. Чтобы получить энергию движения, мы подставим уравнение эллипса в приведенное выше выражение W и получим:

$$W = \frac{p_\varphi^2}{2\mu} \left[\left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 + \rho^2 \right] - Ze^2\rho = \frac{p_\varphi^2}{2\mu} \left[C^2 + \left(\frac{Ze^2\mu}{p_\varphi^2} \right)^2 \right] - \frac{Ze^2\mu}{p_\varphi^2} = -\frac{e^2Z}{2a}.$$

Мы получили, следовательно, ту же формулу, что и в случае круговой орбиты (см. п. 21), только радиус заменен большой полуосью.

Теперь мы выпишем два квантовых условия, хотя существует только один период

$$\oint p_r dr = n'h, \quad \oint p_\varphi d\varphi = kh.$$

В виду постоянства p_φ второе условие сразу дает

$$p_\varphi = \frac{h}{2\pi} k.$$

Не столь просто вычислить первый интеграл; здесь мы имеем

$$n'h = \oint p_r dr = \oint \mu \dot{r} dr = \oint \mu \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} d\varphi = p_\varphi \oint \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi.$$

Дело сводится, следовательно к вычислению интеграла

$$J = \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2},$$

взятого по полному обороту, т. е. от 0 до 2π . Интегрирование по частям дает

$$J = \left[\frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \right]_0^{2\pi} - \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi = - \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi.$$

Если умножить второе выражение на $+2$, а первое на -1 и сложить их, то мы получим

$$J = - \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi + 2\varepsilon \cos \varphi (1 + \varepsilon \cos \varphi)}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} d\varphi = \\ = - \int_0^{2\pi} \frac{1 + 2\varepsilon \cos \varphi + \varepsilon^2 \cos^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} d\varphi + \int_0^{2\pi} \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} d\varphi.$$

Первый из этих двух интегралов может быть определен сразу и оказывается равным -2π ; второй мы, в силу уравнения эллипса, пишем в следующем виде

$$\int_0^{2\pi} \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} d\varphi = \frac{(1 - \varepsilon^2)}{q^2} \int_0^{2\pi} r^2 d\varphi,$$

откуда видно, что этот интеграл только множителем $\frac{(1 - \varepsilon^2)}{q^2}$ отличается от удвоенной площади эллипса, которая, как известно, равна πab , где a и b означают полуоси эллипса. Если подставить найденные для них значения, то первое квантовое условие окончательно получается в виде

$$n'h = -2\pi p_\varphi + p_\varphi \frac{(1 - \varepsilon^2)}{q^2} 2\pi \frac{q^2}{(1 - \varepsilon^2)^{\frac{3}{2}}} = -hk + \frac{2\pi p_\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$$

или

$$\frac{4\pi^2 p_\varphi^2}{1 - \varepsilon^2} = 4\pi^2 e^2 Z \mu a = h^2 (n' + k)^2.$$

Если положить

$$n' + k = n,$$

то

$$a = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 e^2 \mu Z}$$

и отсюда энергия

$$E = -\frac{e^2 Z}{2a} = -\frac{2\pi^2 e^4 \mu Z^2}{h^2 n^2} = -\frac{R h}{n^2}.$$

Таким образом мы получили формулу Бальмера с правильным коэффициентом, пользуясь теорией Бора.

В этом выводе мы ввели сначала два квантовых условия и вместе с тем два квантовых числа: радиальное квантовое число n' и азимутальное k . Так как, однако, орбита однократно периодична, то применение обоих квантовых чисел для определения уровней энергии оказалось излишним, потому что в выражение этих уровней вошла только сумма n обоих квантовых чисел. Это квантовое число носит название главного квантового числа, так как оно одно в невозмущенной задаче определяет положение уровней.

Значение двух других квантовых чисел выясняется лишь тогда, когда вырождение уничтожается каким-либо возмущением (отклонения от Кулоновского поля, учет релятивистской переменности массы, внешнее поле и т. д.). Можно, однако, чисто геометрически составить себе представление

• значении квантовых чисел, рассматривая самую эллиптическую орбиту. Если через

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu e^2}$$

обозначить радиус первой Боровской круговой орбиты, то большая полуось эллипса определяется выражением

$$a = \frac{a_0}{Z} n^2.$$

Применяя прежние формулы, мы можем аналогичным образом получить для малой полуоси b и для полупараметра следующие значения:

$$b = \frac{a_0}{Z} nk, \quad q = \frac{a_0}{Z} k^2.$$

Поэтому отношение осей равно $\frac{b}{a} = \frac{k}{n}$. При $n = k$ получаются круговые орбиты атома Бора, а при $k = 0$ — так называемые маятниковые орбиты (прямые, проходящие через ядро), которые, как указано в тексте, должны быть исключены.

ХII. Осциллятор по матричной механике.

(К стр. 84).

Чтобы выяснить основную идею матричной механики, мы остановимся на одном примере, именно примере линейного гармонического вибратора. Будем исходить из его классической функции энергии

$$W = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{f}{2} q^2,$$

которая приводит к следующим уравнениям движения:

$$\dot{p} = -fq, \quad \dot{q} = \frac{p}{\mu} \quad \text{или} \quad \ddot{q} = -\frac{f}{\mu} q = -\omega_0^2 q \quad \left(\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \right).$$

Как мы говорили уже в тексте, разница между классической и квантовой механикой заключается в том, что p и q рассматриваются не как обыкновенные функции времени, а как матрицы, элемент которых q_{nm} означает квантовые амплитуды, соответствующие переходам между обоями уровнями энергии E_n и E_m ; его квадрат есть мера интенсивности испускаемой при этом переходе спектральной линии, точно так, как в классической механике такой мерой служит квадрат амплитуды q^2 . Введя матрицы в классические уравнения движения, мы должны еще присоединить в качестве квантового условия перестановочное соотношение

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}.$$

Решение этих уравнений не представляет труда. Попытаемся решить уравнение движения $\ddot{q} + \omega_0^2 q = 0$ при помощи матрицы q_{nm} . Этому уравнению должен удовлетворять каждый элемент матрицы в отдельности:

$$q_{nm} + \omega_0^2 q_{nm} = 0.$$

Если положить

$$q_{nm} = q_{nm}^{(0)} e^{i\omega_{nm}t},$$

то

$$(\omega_0^2 - \omega_{nm}^2) q_{nm} = 0,$$

т. е. либо $q_{nm} = 0$, либо $\omega_{nm} = \pm \omega_0$. Таким образом все q_{nm} равны нулю за исключением тех, для которых $\omega_{nm} = +\omega_0$ или $\omega_{nm} = -\omega_0$. Так как мы пока еще совершенно свободны в установлении нумерации матричных элементов, то установим эту нумерацию следующим образом:

Частота $\omega_{nm} = +\omega_0$ соответствует переходу от n -го состояния к $(n+1)$ состоянию (излучение), $\omega_{nm} = -\omega_0$ соответствует переходу от n -го состояния к $(n-1)$ -му (поглощение), так что

$$q_{nm} = 0, \text{ если } m \neq n \pm 1, \\ q_{nm} \neq 0, \text{ если } m = n \pm 1.$$

Выбор такой нумерации впоследствии окажется целесообразным, так как в таком случае строчкам или столбцам матрицы с более высокими показателями будут соответствовать более высокие энергетические уровни. Мы должны, однако, подчеркнуть, что, устанавливая такую нумерацию, мы не наносим ущерба общности решения. Матрица координаты имеет, следовательно, следующий вид:

$$(q_{nm}) = \begin{pmatrix} 0 & q_{12} & 0 & 0 & \dots \\ q_{21} & 0 & q_{23} & 0 & \dots \\ 0 & q_{32} & 0 & q_{34} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Аналогичный вид имеет и матрица импульса; из $p = m\dot{q}$ следует

$$p_{nm} = i\mu\omega_{nm}q_{nm}$$

а поэтому, принимая во внимание сказанное выше относительно ω_{nm} , мы получаем

$$(p_{nm}) = i\mu \begin{pmatrix} 0 & \omega_{12}q_{12} & 0 & 0 & \dots \\ \omega_{21}q_{21} & 0 & \omega_{23}q_{23} & 0 & \dots \\ 0 & \omega_{32}q_{32} & 0 & \omega_{34}q_{34} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \\ = i\mu\omega_0 \begin{pmatrix} 0 & -q_{12} & 0 & 0 & \dots \\ q_{21} & 0 & -q_{23} & 0 & \dots \\ 0 & q_{32} & 0 & -q_{34} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Главным образом нас в этой проблеме интересует вопрос об уровнях энергии. Вычислим, поэтому, при помощи полученных матриц координаты и импульса матрицу энергии, пользуясь для нее классической функцией энергии

$$W = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{f}{2} q^2 = \frac{1}{2\mu} (p^2 + \mu^2\omega_0^2 q^2).$$

Для этого мы должны вычислить квадраты q^2 и p^2 . Это мы можем сделать при помощи приведенного в тексте правила умножения матриц. Если a и b суть две матрицы, то произведение их $c = ab$ имеет элементы

$$c_{nm} = \sum_k a_{nk} b_{km}.$$

Применив это правило, мы легко получим выражения

$$q^2 = \begin{pmatrix} q_{12} q_{21} & 0 & q_{12} q_{23} & \dots \\ 0 & q_{21} q_{12} + q_{23} q_{32} & 0 & \dots \\ q_{32} q_{21} & . & q_{32} q_{23} + q_{34} q_{43} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

и

$$p^2 = \mu^2 \omega_0^2 \begin{pmatrix} q_{12} q_{21} & 0 & -q_{12} q_{23} & \dots \\ 0 & q_{21} q_{12} + q_{23} q_{32} & 0 & \dots \\ -q_{32} q_{21} & 0 & q_{32} q_{23} + q_{34} q_{43} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Если подставить эти матрицы в выражение энергии, получаем матрицу энергии

$$W = \mu \omega_0^2 \begin{pmatrix} q_{12} q_{21} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} q_{12} + q_{23} q_{32} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_{32} q_{23} + q_{34} q_{43} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

В этой матрице замечательно прежде всего то, что в ней отличны от нуля только элементы, стоящие в главной диагонали. Это эквивалентно закону сохранения энергии, т. е. постоянству ее во времени, так как временные множители в диагональных членах выпадают; так, например, в первом члене временной множитель $e^{i\omega_{12}t} e^{i\omega_{21}t}$ равен 1 в виду того, что $-\omega_{12} = \omega_{21} = \omega_0$.

Отдельные члены главной диагонали представляют энергии отдельных состояний, так что элемент W_{nn} , например, есть энергия n -ого квантового состояния. В матрицу энергии входят элементы не вполне еще определенной координатной матрицы. Но их можно вычислить при помощи перестановочного соотношения $pq - qp = \frac{\hbar}{2\pi i}$ и тогда определятся и энергетические уровни.

Если подставить в перестановочное соотношение матрицы координаты и импульса и перемножить их по тем же правилам, что и прежде, то мы получим следующую матрицу:

$$(pq - qp) = -2i\mu\omega_0 \begin{pmatrix} q_{12} q_{21} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_{23} q_{32} - q_{21} q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_{34} q_{43} - q_{32} q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Она должна быть равна $\frac{h}{2\pi i}$ или точнее $\frac{h}{2\pi i}$, умноженному на следующую единичную матрицу

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Обе матрицы должны, следовательно, почленно совпадать; это приводит к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} q_{12} \quad q_{21} &= \frac{h}{4\pi i \omega_0}, \\ q_{23} \quad q_{32} - q_{12} \quad q_{21} &= \frac{h}{4\pi i \omega_0}, \\ q_{34} \quad q_{43} - q_{23} \quad q_{32} &= \frac{h}{4\pi i \omega_0}, \\ \dots & \end{aligned}$$

Эта система уравнений может быть решена последовательно; мы получаем:

$$q_{n, n+1} \quad q_{n+1, n} = n \frac{h}{4\pi i \omega_0},$$

Если подставить эти выражения в матрицу энергии, то для n -ого диагонального члена мы получаем выражение

$$\begin{aligned} W_{nn} E_n &= \mu \omega_0^2 (q_{n, n+1} q_{n+1, n} + q_{n, n-1} q_{n-1, n}) = \\ &= \frac{h \omega_0}{4\pi} (2n + 1) = h \nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Таким образом мы и здесь получаем систему термов в виде ряда равноотстоящих уровней энергии, как в теории Бора. Единственная разница заключается в том, что вся система термов квантовой механики смещена сравнительно с системой Бора на половину кванта энергии. Эта разница не дает себя знать в спектре, но она играет известную роль в вопросах статистических. Важен, в всяком случае, тот факт, что линейный гармонический вибратор обладает в самом низком состоянии энергией $\frac{1}{2} h \nu_0$, так называемой нулевой энергией.

ХIII. Осциллятор по волновой механике.

(К стр. 89).

Мы приводим в этом приложении решение волнового уравнения для линейного гармонического осциллятора:

$$\left\{ \frac{d^2}{dq^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{f}{2} q^2 \right) \right\} \psi = 0.$$

Если ввести обозначения

$$\lambda = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad \alpha = \frac{2\pi m \omega_0}{h} = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h} \quad \left(\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \sqrt{\frac{f}{m}} \right),$$

то мы получим уравнение:

$$\left\{ \frac{d^2}{dq^2} + \lambda - \alpha^2 q^2 \right\} \psi = 0.$$

λ есть характеристическое число (параметр, определяющий «собственные значения» энергии, т. е. возможные энергетические уровни), и мы должны отыскать такие значения λ , при которых уравнение имеет решение конечное и однозначное во всем пространстве.

Решение уравнения найти не трудно. Если характеристическое число $\lambda_0 = \alpha$, то решение уравнения

$$\psi = a_0 e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} = a_0 e^{-\frac{2\pi^2 m v_0 q^2}{h}},$$

в чем не трудно убедиться, если подставить его в волновое уравнение. Соответствующая энергия равна

$$E_0 = \frac{h^2 \alpha}{8\pi^2 m} = \frac{h v_0}{2}.$$

Мы увидим дальше, что это — энергетически наиболее низкий терм и ему поэтому соответствует основное состояние. Таким образом мы здесь получили тот же результат, что и при помощи матричного исчисления, а именно, что основное состояние гармонического вибратора обладает нулевой энергией, равной половине Планковского кванта энергии.

Для отыскания остальных решений волнового уравнения целесообразно написать ψ в виде

$$\psi = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} v(q).$$

С математической точки зрения возможно взять показатель со знаком плюс; однако с точки зрения физической это было бы неправильно, так как в этом случае волновая функция с увеличением x возрастала бы неограниченно. Подставляя это выражение в дифференциальное уравнение, мы получим после простого вычисления дифференциальное уравнение для v :

$$\frac{d^2 v}{dq^2} - 2\alpha q \frac{dv}{dq} + (\lambda - \alpha) v = 0;$$

множитель $e^{-\frac{\alpha}{2} q^2}$ может быть сокращен вследствие однородности уравнения. Преимущество этого дифференциального уравнения перед волновым уравнением заключается в следующем: если написать функцию $v(q)$ в виде ряда, расположенного по степеням q

$$v = \sum_{v=0}^{\infty} a_v \cdot q^v$$

и подставить этот ряд в дифференциальное уравнение, то, приравняв нулю коэффициенты при отдельных степенях q в левой части уравнения, мы получим следующую двучленную рекуррентную формулу:

$$(\nu + 2)(\nu + 1) a_{\nu+2} + [\lambda - \alpha(2\nu + 1)] a_\nu = 0,$$

тогда как попытка решить волновое уравнение при помощи степенного ряда для ψ приводит к трехчленной формуле. Из полученной нами рекуррентной формулы можно определить отдельные коэффициенты.

Более подробное исследование показывает, однако, что полученный таким образом ряд в пределе $q \rightarrow \infty$ растет быстрее, чем $e^{\frac{\alpha}{2} q^2}$, так что волновая функция неограниченно возрастает на бесконечности. Мы получим волновую функцию, конечную при $q \rightarrow \infty$ и, значит, более медленного увеличения степенного ряда, чем $e^{\frac{\alpha}{2} q^2}$, в том случае, когда этот ряд обрывается. Это имеет место при некоторых отдельных значениях параметра λ , причем из формулы не трудно видеть, что ряд обрывается членом $v = n$, когда множитель a_n равен нулю, т. е. когда

$$\lambda = \lambda_n = \alpha(2n + 1).$$

Если подставить сюда значение λ , мы получим следующее выражение для энергии:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Можно строго доказать, что эти значения E — единственные, при которых дифференциальное уравнение имеет допустимое решение. Сами эти решения нас здесь не интересуют; они представляют собой произведения приведенной выше показательной функции на конечный полином относительно x порядка n ; полиномы эти известны в математической литературе под названием полиномов Эрмита. Для нас важно то обстоятельство, что по волновой механике мы получаем для гармонического вибратора те же энергетические уровни, что и по матричной механике, а именно ряд равноотстоящих уровней. Характерное же отличие от теории Бора заключается в смещении уровней на половину расстояния между ними $\frac{h\nu_0}{2}$.

XIV. Колебания круговой мембраны.

(К стр. 89).

Решение уравнения колебаний круговой мембраны

$$\Delta\psi + \lambda\psi = 0 \quad \left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

легко может быть получено в полярных координатах. Дифференциальное уравнение получает тогда, как известно, следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \lambda\psi = 0.$$

Не трудно заметить, что решение можно написать в виде произведения функции R , зависящей только от r и функции Φ , зависящей от φ : переменные разделяются в полярных координатах. Дифференциальное уравнение распадается на два дифференциальных уравнения с двумя независимыми переменными r и φ (через m^2 мы обозначаем параметр разделения)

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \lambda R - \frac{m^2}{r^2} R &= 0; \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi &= 0. \end{aligned}$$

Решение второго уравнения

$$\Phi = \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} (\pm m\varphi).$$

Мы предъявляем к функции колебания требование, чтобы она была однозначна. Но это невозможно, если m не есть целое число, ибо в таком случае с увеличением φ на полный оборот 2π мы получали бы каждый раз другое значение для волновой функции; следовательно, параметр разделения m должен быть целым числом ($m \geq 0$).

Дифференциальное уравнение для радиальной функции есть, как известно, уравнение функции Бесселя $J_m(\sqrt{\lambda}r)$ m -ого порядка с аргументом $\sqrt{\lambda}r$. Мы должны здесь, однако, принять во внимание граничные условия. Мы принимаем, что мембрана неподвижно закреплена на краю так, что для всех точек края $R(\rho) = 0$ (ρ есть радиус мембраны). Но функция Бесселя любого порядка имеет бесчисленное множество нулей (так как для не очень малых значений аргумента она имеет синусоидальный характер); нули Бесселевой функции $J_m(z)$ мы обозначим через $z_0, z_1, z_2, \dots$. Для выполнения граничного условия аргумент Бесселевых функций должен при $r = \rho$ совпадать с одним из этих нулей. Поэтому возможны не все значения параметра, а только те, для которых

$$\sqrt{\lambda}\rho = z_0 \text{ или } z_1, \text{ или } z_2, \dots$$

В первом случае функция колебания не обладает никакими другими нулями кроме нуля при $r = \rho$ и (в случае $m > 0$) при $r = 0$. Во втором случае она имеет еще один нуль, в третьем случае — еще два нуля, и вообще для собственного значения

$$\sqrt{\lambda_n}\rho = z_n$$

она имеет еще n нулей (узловых линий, см. рис. 56).

XV. Решение уравнения Шредингера для проблемы Кеплера.

(К стр. 89).

Уравнение это имеет следующий вид:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2Z}{r} \right) \psi = 0.$$

Если ввести сферические координаты r, θ, φ , то мы получим дифференциальное уравнение

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2Z}{r} \right) \right\} \psi = 0.$$

Это уравнение тоже можно разделить на три уравнения, полагая

$$\psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi).$$

Эти три уравнения имеют вид:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2Z}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0,$$

$$\left\{ \frac{d^2}{d\theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{d}{d\theta} + \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} \Theta = 0,$$

$$\left\{ \frac{d^2}{d\varphi^2} + m^2 \right\} \Phi = 0,$$

где m (как и раньше) и λ суть параметры разделения. Решение третьего уравнения мы уже знаем:

$$\Phi = \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} (m\varphi)$$

или

$$\Phi = e^{im\varphi};$$

m должно быть целым числом, так как иначе Φ не было бы однозначным.

Второе дифференциальное уравнение есть уравнение шаровой функции $P_l^m(\cos \theta)$, если λ имеет значение $l(l+1)$ и $|m| \leq l$; при других значениях λ уравнение не имеет однозначного решения. Доказательство приведем в общем виде, вводя шаровую функцию общего вида $Y_l(\theta, \varphi)$ от переменных θ и φ .

Если для сокращения ввести обозначение

$$\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

так что

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda}{r^2},$$

то $Y_l(\theta, \varphi)$ должно удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0.$$

Общее решение этого уравнения можно получить следующим образом: рассмотрим однородный полином l -ой степени относительно x, y, z , удовлетворяющий уравнению Лапласа

$$\Delta U_l = 0.$$

Если определить функцию Y_l от отношений $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$, т. е. от углов θ и φ , посредством уравнения

$$U_l = r^l Y_l$$

и подставить это выражение в уравнение $\Delta U_l = 0$, то, дифференцируя по r , мы получим

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r^l Y_l + \frac{\Lambda}{r^2} r^l Y_l \equiv r^{l-2} [\Lambda Y_l + l(l+1) Y_l] = 0.$$

Это значит, что определенные выше функции представляют собой решения дифференциального уравнения $\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0$ для случая, когда

$$\lambda = l(l+1).$$

Можно показать, что для других значений λ не существуют однозначные решения этого уравнения. Поэтому характеристические числа уравнения

$$\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0$$

равны $l(l+1)$. Легко сосчитать число произвольных параметров, содержащихся в каждой функции l -го порядка. Самый общий однородный

полином l -ой степени относительно x, y, z содержит $\frac{(l+1)(l+2)}{2}$ произвольных постоянных (один член с x^l , два с x^{l-1} , три с x^{l-2} и т. д. и наконец $l+1$ членов, не содержащих x). Но между этими постоянными существуют известные соотношения, определяемые требованием, чтобы $\Delta U_l = 0$. Это уравнение эквивалентно $\frac{l(l-1)}{2}$ уравнениям, определяющим коэффициенты, так как ΔU_l есть однородная функция степени $l-2$ и каждое ее слагаемое должно быть равно нулю. Следовательно, U_l содержит

$$\frac{(l+1)(l+2) - l(l-1)}{2} = 2l + 1$$

независимых коэффициентов. Следовательно, существует $2l+1$ линейно независимых функций l -го порядка. Если написать их в обычном виде $Y_l^{(m)} = P_l^m e^{im\varphi}$, третье (магнитное) квантовое число m может иметь $2l+1$ различных значений.

Перейдем теперь к дифференциальному уравнению для радиальной функции R :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0.$$

Решение его должно быть непрерывным и конечным для всех значений r от нуля до бесконечности. нас здесь интересуют прежде всего собственные значения E , для которых это уравнение имеет допустимые решения. В частности рассмотрим тот случай, когда $E < 0$; он соответствует эллиптическим орбитам теории Бора; электрону нужно сообщить энергию, чтобы вырвать его из атома или — правильнее выражаясь — перенести на бесконечно большое расстояние от ядра. Случай $E > 0$ соответствует гиперболическим орбитам Бора.

Для упрощения введем рациональные единицы; будем измерять радиус в единицах, равных Боровскому радиусу $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2 Z}$, а энергию в единицах, равных Боровской энергии основного состояния атома водорода $E_0 = \frac{\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2}$, т. е.

$$r = \rho \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2 Z}, \quad E = \varepsilon \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2}.$$

Тогда волновое уравнение упростится и примет следующий вид:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R = 0.$$

Зададимся сначала вопросом о поведении функции R при очень больших значениях ρ . Зачеркнем поэтому в дифференциальном уравнении члены с $\frac{1}{\rho}$ и $\frac{1}{\rho^2}$, так что асимптотическое поведение функции будет определяться уравнением $\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \varepsilon \right\} R_\infty = 0$. Решение этого уравнения $R_\infty = e^{\pm \rho \sqrt{\varepsilon}}$; однако верхний знак взять нельзя, так как в этом случае волновая функция будет расти экспоненциально при увеличении r и ρ и потому не может являться собственной функцией.

Другая критическая точка — это нуль. Вблизи ее мы получим приближенное решение, если в дифференциальном уравнении зачеркнем члены, которые при $\rho = 0$ стремятся к бесконечности медленнее, чем $\frac{1}{\rho^2}$

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R_0 = 0.$$

Здесь решения будут: $R_0 = \rho^l$ и $R_0 = \rho^{-l-1}$; из них второе решение не годится, так как вблизи нуля оно становится бесконечным.

Теперь мы знаем ход искомой функции в обеих особых точках: $\rho = 0$ и $\rho = \infty$. Очевидно, что для полной функции R мы должны принять

$$R = e^{-\rho \sqrt{\varepsilon}} \rho^l f(\rho),$$

где f есть функция ρ , которая в этих двух точках должна быть регулярна, т. е. не должна возрастать на бесконечности быстрее, чем $e^{+\rho \sqrt{\varepsilon}}$ и благодаря которой характер функции меняется в переходной области, так что она из степенной превращается в показательную. Если подставить это выражение в дифференциальное уравнение, то для f получится уравнение

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{df}{d\rho} - 2\sqrt{\varepsilon} \frac{df}{d\rho} + \frac{2}{\rho} [1 - \sqrt{\varepsilon}(l+1)] f = 0.$$

Попытаемся решить его при помощи ряда, расположенного по степеням ρ (или, лучше, $2\rho\sqrt{\varepsilon}$), и положим для этого

$$f = \sum_0^{\infty} a_v (2\sqrt{\varepsilon}\rho)^v.$$

Если подставить это выражение в дифференциальное уравнение и несколько иначе расположить его члены, то мы получим

$$\begin{aligned} & \sum_{v=0}^{\infty} a_v (2\sqrt{\varepsilon}\rho)^{v-2} v(v+2l+1) - \\ & - \sum_{v=0}^{\infty} a_v (2\sqrt{\varepsilon}\rho)^{v-1} \left(v+l+1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) = 0. \end{aligned}$$

Этот ряд должен быть почленно равен нулю, так что для коэффициентов получается рекуррентная формула

$$a_{v+1} (v+1) (v+2l+2) = a_v \left(v+l+1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right).$$

При $\varepsilon = 0$ функция f , разумеется, конечна и равна первому члену a_0 . На бесконечности же f становится бесконечно большой и, как показывает более точный анализ, растет быстрее, чем $e^{+\rho \sqrt{\varepsilon}}$, если ряд для f не обрывается; если же ряд обрывается, то хотя f и стремится к бесконечности, но сама функция R становится равной нулю из-за множителя

$e^{-r/\sqrt{\epsilon}}$. Условие обрыва ряда вытекает из приведенной выше формулы; он обрывается после n_r -ого члена, если

$$n_r + l + 1 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}.$$

Следовательно, $\frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$ должно быть равно целому положительному числу отличному от нуля, т. е.

$$\epsilon = \frac{1}{n^2},$$

если принять $n = n_r + l + 1$; n называется главным квантовым числом, n_r — радиальным квантовым числом.

Таким образом мы только для определенных дискретных значений параметра ϵ получаем решения дифференциального уравнения, удовлетворяющие требованиям конечности, непрерывности и однозначности, именно для значений $\epsilon = \frac{1}{n^2}$; поэтому возможны только определенные уровни энергии

$$E = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2} = -\frac{h R_0 Z^2}{n^2},$$

т. е. как раз те, которые ввела теория Бора для объяснения спектров.

Заметим, еще, что полиномы f носят название полиномов Лагерра. Мы не будем, однако, на них далее останавливаться, упомянем лишь, что их нулевые точки определяют положение узловых поверхностей $r = \text{const}$, причем R имеет n_r узлов, если не считать нулевых точек при $r = 0$ (в случае $l > 0$) и $r = \infty$.

ХVI. Полный вращательный импульс.

(К стр. 91).

В тексте мы ввели операторы, соответствующие составляющим вращательного импульса.

$$M_x = \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

Квадрат вращательного импульса

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2,$$

причем символ M_x^2 означает двукратное применение оператора M_x ; если оператор M_x применяется к функции ψ , то применение M_x^2 к этой функции означает операцию $M_x(M_x\psi)$.

При этом мы получим, например, для первой составляющей

$$\begin{aligned} M_x^2 \psi &= -\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi = \\ &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(-y^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + 2yz \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + y \frac{\partial \psi}{\partial y} + z \frac{\partial \psi}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Таким образом оператор M_x^2 тождествен с оператором

$$\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(-y^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2yz \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}\right).$$

Если просуммировать по всем трем координатным направлениям, то мы получим

$$M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left\{ - \left[(y^2 + z^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (z^2 + x^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (x^2 + y^2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \right. \\ \left. + 2 \left[xy \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + yz \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} + zx \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} \right] + \right. \\ \left. + 2 \left[x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right] \right\},$$

или, принимая во внимание, что $\left(x \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = x \frac{\partial}{\partial x} \cdot x \frac{\partial}{\partial x} = x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + x \frac{\partial}{\partial x}$,

$$M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left\{ -r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \right\}.$$

Но, как известно, $\frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}$, так что мы получаем

$$M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left\{ -r^2 \Delta + r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \right\}.$$

Если ввести сферические координаты, не трудно установить (см. приложение XV), что

$$M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left\{ -r^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \Delta + r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \right\} = -\frac{h^2}{4\pi^2} \Delta.$$

Это означает, однако, попросту, что для каждого состояния с азимутальным квантовым числом l оператор M^2 имеет собственное значение $\frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1)$. Таким образом абсолютная величина полного вращательного импульса квантуется и имеет значение $\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$.

Далее в сферических координатах с осью z мы имеем

$$M_z = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Если применить этот оператор к однозначной функции $e^{im\varphi}$ (где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), то получим

$$M_z e^{im\varphi} = \frac{h}{2\pi} m e^{im\varphi}.$$

Это значит, что и составляющая M_z вращательного импульса квантуется, ее собственные значения представляют собой целые кратные единицы вращательного импульса теории Бора равной $\frac{h}{2\pi}$. Что касается двух других составляющих M_x , M_y , то мы на них здесь останавливаться не можем; скажем только, что соответствующие им матрицы могут быть вычислены по методу, изложенному в следующем, XVII приложении.

ХVII. Вывод правил отбора в проблеме Кеплера.

(К стр. 96).

Как мы показали в п. 24, излучение при квантовом скачке в основном определяется матричным элементом координаты, совпадающим, с точностью до множителя, как указано в тексте, со средним значением электрического дипольного момента, вычисленного по законам волновой механики

$$p_x = \int x \psi_{n'l'm'}^* \psi_{n'l'm} dx dy dz \text{ и т. д.}$$

Докажем здесь, что большое число этих интегралов равно нулю и что только для некоторых комбинаций квантовых чисел (l, m) и (l', m') , удовлетворяющих правилам отбора, получаются отличные от нуля значения этих интегралов.

Для этого мы должны несколько остановиться на выведенных в приложении XV собственных функциях отдельных состояний. Мы показали там, что они могут быть написаны в виде

$$\psi_{n,l} = R_{n,l}(r) Y_l(\theta, \varphi),$$

где $R_{n,l}(r)$ есть функция одного радиуса, а $Y_l(\theta, \varphi)$ есть общая шаровая функция, удовлетворяющая дифференциальному уравнению

$$\Delta Y_l + l(l+1) Y_l = 0 \quad \left(\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Напомним, что мы получили Y_l , отделив множитель r^l из однородного полинома l -ой степени $U_l(x, y, z)$, удовлетворяющего дифференциальному уравнению Лапласа—уравнению потенциала $\Delta U_l = 0$. Если подставить волновые функции в этом виде в матричный элемент, то интеграл распадается на две части: интеграл по угловому элементу $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, имеющий вид

$$J_{ll'}^{(x)} = \int \frac{x}{r} Y_l^* Y_{l'} d\omega$$

и потому независящий от r , и радиальный интеграл (так как $dx, dy, dz = r^2 dr d\omega$). Мы займемся здесь только первым интегралом, так как он и дает правило отбора; радиальный интеграл определяет лишь относительные интенсивности излучения для различных переходов.

Наше утверждение гласит, что $J_{ll'}^{(x)}$ только тогда отлично от нуля, когда выполнено правило отбора $l' = l \pm 1$. Для доказательства забежим несколько вперед. Прежде всего легко убедиться, что интеграл

$$N_{ll'} = \int Y_l^* Y_{l'} d\omega$$

отличен от нуля только в том случае, когда $l = l'$. Действительно, из дифференциального соотношения

$$Y_{l'}^* \Delta Y_l - Y_l \Delta Y_{l'}^* = [l'(l'+1) - l(l+1)] Y_{l'}^* Y_l$$

следует, если подставить значение Λ

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(Y_l^* \frac{\partial Y_l}{\partial \theta} - Y_l \frac{\partial Y_l^*}{\partial \theta} \right) \right] + \\ + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(Y_l^* \frac{\partial Y_l}{\partial \varphi} - Y_l \frac{\partial Y_l^*}{\partial \varphi} \right) = [l'(l' + 1) - l(l + 1)] Y_l^* Y_l.$$

Если помножить уравнение на $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ и проинтегрировать по всем значениям углов φ и θ , то левая сторона даст в результате нуль — первый член вследствие равенства нулю $\sin \theta$ на пределах, а второй член вследствие периодичности относительно φ . Вследствие этого и правая сторона должна быть равна нулю, т. е.

$$[l'(l' + 1) - l(l + 1)] \int Y_l^* Y_l d\omega = 0.$$

Отсюда и вытекает приведенное выше утверждение, так как множитель $l'(l' + 1) - l(l + 1)$ равен нулю только при $l' = l$ и $l' \geq 0$; следовательно, при $l' \neq l$ интеграл должен быть равен нулю.

Перейдем к доказательству правил отбора. Как сейчас будет доказано, выражение вида $\frac{x}{r} Y_l$ может быть всегда представлено как сумма двух общих шаровых функций порядка $l + 1$ и $l - 1$, т. е.

$$\frac{x}{r} Y_l = Y_{l+1} + Y_{l-1}.$$

Если подставить это соотношение в интеграл $J_{ll'}^{(x)}$, то из доказанного только-что вспомогательного правила следует, что интеграл только тогда не обращается в нуль, когда $l' = l \pm 1$, так как мы получим теперь только интегралы типа $N_{ll'}$.

Доказательство только-что приведенного уравнения вытекает из теоремы о том, что каждый однородный полином n -ой степени $F(x, y, z)$ может быть однозначно представлен в виде

$$F = U_n + r^2 U_{n-2} + r^4 U_{n-4} + \dots + r^{2h} U_{n-2h} + \dots,$$

где U_n суть введенные выше потенциальные функции. Для $n = 0$ или 1 положение это тривиально, так как каждый полином нулевого или первого порядка есть уже потенциальная функция. Докажем правильность теоремы по методу полной индукции. Допустим, что теорема эта правильна для всех полиномов степени меньше n . Тогда ΔF , как полином $(n - 2)$ -ой степени, может быть наверно представлен в виде

$$\Delta F = U_{n-2}^* + r^2 U_{n-4}^* + \dots + r^{2h-2} U_{n-2h}^* + \dots,$$

где U_n^* это какие-то потенциальные функции, отличные от U_n . Мы утверждаем, что это уравнение удовлетворится, если положить

$$F = G + \frac{r^2 U_{n-2}^*}{2(2n-1)} + \frac{r^4 U_{n-4}^*}{4(2n-3)} + \dots + \frac{r^{2h} U_{n-2h}^*}{2h(2n-2h+1)} + \dots,$$

где G есть произвольная функция не выше n -той степени, удовлетворяющая потенциальному уравнению $\Delta G = 0$; беря любой член этого ряда, мы имеем

$$\begin{aligned}\Delta r^{2h} U_{n-2h}^* &= r^{2h} \Delta U_{n-2h}^* + 2 \operatorname{grad} r^{2h} \operatorname{grad} U_{n-2h}^* + \Delta r^{2h} U_{n-2h}^* = \\ &= 0 + 2 \cdot 2hr^{2h-2} (n-2h) U_{n-2h}^* + 2h(2h+1)r^{2h-2} U_{n-2h}^* = \\ &= 2h(2n-2h+1)r^{2h-2} U_{n-2h}^*,\end{aligned}$$

что и соответствует нашему утверждению. При этом была использована теорема Эйлера об однородных полиномах. Интегрированный ряд для F имеет требуемый вид, если положить

$$U_{n-2h}^* = 2h(2n-2h+1) U_{n-2h}$$

и

$$U_n = G.$$

Тем самым мы подошли к концу нашего доказательства: xU_l есть полином $(l+1)$ -ой степени и потому может быть представлен в указанном виде. Так как, однако, $\Delta(xU_l) = 2 \frac{\partial U_l}{\partial x}$ само представляет собой потенциальную функцию (потому что $\Delta \frac{\partial U_l}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \Delta U_l$) и притом $(l-1)$ -ой степени, то в него входит только первый член разложения в ряд, именно U_{l-1} , а в xU_l входят только два первые члена ряда; следовательно,

$$xU_l = U_{l+1} + r^2 U_{l-1}$$

или, если перейти к Y_l и разделить уравнение на r^{l+1} , то получим, как утверждалось выше:

$$\frac{x}{r} Y_l = Y_{l+1} + Y_{l-1}.$$

После того как мы вывели правило отбора $l' = l \pm 1$ в применении к азимутальному квантовому числу, рассмотрим еще случай, когда под влиянием, например, внешнего магнитного поля расщепляются также и уровни с различными магнитными квантовыми числами. Поставим вопрос о правилах отбора, относящихся к переходам между этими отдельными уровнями.

Перейдем для этого к специальной форме волновых функций, позволяющей непосредственно узнавать величину вращательного импульса вокруг заданной оси. Общую шаровую функцию $Y_l(\vartheta, \varphi)$ нужно при этом заменить специальной функцией $P_l^m e^{im\varphi}$; тогда вращательный импульс вокруг полярной оси равен $m \frac{h}{2\pi}$. Интеграл $J_{l'm'm'}$ распадается тогда на два интеграла по φ и ϑ . Нас здесь интересует только интеграл по φ ; интеграл по ϑ дает лишь выведенное уже выше правило отбора для l .

Дело, следовательно, сводится к вычислению трех интегралов

$$I_x = \int_0^{2\pi} x e^{i(m-m')\varphi} d\varphi,$$

$$I_y = \int_0^{2\pi} y e^{i(m-m')\varphi} d\varphi,$$

$$I_z = \int_0^{2\pi} z e^{i(m-m')\varphi} d\varphi,$$

которые легко выполнить, если выразить x , y и z через сферические координаты. Третий интеграл имеет значение, отличное от нуля только при $m' = m$, так как $z = r \cos \theta$. Два других мы объединим следующим образом:

$$\begin{aligned} I_x \pm i I_y &= \int_0^{2\pi} (x \pm iy) e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \\ &= r \sin \theta \int_0^{2\pi} (\cos \varphi \pm i \sin \varphi) e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \\ &= r \sin \theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m' \pm 1)\varphi} d\varphi; \end{aligned}$$

мы получаем при этом правило отбора $m' = m \pm 1$.

Какое же значение имеет для излучения наличие различных правил отбора для матричных элементов $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$. Мы видели выше, что эти матричные элементы с точностью до множителя e (= элементарному заряду) представляют собой в волновой механике среднее значение (математическое ожидание) электрического дипольного момента, соответствующего переходу из состояния $n l m$ в состояние $n' l' m'$. Но, согласно принципу соответствия, изменение дипольного момента со временем обуславливает испускание электромагнитных волн. Поле излучения колеблющегося диполя обладает той особенностью, что в направлении колебаний не происходит никакого излучения. Следовательно, если правило отбора $m' = m$ имеет место только для составляющей дипольного момента по оси z , то это означает, что соответствующее переходу $m \rightarrow m$ излучение появляется только при колебании облака электрического заряда, в выделенном направлении (направлении z). Но это означает, что это излучение можно наблюдать только при наблюдении под прямым углом к выделенному направлению. Иначе обстоит дело в случае перехода $m \rightarrow m \pm 1$, которые можно наблюдать во всех направлениях. Так, например, если наблюдать в направлении x , то видно излучение, обусловленное колебанием диполя в направлении y , причем электрический вектор излучения колеблется в том же направлении. При наблюдении в направлении z тоже можно найти эти составляющие, но при этом они поляризованы по кругу; нетрудно убедиться, что переходу $m \rightarrow m + 1$ соответствует

колебание электронного облака с дипольным моментом $x + iy$, т. е. круговое колебание вокруг оси z в положительном направлении; аналогичный вывод можно сделать о переходе $m \rightarrow m - 1$.

Эти утверждения теории могут быть непосредственно проверены в случае нормального эффекта Зеемана. Если наблюдать в поперечном направлении (перпендикулярно к магнитному полю), то виден, как известно, нормальный триплет Лоренца, т. е. расщепление на три составляющие, из которых средняя, соответствующая переходу $m \rightarrow m$ и потому не смещенная, оказывается поляризованной в направлении магнитного поля, а две другие составляющие соответствуют переходам $m \rightarrow m \pm 1$ и поляризованы в поперечном направлении. В случае же наблюдения в продольном направлении несмещенная составляющая выпадает, наблюдаются только две смещенных составляющих, которые в согласии с теорией оказываются поляризованными по кругу.

274 ГЛ. III. Аномальный эффект Зеемана у D-линий натрия.

(К стр. 105).

Выясним картину расщепления D-линий натрия при аномальном эффекте Зеемана. Как было показано в п. 25, линия D_1 соответствует переходу от p -терма с внутренним квантовым числом $\frac{1}{2}$, т. е. от $(l = 1, j = \frac{1}{2})$, к s -терму, т. е. к $(l = 0, j = \frac{1}{2})$; линия D_2 соответствует переходу от $(l = 1, j = \frac{3}{2})$ к $(l = 0, j = \frac{1}{2})$.

Определим сначала множители Ланде для всех трех относящихся сюда термов.

Пусть $s = \frac{1}{2}$; на основании формулы

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

получаем

$$l = 0, j = \frac{1}{2}: \quad g = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}}{2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = 2;$$

$$l = 1, j = \frac{1}{2}: \quad g = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 1 \cdot 2}{2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{2}{3};$$

$$l = 1, j = \frac{3}{2}: \quad g = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 1 \cdot 2}{2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} = \frac{4}{3}.$$

В прилагаемых двух схемах приведены величины расщепления термов, причем за единицу принято расщепление при нормальном эффекте Зеемана.

Здесь указаны, следовательно, значения m для высшего и низшего термина обеих линий.

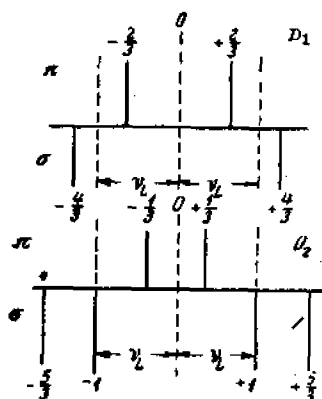


Рис. 95. Расщепление D-линий натрия при аномальном эффекте Зеемана. За единицу взято расщепление при нормальном эффекте. Сверху указаны три π -составляющие, поляризованные параллельно к полю, а внизу — σ -составляющие, поляризованные в перпендикулярном к полю направлении.

D_1	$m =$	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
$l = 1$	$j = \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$
$l = 0$	$j = \frac{1}{2}$	$-1 + 1$

D_2	$m =$	$-\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}$
$l = 1$	$j = \frac{3}{2}$	$-2 - \frac{2}{3} + \frac{2}{3} + 2$
$l = 0$	$j = \frac{1}{2}$	$-1 + 1$

Значения m так же, как и j , должны быть полуцелые, так как они равны $-j, -j + 1, \dots, j$.

Стрелки указывают на возможные переходы и, следовательно, определяют положения линий при эффекте Зеемана. При этом следует принять во внимание правила отбора, относящиеся к магнитному квантовому числу m . Их можно вывести из принципа соответствия таким же точно образом, как это сделано в п. 21 (см. также приложение XVII). m определяет прецессию около направления поля, поэтому переход $\Delta m = \pm 1$ с точки зрения принципа соответствия соответствует классическим колебаниям перпендикулярно к H . Эти составляющие излучения носят название σ -составляющих; по классической теории они оказываются при продольном наблюдении (в направлении поля) поляризованными по кругу, а при поперечном наблюдении — линейно поляризованными перпендикулярно к полю. Далее, разрешены еще переходы $\Delta m = 0$: они соответствуют классическим колебаниям в направлении поля и носят название π -составляющих; их можно видеть при поперечном наблюдении, и соответствующее им излучение колеблется параллельно полю (в направлении колебаний диполя), следовательно, в этом случае излучение в направлении магнитного поля равно нулю.

На основании этих правил отбора можно сразу указать положение составляющих при Зеемановском расщеплении D-линий. При этом мы будем отсчитывать их положение в обе стороны от некоторой точки, принятой за нуль; в качестве единицы мы возьмем, как уже сказано выше, расщепление при нормальном эффекте Зеемана, которое в шкале частот равно ν_L .

Составляющие π мы помещаем над чертой, а составляющие σ под ней. Так получается картина расщепления, изображенная на рис. 95. Эта картина расщепления, выведенная чисто теоретически, полностью совпадает с данными, найденными экспериментально (см. рис. 59 на стр. 101).

XIX. Подсчет числа термов при наличии p -электронов.

(К стр. 117).

Приведем здесь пример подсчета числа термов атома при наличии двух валентных электронов (Гунд); знание числа термов имеет очень большое значение для анализа соответствующего спектра и необходимо также для решения вопросов статистического характера.

Представим себе, например, что положение термов определяется двумя p -электронами и зададимся вопросом о числе термов. Следует при этом различать, эквивалентны ли эти два электрона или нет, т. е. равны ли их главные квантовые числа или нет, так как по предположению их азимутальные квантовые числа оба равны единице.

Займемся сначала вторым случаем, как наиболее простым. Здесь нам нет надобности думать о принципе Паули, так как уже главные квантовые числа различны. Результирующий орбитальный импульс l может, согласно правилам сложения вращательных моментов в квантовой теории, принимать три значения: 0, 1, 2; l_1 и l_2 либо параллельны ($l=2$), либо антипараллельны ($l=0$), либо образуют между собой такой угол, что их геометрическая сумма равна 1. Точно также сложение обоих моментов спина дает общий спин 1, либо 0. Мы получаем поэтому триплет и синглет. С другой стороны, в виду трех возможностей для l получаются термы S , P и D . Следовательно, возможны следующие термы: 1S , 1P , 1D ; 3S , 3P , 3D .

Терм	l	s	j	$2j+1$
1S	0	0	0	1
1P_1	1	0	1	3
1D_2	2	0	2	5
3S	0	1	1	3
3P_0	1	1	0	1
3P_1	1	1	1	3
3P_2	1	1	2	5
3D_1	2	1	1	3
3D_2	2	1	2	5
3D_3	2	1	3	7
Итого .				36

Так как 3S -терм однократный (см. текст на стр. 115), то в этом случае имеется всего 10 различных термов.

Это число, однако, значительно возрастает при наложении внешнего поля вследствие возможности различных ориентаций результирующего вращательного момента по отношению к его направлению; терм с общим моментом j может при наличии поля иметь $2j+1$ возможных ориентаций. Таким образом получается приведенная здесь схема. Следовательно, 2 неэкви-

валентные p -электрона имеют во внешнем поле всего 36 различных энергетических уровней.

Сложнее будет подсчет числа термов в случае эквивалентных электронов, так как здесь приходится принять во внимание принцип Паули. Необходимо поэтому рассмотреть здесь всю совокупность восьми квантовых чисел и зачеркнуть те случаи, в которых все квантовые числа обоих электронов совпадают. Представим себе поэтому сначала, что вырождение направления устранено внешним полем, так что можно указать составляющие вращательных моментов в заданном направлении. В качестве квантовых чисел мы пользуемся наряду с $n_1 = n_2$ и $l_1 = l_2 = 1$ проекциями μ_1, μ_2 орбитальных моментов и σ_1, σ_2 моментов спина на заданное направление.

В приведенной ниже схеме сопоставлены все возможные комбинации из этих четырех квантовых чисел. Все комбинации, которые противоречат принципу Паули, опущены. Далее, не указаны и те комбинации, которые могут быть получены из выписанных простой перестановкой квантовых чисел обоих электронов: ведь, они тождественны вследствие неразличимости обоих электронов и потому, естественно, относятся к одному и тому же энергетическому уровню. Тогда мы получим приведенную здесь схему. В столбцах 5 и 6 указаны суммы $\mu = \mu_1 + \mu_2$ и $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Мы видим, что в этом случае в магнитном поле, существует только 15 термов (магнитное расщепление), между тем как в случае неэквивалентных электронов, находящихся в магнитном поле, имеется, как мы видели выше, 36 термов.

μ_1	μ_2	σ_1	σ_2	μ	σ
1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	0
1	0	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	1	1, 0, 0, -1
1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	0	1, 0, 0, -1
0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
0	-1	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	-1	1, 0, 0, -1
-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-2	0

Нас, однако, интересует расщепление термов не при наличии магнитного поля, а в невозмущенном атоме. Мы должны поэтому объединить в один терм невозмущенного атома все те термы, получающиеся при наличии магнитного поля, которые имеют одинаковые внутренние квантовые числа j и одинаковые орбитальные импульсы l : ведь мы знаем заранее, что терм с внутренним квантовым числом j в магнитном поле расщепляется на $2j + 1$ термов. Из приведенной выше таблицы мы делаем вывод, что должен существовать по крайней мере один терм с орбитальным моментом

$l = 2$ (D -терм), так как составляющие этого момента по выделенному направлению имеют значения 2 и -2 . Одновременно с этим из таблицы видно, что соответствующее спиновое квантовое число s должно быть равно нулю, так как в этих термах мы встречаемся только с значением $\sigma = 0$; следовательно, это есть 1D -терм с внутренним квантовым числом $j = \vec{l} + \vec{s} = 2$, который должен поэтому в магнитном поле распасться на пять термов: термы с $\sigma = 0$ и $\mu = -2, -1, \dots, +2$. Что касается остальных 10 термов, то так же легко убедиться, что 9 из них относятся к P -термам ($l = 1$) с спиновыми квантовыми числами $\sigma = -1, 0, 1$, а последний терм есть 1S -терм. Таким образом мы получаем схему

Мультиплет				Обозначение термов	
{	$\mu = -2, -1, 0, 1, 2$ соответствует			$l = 2$	} 1D
	$\sigma = 0$	"		$s = 0$	
{	$\mu = -1, 0, 1$	"		$l = 1$	} 3P
	$\sigma = -1, 0, 1$	"		$s = 1$	
{	$\mu = 0$	"		$l = 0$	} 1S
	$\sigma = 0$	"		$s = 0$	

Следовательно, здесь (в случае эквивалентных p -электронов) имеется только пять термов без магнитного поля, в то время как в случае неэквивалентных электронов их будет десять. Найденные выше термы 3S , 1P и 3D выпадают в последнем случае (вследствие принципа Паули).

Приведенная ниже схема дает аналогичный подсчет для нескольких эквивалентных p -электронов. Что касается энергетического положения термов, то квантовая механика в согласии с опытом показывает, что терм с наибольшей мультиплетностью, т. е. с наибольшим s , есть терм наиболее низкий; следовательно, в случае двух или четырех p -электронов основное состояние будет 3P -терм, в случае трех электронов 4S -терм. Если есть несколько термов с одинаковой мультиплетностью, то самым низким термом будет терм с наибольшим l .

Число p -электронов	Термы
6	1S
1 или 5	2P
2 " 4	${}^1S, {}^3P, {}^1D$
3	${}^4S, {}^2P, {}^2D$

XX. Зависимость парамагнетизма от температуры.

(К стр. 122).

Чтобы понять зависимость парамагнетизма от температуры, рассмотрим упрощенную модель парамагнитного вещества. Представим себе, что это вещество состоит из большого числа частиц, обладающих одним и тем же магнитным моментом. Кроме того мы не будем сначала принимать во внимание пространственное квантование, т. е. предположим, что момент частиц может ориентироваться под любым углом θ к направлению поля.

Пока частица свободно движется в магнитном поле, магнитный момент ее, всегда связанный с вращательным моментом вокруг того же направления (волчок), совершает прецессию вокруг направления поля без изменения угла наклона к направлению поля. Магнитная энергия ориентации равна

$$E = -mH \cos \vartheta,$$

где m — магнитный момент.

Но в результате взаимодействия с другими частицами (столкновения) это движение изменяется, и после столкновения направление магнитного момента будет другое, чем до столкновения. Мы знаем из кинетической теории газов, что обусловленные тепловым движением столкновения ведут к тому, что с течением времени создается равномерное распределение по всем возможным состояниям (здесь по всем возможным ориентациям). Этому выравниванию противодействует, однако, магнитное поле, в результате чего ориентация в направлении этого поля становится энергетически более выгодной, чем противоположная ориентация. В конце концов устанавливается некоторое состояние равновесия, которое может быть найдено методами статистики.

Мы показали уже, когда у нас шла речь о кинетической теории газов, что из статистики может быть получен Больцмановский закон распределения вероятностей различных энергетических состояний. Согласно этому закону, определенное состояние с энергией E имеет вероятность

$$W \sim e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Температура здесь вводится при помощи термодинамических соображений; k есть постоянная Больцмана. В нашем случае вероятность ориентации момента под определенным углом ϑ к направлению поля выражается так:

$$W \sim e^{-\frac{mH \cos \vartheta}{kT}} = e^{\beta \cos \vartheta} \quad \left(\beta = \frac{mH}{kT} \right).$$

Спрашивается, каков средний магнитный момент в направлении поля. Если бы поле было равно нулю или если бы дезориентирующее влияние теплового движения (при очень высоких температурах) значительно превышало ориентирующее действие магнитного поля, так что установилось бы приблизительно равномерное распределение по направлениям, то средний магнитный момент в каком-либо направлении, в частности в направлении поля, был бы строго или приблизительно равен нулю. При низких температурах или достаточно сильных полях, когда магнитная энергия mH того же порядка, что и энергия теплового движения kT , направления параллельные полю значительно более вероятны, что приводит к тому, что средний магнитный момент в этом направлении имеет конечную величину. Если исходить из классического представления, согласно которому возможна любая ориентация магнитного момента, то вычисление производится без труда. По определению мы имеем

$$\overline{m \cos \vartheta} = m \frac{\int_0^\pi \cos \vartheta e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}.$$

Вычисление этого выражения дает

$$\overline{m \cos \vartheta} = m \frac{d}{d\beta} \log \int_0^\pi e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = m \frac{d}{d\beta} \log \frac{e^\beta - e^{-\beta}}{\beta} =$$

$$= m \left(\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right) = m \left(\operatorname{ctgh} \beta - \frac{1}{\beta} \right).$$

В пределе $\beta \ll 1$, т. е. в случае слабых полей или высоких температур мы получим отсюда, разлагая в ряд по степеням β , выражение

$$\overline{m \cos \vartheta} = m \left(\frac{1}{3} \beta + \dots \right) = \frac{m^2 H}{3kT}.$$

В этом предельном случае мы могли бы, правда, получить тот же результат более простым способом, произведя разложение в ряд в исходной формуле, определяющей $m \cos \vartheta$. В этом случае

$$\overline{m \cos \vartheta} = m \frac{\int_0^\pi \cos \vartheta (1 + \beta \cos \vartheta + \dots) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi (1 + \beta \cos \vartheta + \dots) \sin \vartheta d\vartheta}.$$

В числителе первый член дает при интегрировании нуль, а второй член $\frac{2\beta}{3}$. В знаменателе первый член равен не нулю, а 2. Частное и есть приведенное выше выражение.

Весьма существенно, что та же формула получается, если делать вычисления при помощи квантовой теории, т. е. допуская лишь определенные дискретные ориентации.

Это необходимо делать при малых значениях β и больших значениях результирующего вращательного импульса. То обстоятельство, что квантовая теория в этом случае приводит к тому же результату для $m \cos \vartheta$, что и классическая, вполне понятно, если принять во внимание принцип соответствия (предельный случай высоких квантовых чисел). Все же стоит, пожалуй, убедиться в правильности этого утверждения, непосредственно вычисляя соответствующие суммы. Если результирующий вращательный импульс равен j , то существует $2j + 1$ возможных ориентаций его во внешнем поле, причем проекция j на направление поля может принимать значения $-j, -j + 1, \dots, +j$. Нам нужно, следовательно, в предыдущей формуле вместо $\cos \vartheta$ взять $\frac{m}{j}$, а вместо интегралов — суммы, и мы получим

$$\overline{m \cos \vartheta} = m \frac{\sum_{-j}^{+j} \frac{m}{j} e^{\frac{\beta m}{j}}}{\sum_{-j}^{+j} e^{\frac{\beta m}{j}}}.$$

Если разложить это выражение в ряд по степеням β и вспомнить формулу для суммы

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 = \frac{(2n+1)n(n+1)}{6},$$

то мы получим

$$\begin{aligned} \overline{m \cos \theta} &= m \frac{\sum_{j=1}^{+j} \frac{m}{j} \left(1 + \beta \frac{m}{j}\right)}{\sum_{j=1}^{+j} \left(1 + \beta \frac{m}{j}\right)} = m\beta \frac{\frac{(2j+1)j+1}{3}}{2j+1} = \\ &= \frac{m\beta j+1}{3} \end{aligned}$$

или для больших значений j :

$$\overline{m \cos \theta} = \frac{m\beta}{3},$$

т. е. то же выражение, что и в классической теории.

Восприимчивостью χ называют магнитный момент вещества на единицу силы поля; восприимчивость, рассчитанная на моль

$$\chi = \frac{Lm^2}{3kT}.$$

Эту формулу называют законом Кюри; он гласит, что магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре, т. е. убывает с возрастанием температуры.

Остается еще сделать несколько кратких замечаний относительно сделанных при выводе упрощений. Для грубого представления о зависимости парамагнетизма от температуры приведенное выше рассуждение вполне достаточно. Если же желательно из изменения восприимчивости определить с помощью выведенной формулы величину атомных магнитных моментов, необходимы более точные вычисления. Во-первых, должно быть принято во внимание пространственное квантование, на что мы указывали уже выше; благодаря этому в приведенном выше выражении для среднего магнитного момента в направлении поля появляется множитель $\frac{j+1}{j}$. Далее, следует еще принять во внимание, что не все

атомы вещества имеют одинаковый магнитный момент. Мы видели при изучении аномального эффекта Зеемана, что общий момент атома равен магнетону Бора, помноженному на результирующий вращательный импульс j и кроме того на так называемый множитель Ланде g , зависящий от трех квантовых чисел j , s и l . Чтобы быть последовательным, нужно поэтому усреднить по всем возможным комбинациям квантовых чисел.

В связи с этим упомянем еще следующее. Из своих измерений восприимчивости различных веществ Ве́йсс считал возможным сделать вывод о том, что существует элементарный магнитный момент «магнетон», так что магнитные моменты отдельных веществ представляют собой целое кратное этого последнего. Магнетон Ве́йсса примерно в пять раз

меньше магнетона Бора $\frac{eh}{4\pi mc}$, к которому приводит квантовая теория. Этот неправильный вывод получался потому, что Вейс применял к результатам измерения формулу, выведенную без учета квантовых эффектов. Однако новейшие измерения, в которых учитывалась квантовая теория, подтвердили, что элементарной единицей является магнетон Бора.

XXI. Закон Стефана-Больцмана и закон смещения Вина.

(К стр. 131).

В основе термодинамического вывода закона Стефана-Больцмана лежит факт давления излучения. Представим себе ограниченное пустое пространство, замкнутое подвижным поршнем с зеркальной поверхностью. Излучение производит на поршень давление, величина которого есть функция только от плотности излучения, и как теория Максвелла, так и квантовая корпускулярная теория света дают одну и ту же формулу

$$p = \frac{u}{3}.$$

Это давление излучения обусловлено импульсом, который несет с собой излучение. С точки зрения теории световых квант это совершенно ясно: согласно этой теории каждый квант с энергией $h\nu$ имеет импульс $\frac{h\nu}{c}$. Но и теория Максвелла приписывает каждому полю излучения с плотностью энергии u «плотность импульса»

$$|g| = \frac{u}{c} = \frac{1}{c^2} S,$$

где S есть вектор Пойнтинга.

Чтобы доказать это, нужно представить себе плоскую световую волну падающую на металл, где она поглощается, и вычислить по уравнениям Максвелла силу, действующую при этом на металл. Таким образом импульс, содержащийся в определенном объеме поля излучения, по обеим теориям равен энергии излучения, содержащейся в этом объеме, деленной на c . Дальнейшее вычисление для получения давления излучения производится совершенно так же, как вычисление механического давления в кинетической теории газов. На один квадратный сантиметр стенки попадает в элемент времени dt из пространственного угла $d\omega$ энергия излучения $\frac{uc}{4\pi} dt d\omega \cos \theta$, которая, отразившись от стенки, сообщает этой последней импульс, равный удвоенной составляющей импульса излучения в направлении, перпендикулярном к стенке, т. е. импульс

$$2 \frac{u}{c} \cdot \frac{cdt}{4\pi} d\omega \cos^2 \theta.$$

Если мы проинтегрируем это выражение по полупространству, то получим давление $p = \frac{u}{3}$, т. е. импульс, сообщенный излучением стенке в единицу времени.

Будем теперь рассматривать излучение как рабочую машину и применим к ней основное уравнение термодинамики, объединяющее первый

и второй ее законы. Пусть W есть полная энергия, S — энтропия, T — абсолютная температура и V — объем; тогда это уравнение, как известно, имеет вид

$$TdS = dW + p dV.$$

Но

$$W = Vu,$$

причем плотность энергии есть функция только от T ; таким образом

$$TdS = u dV + V \frac{du}{dT} dT + \frac{u}{3} dV = V \frac{du}{dT} dT + \frac{4u}{3} dV.$$

Отсюда

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4u}{3T}, \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V}{T} \frac{du}{dT};$$

значит

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d \frac{u}{T}}{dT} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right).$$

Следовательно, мы получаем

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T}$$

или

$$u = aT^4,$$

т. е. закон излучения Стефана-Больцмана. Не трудно, кроме того, убедиться, что энтропия

$$S = \frac{4}{3} aVT^3.$$

В основе закона смещения Вина лежит эффект Допплера. Волновой процесс, источник которого движется со скоростью v и совершает колебания с частотой ν , как известно, воспринимается покоящимся наблюдателем с частотой, измененной на $\Delta\nu$. При этом имеет значение только составляющая скорости в направлении наблюдения, и смещение частоты определяется формулой

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{v}{c} \cos \theta,$$

где θ есть угол между направлением движения и направлением наблюдения.

Представим себе теперь, что зеркало, от которого отражается волна, частоты ν , движется со скоростью v в направлении распространения волны. Мы можем представить себе, что падающая волна исходит от некоторого покоящегося источника света. В таком случае отраженная волна должна вести себя так, как будто она исходит от зеркального отражения этого мысленного источника света. Но вследствие движения зеркала это отражение движется в направлении нормали к зеркалу со скоростью $2v$. Поэтому изменение частоты, обусловленное отражением от движущегося зеркала, равно $-2 \frac{v}{c} \nu$, а в случае падения луча под углом θ мы имеем

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta \right).$$

Далее не трудно убедиться, что в том же отношении изменяется интенсивность волны при отражении от движущегося зеркала. В самом деле, энергия излучения, падающая за время dt на поверхность F всего зеркала, есть $JFdt$, а интенсивность отраженной волны $J'Fdt$; разность их должна быть равна работе, совершаемой давлением излучения во время движения зеркала, т. е. $PFvdt$, где

$$P = \frac{2J}{c} \cos \theta.$$

Таким образом

$$J' = J \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta \right).$$

Применим теперь термодинамику не ко всему излучению, а только к определенной узкой полоске спектра. При этом следует иметь в виду, что каждая работа, связанная с движением зеркального поршня, вызывает, согласно формуле Доплера, смещение излучения в другую область частот. Это смещение отнюдь не стремится к нулю, если переходить к бесконечно медленным движениям зеркала. Чтобы выяснить это, представим себе, что все стенки замкнутого объема, в котором содержится излучение—зеркальные, так что попадающий туда пучок лучей движется зигзагами, постоянно отражаясь от зеркальных стенок. Если уменьшить вдвое скорость движения поршня, то частота отражений от движущегося поршня станет вдвое больше и все смещение Доплера при $v \rightarrow 0$ будет приближаться к конечной предельной величине.

Вычислим теперь полное изменение энергии $Vu_v dv$ равновесного излучения в определенном интервале частот (v и dv) в течение времени dt вследствие отражения от зеркала, движущегося со скоростью v . Прежде всего вследствие эффекта Доплера из этого промежутка спектра выходит та часть излучения, частота которой до отражения находилась в этом промежутке. Зато в него войдут те составляющие излучения, частоты которых до отражения лежали в интервале между v' и $v' + dv'$, где

$$v' = v \left(1 + 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right).$$

Количество энергии, падающее за одну секунду на поверхность F зеркала в интервале частот (v , dv) в телесном угле $d\omega$, равно

$$\Delta E = u_v \frac{c}{4\pi} F \cos \theta dt d\omega dv.$$

Отсюда можно получить энергию, переходящую при отражении в интервал (v , dv) для чего мы, во-первых, помножим наше выражение на множитель $\left(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta \right)$, учитывающий изменение интенсивности, во-вторых заменим dv на

$$dv' = dv \left(1 + \frac{2v}{c} \cos \theta \right)$$

и, в-третьих, разложим $u_{v'} = u(v')$ в ряд

$$u(v') = u \left[v \left(1 + 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right) \right] = u_v + v \frac{du_v}{dv} 2 \frac{v}{c} \cos \theta.$$

Но произведение первых двух множителей $(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta) dv (1 + \frac{2v}{c} \cos \theta)$ отличается от dv только малой величиной второго порядка относительно $\frac{v}{c}$, которой можно пренебречь.

Таким образом энергия, переходящая при отражении в интервал (v, dv) , равна

$$\left(u_v + v \frac{\partial u_v}{\partial v} 2 \frac{v}{c} \cos \theta\right) \frac{c}{4\pi} F \cos \theta dt d\omega dv,$$

а значит приращение энергии в этом интервале равно

$$v \frac{\partial u_v}{\partial v} \cdot \frac{1}{2\pi} dV dv \cos^2 \theta d\omega,$$

где положено

$$F v dt = dV.$$

Если проинтегрировать это выражение по полусфере, причем

$$\int \cos^2 \theta d\omega = \frac{2\pi}{3},$$

то мы получим полное приращение энергии при отражении $d(u, V) dv$.

Таким образом

$$d(u, V) = \frac{v}{3} \cdot \frac{\partial u_v}{\partial v} dV.$$

Это есть дифференциальное уравнение для u_v как функции от v и V :

$$\frac{\partial (Vu_v)}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{\partial u_v}{\partial v} v$$

или

$$V \frac{\partial u_v}{\partial V} = \frac{v}{3} \frac{du_v}{dv} - u_v.$$

Нетрудно видеть, что это уравнение будет удовлетворено, если положить

$$u_v = v^3 \varphi(v^3 V),$$

где φ есть произвольная функция.

Сделаем еще один шаг вперед. Представим себе, что изменение объема происходит адиабатически, т. е. без теплообмена с внешней средой. Это значит, что энтропия равновесного излучения остается во время сжатия постоянной. Но выше, при выводе закона Стефана-Больцмана мы видели, что энтропия пропорциональна произведению объема на куб температуры, и, следовательно, постоянство энтропии означает, что

$$VT^3 = \text{const.}$$

Чтобы исключить из закона излучения форму и величину объема, подставим на основании этого соотношения температуру вместо V ; тогда мы получим

$$u_v = v^3 F\left(\frac{v}{T}\right).$$

Это и есть приведенный в тексте закон смещения Вина.

XXII. Поглощение вибратора.

(К стр. 133).

Докажем теперь приведенную в тексте формулу

$$\delta A = \frac{\pi e^2}{3m} u,$$

для работы, совершаемой в секунду полем излучения, действующим на вибратор. Для того, чтобы интегралы сходились, мы предположим, что поле излучения существует только от момента $t = 0$ до $t = T$; впоследствии не трудно будет перейти к пределу $T \rightarrow \infty$. Разложим теперь какую-либо составляющую, например E_x , в интеграл Фурье

$$E_x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu,$$

где

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_x(t) e^{-2\pi i \nu t} dt = \int_0^T E_x(t) e^{-2\pi i \nu t} dt;$$

так как E_x вещественно, то $f^*(\nu) = f(-\nu)$. Полная плотность энергии излучения по законам электродинамики

$$u = \frac{1}{8\pi} (\overline{E^2} + \overline{H^2}) = \frac{1}{4\pi} \overline{E^2} = \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2},$$

последнее по соображениям симметрии. Черточки означают усреднение по времени. Далее,

$$\overline{E_x^2} = \frac{1}{T} \int_0^T E_x dt \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu.$$

Если изменим порядок интегрирований, то получим

$$\begin{aligned} E_x^2 &= \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) d\nu \int_0^T E_x e^{2\pi i \nu t} dt = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) f^*(\nu) d\nu = \\ &= \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |f(\nu)|^2 d\nu, \end{aligned}$$

так как

$$|f(\nu)|^2 = f(\nu) f(-\nu) = |f(-\nu)|^2.$$

Таким образом полная плотность излучения равна

$$u = \int_0^{\infty} u_\nu d\nu = \frac{3}{2\pi T} \int_0^{\infty} |f(\nu)|^2 d\nu,$$

а следовательно, спектральное распределение

$$u_\nu = \frac{3}{2\pi T} |f(\nu)|^2.$$

Теперь перейдем к уравнению колебаний линейного гармонического вибратора. Если вибратор колеблется в направлении x , то

$$m\ddot{x} + ax = eE_x(t), \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{m}}.$$

Но чтобы получить самое общее решение неоднородного уравнения, мы должны, как известно, прибавить какое-либо решение неоднородного

уравнения к общему решению однородного уравнения. Это последнее мы можем написать с двумя произвольными постоянными x_0 и φ в форме

$$x(t) = x_0 \sin(2\pi\nu_0 t + \varphi).$$

Мы утверждаем, что решение неоднородного уравнения с начальными условиями

$$x(0) = 0 \quad \text{и} \quad \dot{x}(0) = 0$$

имеет вид

$$x(t) = \frac{e}{2\pi\nu_0 m} \int_0^t E_x(t') \sin 2\pi\nu_0(t-t') dt'.$$

Чтобы доказать это, продифференцируем это выражение:

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= \frac{e}{2\pi\nu_0 m} [E_x(t') \sin 2\pi\nu_0(t-t')]_{t'=t} + \\ &+ \frac{e}{m} \int_0^t E_x(t') \cos 2\pi\nu_0(t-t') dt'; \end{aligned}$$

здесь первый член равен нулю. Далее

$$\begin{aligned} \ddot{x}(t) &= \frac{e}{m} [E_x(t') \cos 2\pi\nu_0(t-t')]_{t'=t} - \\ &- \frac{e 2\pi\nu_0}{m} \int_0^t E_x(t') \sin 2\pi\nu_0(t-t') dt' = \frac{e}{m} E_x(t) - \frac{a}{m} x(t), \end{aligned}$$

т. е. неоднородное дифференциальное уравнение действительно удовлетворяется этим выражением.

Нас интересует работа, совершенная полем, вызывающим колебания вибратора. Из уравнения колебаний нетрудно усмотреть (если помножить его на $\dot{x}$ и проинтегрировать по времени, то мы получим уравнение сохранения энергии), что совершенная в единицу времени работа равна

$$\delta A = \frac{e}{T} \int_0^T \dot{x}(t) E_x(t) dt.$$

Однако, очевидно, что та часть работы, которая соответствует свободным колебаниям (решение однородного дифференциального уравнения), равна нулю. Следовательно, чтобы получить совершаемую в секунду работу, мы должны проинтегрировать только другую часть поля

$$\delta A = \frac{e}{T} \frac{e}{m} \int_0^T E_x(t) dt \int_0^t E_x(t') \cos 2\pi\nu_0(t-t') dt'.$$

Очевидно, что подинтегральное выражение симметрично относительно t и t' ; поэтому мы можем преобразовать выражение для δA следующим образом.

Непосредственно очевидно, что оно равно

$$\delta A = \frac{e^2}{mT} \int_0^T E_x(t') dt' \int_{t'}^T E_x(t) \cos 2\pi\nu_0(t-t') dt.$$

В самом деле, проинтегрируем сначала по t' от 0 до t и затем по t от 0 до T ; мы получим, конечно, то же самое, если будем сначала интегрировать по t от t' до T и затем по t' от 0 до T . Если еще переставить символы интегрирования t и t' , то можно придать выражению δA вид

$$\delta A = \frac{1}{2} \frac{e^2}{mT} \int_0^T E_x(t) dt \left\{ \int_0^t + \int_t^T \right\} E_x(t') \cos 2\pi\nu_0(t-t') dt'$$

Если же написать

$$\cos 2\pi\nu_0(t-t') = \frac{1}{2} (e^{2\pi i\nu_0(t-t')} + e^{-2\pi i\nu_0(t-t')}),$$

то

$$\delta A = \frac{1}{4} \frac{e^2}{mT} \left\{ \int_0^T E_x(t) e^{2\pi i\nu_0 t} dt \int_0^T E_x(t') e^{-2\pi i\nu_0 t'} dt' + \right. \\ \left. + \int_0^T E_x(t) e^{-2\pi i\nu_0 t} dt \int_0^T E_x(t') e^{2\pi i\nu_0 t'} dt' \right\} = \frac{e^2}{2mT} |f(\nu_0)|^2.$$

Таким образом работа, совершаемая полем за одну секунду, вследствие колебаний линейного вибратора, равна

$$\delta A = \frac{e^2}{2mT} \cdot \frac{2\pi T}{3} u_v = \frac{\pi e^2}{3m} u_v,$$

если воспользоваться формулой, выведенной выше для плотности излучения; таким образом получается выражение, приведенное в тексте.

XXIII. Термоэлектронная эмиссия.

(К стр. 158).

Выведем здесь обе формулы, которые мы привели в тексте для силы тока (эффекта Ричардсона). Первая соответствовала классической статистике, а вторая — статистике Ферми-Дирака. Для этого необходимо вычислить число электронов в металле, попадающих в секунду на один квадратный сантиметр его поверхности перпендикулярно к этой поверхности и обладающих кинетической энергией, большей чем высота барьера. Мы должны, следовательно, на основании закона распределения определить число электронов, для которых

$$\frac{m}{2} v_x^2 > \epsilon_a.$$

Начнем с классической статистики. Здесь число электронов, скорость которых лежит между v и $v + dv$, определяется выражением

$$dN = 4\pi nV \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2} \frac{v^2}{kT}} v^2 dv$$

(см. п. 6); отсюда получаем число электронов с составляющей скорости, лежащей между v_x и $v_x + dv_x$

$$dN_x = nV \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\frac{m}{2} \frac{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{kT}} dv_y dv_z =$$

$$= nV \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2} \cdot \frac{v_x^2}{kT}} dv_x.$$

Чтобы определить число электронов, падающих в секунду на единицу поверхности, мы должны разделить это выражение на V , чтобы получить плотность электронов, а затем помножить на v_x , так как в единицу времени на стенку падают все те электроны с составляющей скорости v_x , которые находятся в лежащем перед поверхностью слое глубины v_x (см. п. 3). Интегрируя, мы получим, таким образом, выходящий поток электронов

$$i = en \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{\frac{2\epsilon_0}{m}}}^{\infty} v^3 e^{-\frac{m}{2} \cdot \frac{v^2}{kT}} dv_x.$$

Этот интеграл легко вычисляется, причем мы получим выражение

$$i = en \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}},$$

т. е. выражение, приведенное в тексте.

В случае распределения Ферми вычисление делается аналогичным образом. Здесь мы должны исходить из функции распределения

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{2m^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}} + 1} \quad \left(\epsilon = \frac{m}{2} v^2 \right),$$

причем параметр вырождения α определяется из добавочного условия

$$\int dN = N.$$

Если, однако, ограничиться сравнительно низкими температурами (комнатной температурой), то можно воспользоваться приведенной в п. 39 приближенной формулой

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{2m^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}} + 1} = \frac{8\pi V m^3}{h^3} \cdot \frac{v^2 dv}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}} + 1},$$

где

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

есть нулевая энергия. Ричардсоновский ток мы получим здесь таким же образом, как и раньше, вычисляя интеграл

$$i = e \frac{2m^3}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int dv_y dv_z \int_{\sqrt{\frac{2\epsilon_0}{m}}}^{\infty} dv_x \cdot \frac{v_x}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}} + 1}.$$

Но при комнатной температуре мы имеем всегда для металла:

$$\epsilon - \epsilon_0 \gg kT;$$

так как $\epsilon - \epsilon_0$ равно нескольким вольтам (см. п. 40), а kT при 300°K соответствует энергии приблизительно в 0,03 электрон-вольт. Поэтому в подынтегральном выражении всегда $e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}} \gg 1$, так что мы можем в знаменателе пренебречь единицей; таким образом, мы придем к интегралу

$$i = e \frac{2m^3}{h^3} e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int dv_y dv_z \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x dv_x e^{-\frac{m}{2} \cdot \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{kT}}}{\sqrt{\frac{2\epsilon_0}{m}}}.$$

Интегрирование по v_y и v_z дает интегралы Гаусса (см. приложение 1); интеграл по v_x , как и раньше, может быть вычислен элементарно и дает

$$i = \frac{4\pi em}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_0}{kT}},$$

т. е. закон, приведенный в тексте.

XXIV. Теория валентной связи.

(К стр. 182).

Основная идея теории валентной связи Гейтлера-Лондона заключается в следующем. Представим себе в качестве модели молекулы водорода два ядра a и b , находящиеся на оси x на расстоянии R друг от друга, и два электрона 1 и 2, вращающиеся вокруг этих ядер. При больших значениях R эта система частиц представляет собой два отдельные нейтральные атома и каждый электрон вращается вокруг одного из ядер. Пусть оба атома находятся в основном состоянии и обладают одинаковой энергией $E_a^1 = E_b^2 = E_0$. Движение электронов характеризуется собственными функциями u , одинаково зависящими от координат электрона относительно соответствующего ядра и получающимися друг из друга, если во второй функции заменить x через $x + R$; запишем их для краткости следующим образом:

$$\begin{aligned}\psi_a^{(1)} &= u(x_1, y_1, z_1), \\ \psi_b^{(2)} &= u(x_2 + R, y_2, z_2).\end{aligned}$$

Функции u тождественны с выведенными в приложении XVI собственными функциями атомного водорода. Поэтому оба уравнения Шредингера

$$\begin{aligned}H_a^0 \psi_a^{(1)} &= E_0 \psi_a^{(1)}, \\ H_b^0 \psi_b^{(2)} &= E_0 \psi_b^{(2)}\end{aligned}$$

удовлетворяются тождественно; H^0 есть оператор энергии атома водорода (см. п. 24); значки a и b указывают на то, что в одном случае координаты электронов должны быть отнесены к ядру a , а в другом к ядру b (см. выше).

Оператор энергии молекулы, получающейся при сближении атомов (уменьшении R), отличается от суммы $H_a^0 + H_b^0$ на энергию взаимодействия

$$V = e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right)$$

обоих атомов, причем r_{ab} есть расстояние между ядрами (равное R), r_{12} — расстояние между электронами, а r_{a2} и r_{b1} — расстояния электронов от ядра другого атома. Мы получаем, следовательно, для молекулы уравнение Шредингера

$$(\bar{H}_a^0 + \bar{H}_b^0 + V) \bar{\psi}_{a,b}^{(1,2)} = E \bar{\psi}_{a,b}^{(1,2)}.$$

Это уравнение можно решить приближенно, полагая, что функция $\psi^{(1,2)}$ координат обоих электронов (в первом приближении) равна произведению собственных функций $\psi_a^{(1)}$ одного и $\psi_b^{(2)}$ другого электрона. При этом, однако, следует иметь в виду, что состояние системы вырожденное. К тому же самому энергетическому уровню обоих разделенных атомов

$$E = E_a^0 + E_b^0 = 2E_0$$

относится не только функция $\psi_a^{(1)}, \psi_b^{(2)}$, но и $\psi_a^{(2)}, \psi_b^{(1)}$, а также любая комбинация этих двух выражений. Эти два состояния при сближении атомов будут гораздо сильнее взаимодействовать между собой, чем с какими-либо другими энергетическими уровнями. Поэтому в грубом приближении достаточно их одних положить в основу вычисления, т. е. попытаться хотя бы приблизительно представить функцию $\psi^{(1,2)}$ в виде линейной комбинации функций $\psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)}$ и $\psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)}$. Вместо этих двух функций можно также воспользоваться в качестве исходной функции симметричной и антисимметричной комбинацией их:

$$\begin{aligned} \psi_{sym} &= \psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)} + \psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)} \\ \psi_{antis} &= \psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)} - \psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)}. \end{aligned}$$

Мы имеем при этом два преимущества: 1) ближайшее рассмотрение показывает, что состояния, описываемые симметричной и антисимметричной функциями в первом приближении, не взаимодействуют друг с другом и, следовательно, каждая из них выражает особое состояние молекулы; 2) они очень легко могут быть характеризованы с помощью спина. Дело в том, что по принципу Паули собственные функции системы должны быть антисимметричными по отношению ко всем 4 координатам обоих электронов (следовательно, с учетом спина, см. п. 36). Значит, если ввести переменные спина для каждого электрона, как мы это сделали в случае атомных спектров (п. 32), то функция спина, соответствующая ψ_{sym} , должна была бы для выполнения принципа Паули быть антисимметричной, а для ψ_{antis} симметричной. Это означает, что в состоянии ψ_{sym} спины антипараллельны и компенсируют друг друга, а при ψ_{antis} параллельны и, следовательно, складываются.

Теория возмущений показывает, что энергия $2E_0$ несвязанной системы при сближении обоих атомов (увеличении взаимодействия между ними) расщепляется на два уровня:

$$E_1 = 2E_0 - W_1, \quad E_2 = 2E_0 + W_2,$$

где $W(R)$ означает

$$W_1 = \frac{H_1 S + H_2}{1 + S}; \quad W_2 = \frac{H_1 S - H_2}{1 - S};$$

$$H_1 = \iint |\psi_a^{(1)}|^2 |\psi_b^{(2)}|^2 V d\tau_1 d\tau_2,$$

$$H_2 = \iint \psi_a^{(1)} \psi_a^{(2)} \psi_b^{(1)} \psi_b^{(2)} V d\tau_1 d\tau_2,$$

$$S = \iint \psi_a^{(1)} \psi_a^{(2)} \psi_b^{(1)} \psi_b^{(2)} d\tau_1 d\tau_2,$$

(интегрировать нужно по координатам обоих электронов). Так как $|\psi|^2$ означает с точностью до множителя плотность заряда электронного облака, то первый интеграл выражает Кулоновское взаимодействие обоих распределенных электронных зарядов. Второй интеграл характерен для квантовой теории, так как здесь собственные функции входят не в квадрате, вследствие чего наглядное истолкование при помощи плотности заряда невозможно. Интеграл этот носит название «интеграла обмена» (Austauschintegral).

Вычисление интегралов как функции от R , довольно громоздкое, дает зависимость энергии от расстояния в виде кривых, показанных на рис. 88. Функция ψ_{sym} , симметричная по отношению к координатам электронов, дает нижнюю кривую, на которой энергия имеет минимум при определенном расстоянии между атомами, тогда как антисимметричная функция ψ_{antis} приводит к монотонно растущей кривой, соответствующей отталкиванию между атомами. Следовательно, связь возможна именно в том состоянии, в котором электронные спины взаимно уравниваются. Таким образом оказывается, что в спинах можно видеть физическую замену черточек, которыми химики обозначают валентность. Однако мы уже упоминали в тексте, что такой взгляд приводит в случае многоатомных молекул к трудностям, которые удалось преодолеть лишь в новейшее время (Гейтлер, Румер, Вейль).

XXV. Теория ван-дер-Ваальсовых сил.

(К₂ стр. 184).

В основе теории ван-дер-Ваальсовых сил по Лондону лежит характерный для квантовой теории факт существования конечной нулевой энергии (ср. со случаем гармонического вибратора, приложение XII и XIII). По классической теории низшее энергетическое состояние вибратора соответствует энергии, равной нулю; это — состояние покоя в положении равновесия; но в волновой механике основное состояние имеет конечную энергию $E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$ с соответствующей собственной функцией

$$\psi_0 = ae^{-\frac{a}{2} q^2},$$

$$\alpha = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h};$$

ν_0 есть собственная частота вибратора. Существование этой нулевой энергии можно понять с точки зрения принципа неопределенности Гейзенберга. При точно заданной энергии положение частицы, согласно этому принципу, не может быть определено точно. Собственная функция, представляющая собой кривую ошибок Гаусса, непосредственно выражает эту неопределенность. Ибо из этой кривой ошибок сразу получается средний квадрат флуктуаций координаты (так как $\bar{q} = 0$)

$$\overline{\Delta q^2} = \overline{q^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} q^2 \psi_0^2 dq}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^2 dq} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{h}{8\pi^2 m \nu_0}.$$

С другой стороны, из уравнения энергии

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m}{2} (2\pi\nu_0)^2 q^2,$$

при точно заданной энергии получается средний квадрат флуктуаций импульса

$$\overline{\Delta p^2} = m^2 (2\pi\nu_0)^2 \overline{\Delta q^2} = \frac{h\nu_0 m}{2}.$$

Отсюда следует

$$\overline{\Delta q^2} \overline{\Delta p^2} = \frac{h^2}{16\pi^2},$$

или

$$\sqrt{\overline{\Delta q^2} \overline{\Delta p^2}} = \frac{h}{4\pi}.$$

Это и есть принцип неопределенности Гейзенберга в точной формулировке (Δq заменено через $\sqrt{\overline{\Delta q^2}}$, Δp через $\sqrt{\overline{\Delta p^2}}$).

После этого отступления, касающегося нулевой энергии и принципиальной неопределенности координаты и импульса при точно определенной энергии, мы можем вернуться к объяснению того, как по Лондону возникают ван-дер-Ваальсовы силы. Рассмотрим в качестве простой модели два линейных вибратора на расстоянии R , колеблющихся в направлении соединяющей их линии (оси x). Представим себе, что эти вибраторы суть колеблющиеся электрические диполи, у которых положительные заряды неподвижно закреплены в положении равновесия, а отрицательные заряды — e совершают колебания вокруг этих положений равновесия с амплитудами x_1 и x_2 . Пусть восстанавливающие силы вибраторов равны $-\frac{e^2}{a} x_1$ и $-\frac{e^2}{a} x_2$; тогда их потенциальные энергии

$$\frac{e^2}{2a} x_1^2 \text{ и } \frac{e^2}{2a} x_2^2.$$

Сюда присоединяется еще сила притяжения вибраторов, для выражения которой мы воспользуемся законом Кулона. Потенциальная энергия этого взаимодействия равна

$$\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1+x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R+x_2}.$$

Если R очень велико в сравнении с x_1 и x_2 , то, разлагая в ряд, получим

$$\frac{2e^2x_1x_2}{R^3}.$$

Таким образом уравнение энергии обоих осцилляторов имеет следующий вид:

$$W = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{e^2}{2a} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2x_1x_2}{R^3}.$$

Без члена, выражающего взаимодействие между вибраторами, они оба колебались бы с частотой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{am}}.$$

Если же принять во внимание это взаимодействие, то частота расщепляется, как мы уже неоднократно видели. Попробуем вычислить это расщепление. Для этого всего удобнее преобразовать к главным осям квадратичное выражение потенциальной энергии, причем кинетическая энергия сохраняет свою форму. Это можно сделать посредством преобразования

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2),$$

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2);$$

так как $p = m\dot{x}$, то при этом

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2),$$

$$p_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2).$$

Если эти новые координаты и импульсы подставить в выражение энергии, то

$$W = \frac{1}{2m} (p_s^2 + p_a^2) + \frac{e^2}{2a} (x_s^2 + x_a^2) + \frac{e^2}{R^3} (x_s^2 - x_a^2)$$

или

$$W = \left\{ \frac{1}{2m} p_s^2 + \left(\frac{e^2}{2a} + \frac{e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right\} + \left\{ \frac{1}{2m} p_a^2 + \left(\frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right\}.$$

Но это есть уравнение энергии для двух невзаимодействующих вибраторов, колеблющихся с частотами

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} + \frac{2}{R^3} \right)}$$

и

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} - \frac{2}{R^3} \right)}.$$

Поэтому квантованная энергия системы равна

$$E_{n_a n_b} = h\nu_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + h\nu_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right)$$

и зависит от R , так как новые частоты колебаний суть функции расстояния между вибраторами. В основном состоянии мы получаем нулевую энергию обоих вибраторов в виде

$$E_{00} = \frac{h(\nu_s + \nu_a)}{2}$$

или, разлагая в ряд,

$$\begin{aligned} E_{00} &= \frac{h}{4\pi} \left(\sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} + \frac{2}{R^3} \right)} + \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} - \frac{2}{R^3} \right)} \right) = \\ &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(1 - \frac{a^2}{2R^6} + \dots \right)} = h\nu_0 \left(1 - \frac{a^2}{2R^6} + \dots \right). \end{aligned}$$

Следовательно, добавочная энергия отрицательна и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между вибраторами; значит, вибраторы притягиваются с силой $\sim \frac{1}{R^7}$. Величина этой силы зависит не только от ν_0 , но и от квадрата постоянной a , которая, очевидно, является мерой способности вибраторов деформироваться.

Подобные же соображения могут быть применены к любым другим системам, взаимодействующим между собой. Они всегда приводят к тому выводу, что между двумя системами в основном состоянии существует сила притяжения, потенциальная энергия которой обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними и прямо пропорциональна произведению способностей обеих систем деформироваться.

XXVI. Атомное ядро¹

В течение последних двух лет наука об атомном ядре сильно подвинулась вперед в связи с рядом важных открытий. Степень достоверности имеющихся в этой области представлений гораздо ниже, чем в том, что излагалось до этого. Однако представления эти настолько своеобразны и важны, что нельзя обойти их молчанием.

В настоящее время мы располагаем целым рядом экспериментальных средств, дающих возможность непосредственно судить о свойствах ядра. Самым старым из них является рассеяние α -частиц и рентгеновых лучей, дающее возможность узнать заряд ядра. Если бомбардировать ядро очень быстрыми частицами или облучать его очень жесткими γ -лучами, то могут происходить различные ядерные превращения, сопровождающиеся выделением составных частей ядра; таким образом мы можем узнать его «состав».

Интенсивное исследование ядер первым из этих способов началось в 1932 г., когда Кокрофту и Уолтону (сотрудникам Резерфорда) удалось расщепить литий, бомбардируя его протонами, ускоренными в электрическом поле. Наблюдалось образование α -частиц.

Таким же путем был расщеплен и другой изотоп лития, а также бор и фтор. Большие успехи достигнуты американским физиком Лоуренсом,

¹ Дополнение редактора.

сконструировавшим установку, ускоряющую заряженные частицы при помощи магнитного поля. В самое последнее время таким путем удалось вызвать искусственную радиоактивность у некоторых ядер, переводя их посредством бомбардировки в неустойчивое состояние.

Далее, ядро обладает спином, о котором, как показывает квантовая механика, можно судить, наблюдая интенсивности различных вращательных уровней молекулы, состоящей из двух одинаковых ядер. С этим спином связан магнитный момент, различные ориентации которого, взаимодействуя с электронами, вращающимися вокруг ядра, вызывают так называемую „сверхтонкую структуру“ спектральных линий. О силах, господствующих внутри ядра, мы можем кое-что сказать на основании поляризующего (деформирующего) действия, оказываемого на ядро падающими на него частицами, если они подходят к ядру достаточно близко. Эта поляризация проявляется в том, что взаимодействие между ядром и падающей частицей отклоняется от Кулоновского, а закон рассеяния — от формулы Резерфорда (см. приложение VII). Наконец в случае радиоактивных ядер структура их γ -спектра (см. ниже) указывает на существование различных дискретных энергетических уровней в ядре. Все эти экспериментальные методы в ближайшее время, нужно надеяться, сильно увеличат все еще довольно скудный материал и позволят построить стройную теорию ядра.

До 1932 года считали, что ядро состоит из электронов и протонов. Предполагалось, что элементарные частицы отчасти упакованы в более сложные группы — α -частицы, состоящие из 4 протонов и 2 электронов и представляющие собой не что иное, как ядра атома гелия. Эта гипотеза о составе ядра подкреплялась теми опытными фактами, что радиоактивные вещества испускают β -частицы (электроны) и α -частицы. При бомбардировке ядер ряда веществ Резерфорду, Чадавику и другим авторам удалось отщепить от них протоны. Зная заряд и массу ядра (которые известны с весьма высокой степенью достоверности для всех элементов), можно однозначно определить число протонов и электронов. Предполагалось, что все четверки протонов соединены в α -частицы так, что в ядре может быть один, два или три свободных протона. Кроме указанных данных весьма существенной характеристикой ядра, определяющей его устойчивость по отношению к радиоактивному распаду, является энергия связи входящих в него α -частиц. Эта энергия определяет дефект массы, известный из опыта (см. п. 12).

В 1928 году удалось (Гамов, а также Кондон и Герни) на основе волновой механики понять, хотя бы отчасти, явление радиоактивного α -распада. Оказалось, что в его основе лежит специфически волновой эффект, так называемый «туннельный эффект», не имеющий аналога в классической механике. Для его выяснения рассмотрим состояние α -частицы в ядре.

Можно думать, что ее удерживают в ядре какие-то силы притяжения неизвестной нам природы (впоследствии мы к ним еще вернемся). Однако эти силы быстро спадают с увеличением расстояния, и на расстоянии порядка радиуса ядра, т. е. 10^{-12} см, становятся незаметными. На большем расстоянии начинают действовать Кулоновские силы отталкивания (так как и частица и ядро заряжены положительно). Поэтому кривая потенциальной энергии α -частицы в поле ядра в зависимости от расстояния имеет вид, указанный на рис. 96 сплошной линией. На том же

рисунке указан энергетический уровень α -частицы (пунктирная линия). Обладая такой энергией, α -частица очевидно, по законам классической механики, не могла бы выйти из ядра наружу; для этого ей пришлось бы преодолеть энергетический барьер на периферии ядра. Оказывается, однако, что по законам квантовой механики α -частица может пройти через барьер. При этом в области барьера ее энергия будет меньше высоты барьера, т. е. потенциальной энергии, значит ее кинетическая энергия будет отрицательна, а скорость — мнимая. Однако это указывает только на то, что понятия классической механики здесь даже приблизительно не применимы. Это явление прохождения через барьер, примененное к объяснению α -распада, было теоретически обнаружено в самых разнообразных областях физики (электропроводность, электролиз и много других).

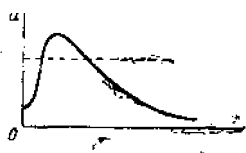


Рис. 96.

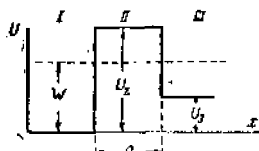


Рис. 97.

Для того чтобы дать понятие о расчете этого явления, рассмотрим движение в одном направлении (одномерный случай) и потенциальную кривую более простой формы, указанной на рис. 97.

Пусть потенциальная энергия α -частицы внутри ядра постоянна. Примем ее за начало отсчета и, следовательно, положим равной нулю (область I). На границе ядра пусть энергия скачком возрастает до значения $U = U_2$ (область II), а потом также скачком падает до значения $U = U_3$ (область III). Уравнение Шредингера для первой области имеет вид

$$\frac{d^2\phi_1}{dx_1^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} W\phi_1 = 0.$$

Положим для краткости

$$\frac{8\pi^2m}{h^2} W = \alpha^2,$$

следовательно,

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\pi^2m}{h^2} \frac{p_1^2}{2m}} = \frac{2\pi p_1}{h} = \frac{2\pi mv}{h};$$

тогда общее решение этого уравнения будет иметь вид:

$$\phi_1 = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}.$$

Это решение нужно помножить на временный множитель $e^{-i\frac{2\pi \cdot W}{h} t}$, и тогда мы увидим, что оно представляет собой две волны

$$\psi = Ae^{i\frac{2\pi}{h}(px - wt)} + A'e^{i\frac{2\pi}{h}(px + wt)},$$

из которых первая бежит вправо и „падает“ на барьер, а вторая бежит влево и ее можно считать «отраженной от барьера». Квадраты модулей

обоих членов выражения ψ , т. е. $|A|^2$ и $|A'|^2$, представляют собой интенсивности этих волн, т. е. относительные числа частиц в единице объема в каждой волне.

Во второй области уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (W - U_2) \psi_2 = 0.$$

Обозначая $\frac{8\pi^2m}{h^2} (W - U_2) = -\beta^2$ (так как $W - U < 0$), мы можем написать решение этого уравнения в виде

$$\psi_2 = B e^{\beta x} + B' e^{-\beta x}.$$

Наконец в третьей области

$$\frac{d^2\psi_3}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (W - U_3) \psi_3 = 0,$$

и обозначая

$$\frac{8\pi^2m}{h^2} (W - U_3) = \left(\frac{2\pi p_3}{h}\right)^2 = \left(\frac{2\pi m v_3}{h}\right)^2 = \gamma^2,$$

получим решение

$$\psi_3 = C e^{i\gamma x} + C' e^{-i\gamma x}.$$

Так как вне ядра волне «не от чего» отражаться, то в области III отраженной волны нет и $C' = 0$. Нас интересует «коэффициент прохождения», т. е. отношение числа частиц, выходящих наружу, к числу частиц, падающих на барьер. Число частиц, проходящих каждую секунду через единицу поверхности, равно их плотности ($|A|^2$ для области I и $|C|^2$ для области III), помноженной на скорость (см. начало п. 3). Следовательно, коэффициент прохождения

$$D = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \frac{v_3}{v_1} = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \frac{\gamma}{\alpha}.$$

Для нахождения его примем во внимание, что волны ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 должны в местах скачков потенциала $x = 0$ и $x = a$ удовлетворять условиям непрерывности

$$\text{при } x = 0: \psi_1 = \psi_2, \quad \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{d\psi_2}{dx},$$

что дает

$$A + A' = B + B'$$

$$i\alpha(A - A') = \beta(B - B'),$$

и условию

$$\text{при } x = a: \psi_2 = \psi_3, \quad \frac{d\psi_2}{dx} = \frac{d\psi_3}{dx},$$

откуда

$$B e^{\beta a} + B' e^{-\beta a} = C e^{i\gamma a},$$

$$\beta(B e^{\beta a} - B' e^{-\beta a}) = i\gamma C e^{i\gamma a}.$$

Если при помощи этих уравнений выразить A через B и B' , а затем B и B' через C , то после некоторых преобразований получим

$$D = \frac{4\alpha\gamma}{(\alpha + \gamma)^2 \cosh^2 \beta\alpha + \left(\beta - \frac{\alpha\gamma}{\beta}\right)^2 \sinh^2 \beta\alpha},$$

где

$$\cosh \beta\alpha = \frac{e^{\beta\alpha} + e^{-\beta\alpha}}{2}, \quad \sinh \beta\alpha = \frac{e^{\beta\alpha} - e^{-\beta\alpha}}{2}.$$

Таким образом мы получили связь между вероятностью выхода частицы через барьер и скоростью ее (γ). В применении к α -распаду это дает связь между вероятностью (константой) распада и скоростью или энергией вылетающих α -частиц, хорошо согласующуюся с данными опыта. Гейгер и Нутолл нашли эмпирически линейную зависимость между энергиями распада и соответственными вероятностями, к которой приводит и теория.

Гамову удалось не только вывести теоретически закон Гейгера-Нутолла, но и объяснить целый ряд мелких отклонений от него.

Мы рассказали о ряде успехов теории ядра. Наряду с этими успехами теория встретила с весьма серьезными трудностями, частично не преодоленными и до сих пор. Одна из них заключается в особом характере β -распада, резко отличающем его от α -распада. Дело в том, что при последнем вылетающие α -частицы могут обладать лишь несколькими вполне определенными (для каждого ядра) значениями кинетической энергии; как говорят, α -распад имеет дискретный спектр. При этом состояние оставшегося ядра зависит от энергии, отданной им α -частице. Если у него остается некоторый избыток энергии, иначе говоря, если это ядро оказывается возбужденным, то, возвращаясь в нормальное состояние, оно излучает избыток энергии в виде γ -лучей. Последние тоже обладают дискретным спектром. Все это свидетельствует о том, что ядро имеет вполне определенные энергетические уровни, между которыми, как и в атоме, могут происходить переходы с испусканием γ -лучей. Незначительная ширина линий γ -лучей также указывает на то, что они испускаются в результате переходов каких-то значительно более тяжелых частиц, чем электроны. Больше того, Гамову удалось связать количественным путем спектры γ -лучей и α -лучей. Розенблум, а затем Резерфорд с сотрудниками обнаружили, что α -частицы испускаются, вообще говоря, не в виде единого пучка, но ряда групп с весьма близкой энергией. Это явление называется тонкой структурой α -лучей. Например, в спектре ThC было открыто пять групп α -лучей. Их появление вызвано тем, что продукт распада, именно ядро ThC' , образуется не в нормальном, но в одном из возбужденных состояний, так что кроме нормальных α -лучей появляются группы более медленных частиц. Оказалось, что разности энергий различных групп α -лучей весьма хорошо соответствуют γ -лучам ядра продукта. Таким путем можно было на основании имеющихся очень точных измерений спектров γ -лучей обратно заключать о тонкой структуре α -лучей. Было сделано даже несколько попыток построения схемы уровней α -частиц в ядре.

В противоположность этому β -излучение имеет непрерывный спектр, т. е. электроны вылетают из ядра со всевозможными скоростями, имеющими, однако, некоторый верхний предел. Свойства ядра до и после из-

лучения не зависят от энергии вылетевших β -частиц, и различие энергии оставшегося ядра, вследствие различной ее передачи β -частицам, никак не проявляется. Кроме того β -частицы разных скоростей вылетают с одинаковой вероятностью. До сих пор неизвестно никакого процесса, который компенсировал бы эту разность энергий. Паули предложил гипотезу о том, что вместе с β -частицами из ядра вылетают особые частицы, масса которых порядка массы электрона, но которые совсем не обладают зарядом и потому не поддаются наблюдению. Эти частицы и забирают часть энергии электронов. Впоследствии их назвали «нейтрино». Мы увидим в дальнейшем, что существование в ядре этих гипотетических частиц весьма мало вероятно. Но если нейтрино не вылетают одновременно с электронами, то дело обстоит так, как если бы в этом случае нарушался закон сохранения энергии, и она попросту бесследно терялась бы. Не так давно Ферми предложил теорию β -распада, основанную на гипотезе о существовании нейтрино и приведшую к довольно удовлетворительным результатам.

К счастью, несохранение энергии оказалось не столь безграничным, как казалось в начале. После долгих споров окончательно выяснилось, например в работах Сарджента, что спектр β -частиц не простирается неопределенно далеко, но имеет резкий верхний предел. Сардженту удалось даже найти эмпирическую зависимость между вероятностями распада и этими максимальными энергиями, аналогичную формуле Гейгера-Нуттолла. Эллис и Мотт показали затем, что эта максимальная энергия распада является действительно разностью энергий двух ядер. Анализируя распад ThC , эти авторы нашли, что полная энергия α -и β -распада по пути $\text{ThC} \rightarrow \text{ThC}'$ равна энергии по другому пути — $\text{ThC} \rightarrow \text{ThC}'' \rightarrow \text{ThD}$. Отсюда видно, что вопрос о несохранении локализован, так сказать, внутри β -спектра, отчего впрочем вопрос этот не теряет своей принципиальности.

Одна из менее принципиальных трудностей, с которыми встретилась изложенная теория ядра, заключается в аномальном ходе кривой дефектов массы для α -частиц в разных ядрах. Судя по этой кривой, все атомы, начиная примерно с олова (атомный вес 119), должны быть неустойчивы относительно α -распада и, следовательно, обнаруживать радиоактивность. На самом же деле радиоактивность появляется лишь у элементов с атомным весом больше 208. Это заставляет сомневаться в существовании α -частиц внутри ядра; но тогда возникает затруднение с объяснением α -распада. Очевидно не все протоны соединены в α -частицы, так что число α -частиц в ядре меньше, чем предполагалось, но почему — теория не в состоянии объяснить.

Наконец, существенная трудность состоит в том, что сравнение изложенной картины ядра с опытом приводит к противоречию с принципом Паули (п. 29). Последний требует, чтобы волновые функции, описывающие систему электронов (или протонов), были антисимметричны, т. е. меняли знак при перестановке любых двух электронов (протонов). Во многих задачах (например в статистике) нас интересует движение ядра как целого или движение атома как целого. Спрашивается, какой функцией, симметричной или антисимметричной, нужно описывать это движение. Будем рассуждать так: перестановка двух ядер эквивалентна перестановке всех заключающихся в них протонов и всех электронов. При перестановке каждой пары функция должна менять знак, следовательно, при пе-

рестановке целых ядер она изменит знак, если в каждом ядре имеется нечетное число элементарных частиц, и не изменит знака, если их число четное. Значит, в первом случае ядра как целое нужно описывать антисимметричной функцией и они подчиняются статистике Ферми-Дирака (п. 38), а во втором случае их нужно описывать симметричной функцией, чему соответствует статистика Бозе-Эйнштейна (п. 36 и 37). Тот и другой случай можно различить на опыте, наблюдая полосатый спектр молекулы, состоящей из двух одинаковых ядер. Теория показывает, что различные вращательные линии такой молекулы обладают различной интенсивностью в зависимости от характера симметрии волновых функций, и измеряя эти интенсивности, мы можем установить характер симметрии. При этом оказывается, что в противоречии с изложенной теорией все ядра, имеющие четное число протонов, описываются симметричными функциями независимо от числа имеющих в них электронов. Например, ядро азота по измерениям Разетти имеет 14 протонов и 7 электронов и, следовательно, должно было бы описываться антисимметричной функцией, в действительности же оно описывается симметричной функцией. Дело обстоит так, как если бы электрон терял в ядре свою индивидуальность и переставал существовать как отдельная частица, так что при подсчете числа элементарных частиц, из которых состоит ядро, нужно принимать в расчет только протоны.

К тому же выводу приводит и измерение магнитного момента ядра, определяющего сверхтонкую структуру спектров. Дело в том, что протон обладает спином (т. е. собственным моментом количества движения, равным $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, т. е. таким же, как и электрон). Однако его магнитный момент, в противоречии с теорией Дирака (см. п. 32), равен не $\frac{eh}{2\pi Mc}$, где M —масса протона, а примерно в 2,5 раза больше, как показали недавние опыты Штерна. Магнитные моменты элементарных внутренних частиц, складываясь, дают магнитный момент ядра, определяемый при измерениях сверхтонкой структуры. Эти измерения указывают, что при подсчете момента ядра электроны учитывать не надо, так что электрон в ядре теряет свой магнитный момент. Этот аргумент не является впрочем решающим, так как в противоположность спину, не существует закона сохранения магнитного момента системы.

При β -распаде нарушается не только закон сохранения энергии, но и закон сохранения момента количества движения (спина). В самом деле, как было уже отмечено, спин электрона по данным опыта не играет роли внутри ядра. Это относится к обоим ядрам—как распадающемуся, так и к продукту распада. Улетающий же электрон уносит спин $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, так что при β -распаде кроме энергии не сохраняется еще и спин. Если гипотетическим нейтрино приписывать спин $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, то это, очевидно, сможет спасти положение.

Все эти трудности заставили предположить, что для построения теории ядра необходимо глубокое преобразование понятий квантовой механики, подобное тому, какое последняя произвела в классической механике. Прежде всего, при больших скоростях электронов в ядре должны стать существенными эффекты, связанные с теорией относительности. Но выше (п. 32) мы видели, что они приводят к существованию особых состояний

электрона, при которых последний обладает отрицательной массой (или положительным зарядом, так как в уравнения движения входит лишь отношение $\frac{e}{m}$; общие соображения приводят, однако, к отрицательности массы). В теории относительности энергия свободно движущейся частицы выражается формулой

$$W = c^2 \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2},$$

где p есть импульс частицы, а m_0 — покоящаяся масса. Энергия покоя, следовательно, равна $\pm m_0 c^2$, а энергия движущейся частицы либо положительна и больше $+m_0 c^2$, либо отрицательна и меньше $-m_0 c^2$. Значений между $-m_0 c^2$ и $+m_0 c^2$ энергия принимать не может. Если энергия вначале была положительна, то она может стать отрицательной только испытав скачок на $2 m_0 c^2$. Но в классической механике никакие скачки невозможны, поэтому энергия всегда сохраняет один и тот же знак, который можно условно принять за положительный. В квантовой же механике скачки энергии не только возможны, но неизбежно будут происходить в достаточно сильных полях. Почему же мы никогда не наблюдаем электронов, обладающих отрицательной кинетической энергией, меньшей чем $-m_0 c^2$, т. е. отрицательной массой [т. к. масса m связана с энергией соотношением $W = mc^2$ (см. п. 12)]? Ведь такой электрон обладал бы достаточно странными свойствами (например, он двигался бы, ускоряясь, против направления силы), так что мы легко обнаружили бы его. Дирак попытался ответить на это еще в 1930 году. Он указал, что электроны должны стремиться перейти в подобные «отрицательные» состояния, так как при этом их энергия уменьшается, делаясь отрицательной. Однако в каждом состоянии по принципу Паули может быть только один электрон, поэтому если электронов достаточно много, то они заполняют все состояния с отрицательной массой, а немногие остальные электроны будут вынуждены оставаться в состоянии с положительной массой. Дирак предположил, что весь мир заполнен таким безграничным океаном из электронов, заполняющих отрицательные состояния. Это «электронное море» распределено повсюду с одинаковой плотностью, и потому мы его не замечаем, а воспринимаем только отклонения от равномерной плотности. Однако вследствие различных причин (например, под действием γ -лучей) электроны могут, поглощая энергию $2m_0 c^2$, вырываться на положительные энергетические уровни. При этом кроме нового электрона появится еще незаполненный отрицательный уровень („дырка“), в котором будет нехватать отрицательного заряда и который мы поэтому будем воспринимать как положительный заряд. Под действием электрического поля электронное море будет двигаться в сторону, противоположную обычным электронам (так как при отрицательной массе ускорение направлено обратно силе), значит дырка движется как положительный заряд, и можно показать, что масса этого „положительного заряда“ равна массе электрона. Если эта картина верна, то мы должны наблюдать не только электроны, но и „антиэлектроны“ с положительным зарядом. Мы увидим ниже, что подобные частицы действительно были открыты на опыте.

Однако этот и другие подобные релятивистские эффекты не исчерпывают необходимых изменений наших понятий в области ядра. На расстояниях порядка радиуса электрона $\frac{e^2}{mc^2}$ (см. п. 13) повидимому начи-

нает играть роль его структура, начинают сказываться те, пока совершенно неизвестные законы, которые обуславливают атомное строение электричества, т. е. определенное значение заряда электрона; наконец, исчезает, как подчеркнул Бор, характерное для всей электродинамики разделение заряда и действующего на него поля. Электрон, попавший в ядро, по видимому перестает существовать в том же самом смысле, как и световой квант, поглощенный атомом. Если прибавить сюда отмеченную выше возможность того, что внутри ядра теряет силу закон сохранения энергии, то станет ясней глубина преобразования наших понятий, которое необходимо для построения теории ядра. Это преобразование не произведено и до сих пор. Но за последние два года сделано несколько очень важных открытий, существенно меняющих положение вопроса.

В 1932 году было обнаружено (Боте, Жолио и в особенности Чадвик), что при бомбардировке некоторых ядер быстрыми α -частицами ядра выбрасывают особые частицы, не имеющие заряда и обладающие проникающей силой, значительно большей, чем протоны. Эти частицы обнаруживаются тем, что, сталкиваясь с легкими ядрами, они приводят их в быстрое движение. При этом движении отброшенные ядра ионизуют встречные атомы, что дает возможность не только обнаружить их движение отдачи, но и определить энергию и импульс первичных незаряженных частиц. Измерения такого рода привели к выводу, что масса этих частиц того же порядка, что и масса протона. Эти частицы были названы нейтронами. Ряд данных определенно говорит за то, что, не имея заряда, нейтроны обладают спином таким же, как и протон. Об их магнитном моменте известно очень мало. Есть основания предполагать, что он отрицателен (т. е. направлен противоположно спину), но по величине в несколько раз меньше (положительного) магнитного момента протона. Вскоре после открытия нейтрона была предложена (Иваненко и др.) гипотеза о том, что ядра состоят не из протонов и электронов, а из протонов и нейтронов, при чем последним также приписывается спин равный половине. Эта гипотеза прежде всего устранила трудность, связанную с характером симметрии волновых функций, описывающих ядро как целое, и с потерей электроном в ядре спина и магнитного момента. Кроме того, при этой модели ядра в нем должно быть меньше α -частиц, чем в прежней модели; часть их должна расщепиться на протоны, которые, соединяясь каким-то неизвестным образом с внутриядерными электронами, образуют нейтроны. Вследствие этого аномалия кривой дефектов массы исчезает, устраняя вторую из указанных выше трудностей.

Новая модель была применена к целому ряду соображений: о построении периодической системы элементов, о подсчете магнитного момента нейтрона, различных ядер и т. д. Типичным является следующее рассуждение Гейзенберга. По новой модели β -распад следует тем или иным способом связать с переходом нейтрона в протон. Иначе говоря, β -распад наступает тогда, когда выгоднее удалить из ядра нейтрон и вместо него ввести протон, что имеет место, вообще говоря, в конце периодической системы элементов. Вычисляя отношение числа нейтронов к числу протонов, мы убеждаемся, что β -распад в ряду радиоактивных элементов начинается вообще тогда, когда это отношение достигает критического. Так как, с другой стороны α -частицы (т. е. комбинация двух протонов и двух нейтронов) весьма устойчивы и имеются вероятно в максимально возможном числе, то устойчивых ядер нечетного атомного номера,

(т. е. с лишним протоном сверх α -частиц) и четного веса, обладающих следовательно нечетным числом нейтронов вне α -частиц, не должно быть вовсе. Ведь один из избыточных нейтронов будет стремиться распасться и превратиться в протон, чтобы получившиеся два протона с двумя незапакованными в α -частицы нейтронами (а нейтронов в ядрах всегда больше, чем протонов) могли превратиться в α -частицу. Действительно вне радиоактивных рядов элементов четного веса, но нечетного номера нет. Два исключения—азот (^{14}N) и литий (^7Li) Ланде объясняет весьма изящно тем, что здесь вне α -частиц кроме протона имеется всего лишь один нейтрон, которому очевидно нет смысла распадаться, так как все равно не хватает еще двух нейтронов для образования α -частицы.

Кроме α -частиц в некоторых ядрах повидимому может иметься более мелкая группа, состоящая из тесно связанных друг с другом протона и нейтрона. Эта группа в виде ядра с вращающимися вокруг него электроном недавно была найдена в свободном состоянии и названа дейтоном. Так как заряд ядра дейтона равен 1, а атомный вес его 2, то он представляет собой изотоп водорода, и поэтому носит также название тяжелого водорода. В настоящее время им очень интересуются в технике в виду возможности изготовления с его помощью «тяжелой воды» с молекулярным весом 20. α -частица состоит из двух ядер дейтона.

Мы не можем останавливаться сколько-нибудь подробно на этих вопросах, но нельзя не отметить замечательного сочетания экспериментального искусства как у физиков, так и химиков, приведшего к открытию дейтона. Американский физик Бердж, анализируя точное согласие химического веса водорода 1,0078 с полученным Астоном, отметил, что это согласие после открытия двух новых изотопов кислорода O^{17} и O^{18} уже не является положительным фактом, но указывает на существование тяжелого изотопа водорода. В самом деле, ведь Астон получил для водорода значение 1,0078, принимая $\text{O} = 16$, сейчас же нужно писать $\text{O}^{16} = 16$. Американский физико-химик Юрей с сотрудниками открыл искомый тяжелый изотоп водорода, наблюдая его (смещенные) линии в спектре, а американский химик Льюис путем электролиза получил «тяжелую» воду, водород которой был практически весь заменен тяжелым водородом. Кроме заманчивых технических и биологических применений, дейтон уже сыграл большую роль в физике, оказавшись в руках Лоуренса и Резерфорда самым действительным средством для расщепления ядер.

Кроме открытия нейтрона и первых опытов с искусственным расщеплением ядра, 1932 год принес исключительное открытие совершенно новой легкой частицы материи—позитрона. Андерсон, Блэккет и Окниалини заметили на Вильсоновских фотографиях космических лучей следы частиц по виду электронного типа, но искривленных в магнитном поле в другую сторону. Полной ясностью мы обязаны здесь Блэккету, получившему на своей автоматической установке множество фотографий с целыми роями или «ливнями» частиц, часть путей которых искривлялась в одну, часть в другую сторону. Это явление ливней само по себе весьма интересно, — энергия частиц ливня достигает миллиарда электрон-вольт.

Анализ кривизны путей и плотности ионизации показал, что новые положительно заряженные частицы имеют заряд и массу близко совпадающие с электронной.

Эти частицы были названы позитронами, и было высказано предположение, что они представляют собой не что иное, как Дираковские «дырки». Под влиянием очень мощного воздействия, энергия которого больше $2m_0c^2$, один из электронов отрицательных уровней вырывается в положительные состояния, а на его месте образуется «дырка», воспринимаемая нами как положительный заряд — позитрон. Если кинетическая энергия образовавшихся электрона и позитрона, которую можно измерить, равна W , а энергия падающего кванта $h\nu$, то

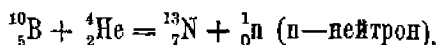
$$h\nu = 2m_0c^2 + W.$$

Опыт подтверждает это соотношение. С этой точки зрения β -распад происходит так, что «рождается» пара — электрон и позитрон, причем электрон улетает, а позитрон как-то присоединяется к нейтрону, образуя протон. Конечно, позитроны могут быть получены и под действием самых разнообразных средств, а не только космических лучей. Таким средством могут, например, служить γ -лучи земных радиоактивных тел с энергией больше $2m_0c^2$, т. е. больше 1 миллиона электрон-вольт. Чадвик и Блэккет, а также супруги Жолио наблюдали подобное появление позитронов от различных элементов при облучении их γ -лучами. По закону сохранения заряда одновременно появляется пара электрон и позитрон и обе частицы наблюдаются одновременно. Скобельцын наблюдал в камере Вильсона появление пар под влиянием бомбардировки тел β -лучами.

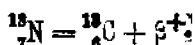
Замечательным следствием теории Дирака, подтвержденным экспериментом, является непродолжительность жизни позитрона: встречаясь с одним из электронов, позитрон и электрон уничтожаются как частицы с покоящейся массой и дают два фотона. Легко видеть, что энергия каждого фотона равна m_0c^2 , т. е. полмиллиона электрон-вольт. Подобные γ -лучи «аннигиляции» (уничтожения) наблюдались Жолио, Андерсоном, Тибо и др. Косвенно они дают знать о себе в так называемом эффекте Грея-Тарранта. Эти авторы наблюдали γ -лучи, рассеянные различными ядрами. Оказалось, что все ядра испускают в рассеянном свете линию в полмиллиона вольт. Объяснение эффекта заключается в том, что первичные γ -лучи, падая на ядро, образуют пары; последние, уничтожаясь, и дают спектр аннигиляции.

В связи с этой картиной строения ядра возникает вопрос: следует ли считать, что протон есть элементарная частица, а нейтрон — соединение протона и электрона, или наоборот, нейтрон есть элементарная частица, а протон — соединение нейтрона и позитрона. В настоящее время преобладает мнение, что и то и другое одинаково правильно. Подобно тому как возбужденный атом, испуская световой квант, превращается в невозбужденный атом, так и протон, испуская позитрон, превращается в нейтрон, а нейтрон, испуская электрон, превращается в протон. Протон и нейтрон являются, согласно Гейзенбергу, двумя «квантовыми состояниями» одной и той же частицы, соответствующими квантованию электрического заряда. Быть может существуют и другие квантовые состояния. Хотя к протону уравнение Дирака в точности и не применимо, но весьма возможно, что основное его следствие, именно существование обратных заряженных частиц, сохранится и в будущем уравнении для протона. Таких антипротонов отрицательного заряда прежде всего следует искать в космических лучах, ибо для их появления нужна

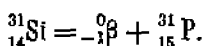
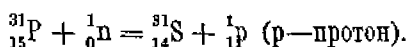
энергия в 1840 раз большая чем $2m_0c^2$. Может быть антипротоны в больших количествах имеются и в земных условиях. Упомянем наконец об искусственной радиоактивности. В начале 1934 года Жолио бомбардировал бор α -частицами и наблюдал испускание позитронов. Это испускание шло затухая и подчиняясь закону радиоактивного распада. Наблюдалась следующая реакция:



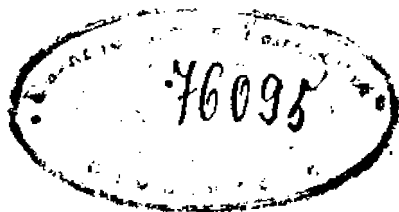
Новый изотоп азота распадался затем, испуская позитрон:



Жолио смог химически доказать, что радиоактивным является именно азот (с периодом распада около 10 минут и с максимальной энергией размазанного спектра в 1,5 миллиона электрон-вольт). Таким же путем были получены, кроме радиоазота, радиофосфор и радиоалюминий. Как легко убедиться, неустойчивый изотоп азота имеет избыток протонов сравнительно с обычным азотом и стремится избавиться от своего положительного заряда путем испускания позитронов. Очевидно, что, создавая искусственно изотопы с избыточным числом нейтронов, мы сможем добиться искусственной (наведенной) электронной радиоактивности. Действительно, Ферми осуществил искусственный β -распад у очень большого числа элементов. Типичной является следующая реакция:



Мы видим, что действительность оказалась много сложнее, чем предполагалось. Однако мы все-таки уже представляем себе направление развития теории в ближайшее время.



ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

А

Авогадро 5, 6
Андерсон 253
Астон 27, 33, 35, 36, 253

Б

Бак 101, 106
Бальмер 63, 64, 65
Бердж 253
Берцелиус 178
Бессель 213
Биркгофф 13
Блох 161
Блэккет 37, 38, 253
Бозе 146
Больцманн 9, 15
Бор 47, 56, 59, 62, 84, 118
Борман 18
Борн 18, 83, 139, 169
Боте 50, 252
Бриллюэн 161
де-Бройль 51, 53
Брэгг 43

В

Вазастьерн 164
Ван-дер-Ваальс 168, 191
Вейль 141
Вейсс 123, 230
Вигнер 99
Видеман 161
Вильсон 30, 37, 74

Г

Галловакс 46
Гамильтон 87, 201
Гамов 33, 37, 245, 248
Ган 34
Ганс 169
Гаудсмит 97
Гаусс 186
Гаустон 115, 161
Гейгер 29, 50, 248
Гейзенберг 56, 81, 84, 176, 252
Гейтель 46
Гейтлер 174, 182
Герлах 35, 46, 77, 123
Герни 245
Герц 33, 46, 48, 49, 195
Герцберг 183

Гиллераас 96
Гольдшмидт 164
Гольдштейн 26, 27
Грей 254
Гулль 35
Гунд 183
Гюйгенс 42
Гюккель 185

Д

Дальтон 5
Дебай 4, 9, 54, 139, 167, 184
Деландр 69
Джермер 54, 159
Джинс 134
Дирак 56, 96, 250
Допплер 18
Дюлонг 138
Дюннуайе 17
Дэвиссон 9, 15, 54

Ж

Жолио 252

З

Зеeman 77
Зоммерфельд 72, 155, 161, 203

И

Иваненко 252
Иордан 56, 81

К

Кабаннес 169, 176
Камерлинг-Оннес 161
Карман 139
Кауфманн 26
Карлос 170
Кеезом
Керр 169
Кирхгоф 130
Клейн 128
Кокрофт 38, 244
Комптон 44, 49, 50
Кондон 245
Коссель 80, 178
Крамерс 176
Кулон 41
Кюри 167

Л

Лагранж 14
Ладенбург 46

Гаман 4
 Гдау 160
 Гиде 101, 252
 Гидеберг 176
 Гэ 43, 54
 Глар 40, 46
 Глассажу 74
 Голдсон 174, 182, 184, 241
 Горенц 25, 77
 Грешмидт 6, 22
 Гример 43, 132
 Грюнс 178, 182, 253

М

Маделунг 180
 Майер, Б. 180
 Майер, И. 180
 Максвелл 18, 187, 188, 190
 Мандельштам 176
 Мейер 46
 Милликен 21, 22, 46
 Мозли 80

Н

Нейман 13, 99
 Нернст 138
 Нордгейм 161
 Ньютон 42
 Нутолл 248

О

Окниалини 253

П

Паули 116, 155, 159, 249
 Паулинг 164, 183
 Пашен 65, 76, 103
 Пельтье 161
 Перо 43
 Планк 22, 45, 138
 Плачек 176
 Прингсхейм 132
 Проут 5, 31
 Пти 138

Р

Разетти 250
 Раман 170, 176
 Резерфорд 28, 37, 38, 40,
 41, 62, 196, 248, 253
 Релэй 134
 Ридберг 64
 Ритц 48

Ричардсон 159, 237
 Рокар 176
 Рутт 54, 159
 Рессель 113

С

Сарджент 249
 Саундер 113
 Симон 50
 Слэтер 193
 Смекаль 176
 Стокс 22
 Стюарт 170

Т

Таррант 254
 Тиббо 254
 Томас 103
 Томсон, В. 27, 33, 38
 Томсон, Г. П. 54

У

Уленбек 17
 Уолтон 244, 38

Ф

Фабри 43
 Фарадей 21, 26
 Фаулэр 27
 Ферми 149, 249
 Физо 17
 Франк 48, 59, 173, 181
 Франц 161
 Френкель 42

Ч

Чадвик 198, 252

Ш

Шейбе 181
 Шеррер 54
 Штерн 17, 18, 55, 77, 123
 Шредингер 56, 82, 86
 Шуман 44

Э

Эддингтон 109
 Эльзассер 54
 Эльстер 46
 Эйништейн 26, 35, 36, 39, 45
 Эренгафт 21
 Эренфест 70, 202
 Эрмит 212

Ю

Юнг 42
 Юрий 253

Я

Якоби 201

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абсолютная газовая постоянная 10
 - температура газов 9
 - —, шкала (Кельвин) 10
- Анодные лучи 27
- Атом Бора 62
 - водорода 89
 - — и рентгеновские термы 107
 - —, линейный спектр 63
 - —, схема термов 65
 - гелия 111
 - —, связь Ресселя-Саундерса 113
 - , квантовая теория 47
 - , магнитный момент 123
 - , рассеяние света 38
 - , распределение плотности электронов 93
 - , строение 38
- Атомная теория Бора 55
 - — Планка 47
 - — Резерфорда 40
- Атомное ядро 35
 - —, энергия движения 66
- Атомные ионы, диаметры 165
 - —, поляризуемость 166
- Атомный вес 6

Б

- Биения 95
- Боровский радиус 68
- Броуновское движение 21

В

- Валентность, насыщение 182
- Вероятность распределения плотности молекул 14
 - — скоростей молекул 14
- Вещества парамагнитные 122
 - диамагнитные 123
- Внутреннее квантовое число 99
 - трение 188
- Волновая механика 84
 - теория света 42
 - — материи 51
 - — —, противоречие с корпускулярной теорией и его разрешение 55
 - — теория электронного спина 125
- Волновое уравнение 85
- Волновые пакеты 56

- Вращающаяся молекула 69
- Вырождение 76
 - , параметр 151
 - электронов в металле 54

Г

- Гармонический осциллятор 87
- Гипотеза Ленара 40
 - Проута 31
- Групповая скорость 52

Д

- Давление газа, вычисление 8
- Деполаризация рассеянного света 169
- Дефекты масс 36
 - —, диаграмма 37
 - —, измерения Астона 36
- Диаграмма импульсов при ударе молекул о стенку 9
- Диамагнитные вещества 123
- Динамида 40
- Дифракция от щели 5
 - рентгеновых лучей 44
- Диффузия 188
- Диэлектрическая постоянная 165
- Длина волн, общая шкала 44
- Дублеты щелочных металлов 97

З

- Закон Авогадро 5
 - Бойля-Мариотта 9
 - Бойля-Мариотта — Гей-Люссака 10
 - вероятности Борна 56
 - Видемана-Франца 155
 - Дебая 167
 - дисперсии волн 52
 - Долонга и Пти 138
 - — —, поправки Дебая 139
 - — —, — Борна и Кармана 139
 - излучения Релея-Джинса 134
 - Кеплера, первый 62
 - — третий 62
 - Кирхгофа 130
 - Мозли 81
 - Планка 45
 - постоянных и кратных отношений 5
 - распределения атомов в статистике Бозе-Эйнштейна 151

- — скоростей Максвелла 16
- — Ферми-Дирака 154
- — энергии Больцмана 15
- — — и скоростей 12
- — смещения Вина 131
- — Стефана-Больцмана 131
- — теплового излучения Планка 130, 135
- — холодной эмиссии 159

И

- Излучение черное 131
- Изотопы 31
 - , опыт Томсона 33
 - , — Герца 33
 - , таблица 34
- Интерференция 43
 - рентгеновых лучей 43
 - электронных лучей 54
- Ионные решетки 164

К

- Каналовые лучи 27
 - —, получение по Гольдштейну 27
- Капельный метод Милликена 21
- Катодные лучи 24
 - —, образование 24
 - —, свойства 24
- Квантовая механика 23
- Квантовая теория атома 47
 - — — Планка 47
 - — — Нильса Бора 55
- Квантовые условия для вращательного импульса 68
 - — для однократно и многократно периодических движений 70
- Кинетическая теория газов 7
 - энергия, средняя 9
- Колебания круглой мембраны 89
 - , собственные частоты 141
 - струны 88
 - ядер 171
- Комбинационный принцип Ритца 48
- Корпускулярная теория 49
- Коэффициент трения 190

Л

- Лагранж, метод неопределенных множителей 14
- Ленара опыты 40
- Лоренца сила 25
- Лучи анодные 27
 - каналовые 27
 - катодные 24
 - радиоактивные 28
 - рентгеновы 42
 - Шумана 44
 - электронные 40

М

- Магнетон Бора 101
- Магнетизм 122

- Магнитное расщепление пучка лития 124
- Магнитный момент атомов, метод Вейса 123
 - — —, — Штерна и Герлаха 123
- Масс-спектрограф 27
 - Астона 27
- Матричная механика 31
 - —, перестановочные соотношения 83

- Матрицы Гейзенберга 86
- Метод неопределенных множителей Лагранжа 14
- Множитель расщепления Ланде 104
- Модель молекулы воды 183
- Молекула, диаметры 164
 - , дипольные моменты 168
 - , квадрупольный момент 163
 - , модель 183
 - , поляризуемость 163
 - , постоянный электрический дипольный момент 163
 - , распределение заряда 162
 - , состояние возбуждения 164
 - с постоянным дипольным моментом 166
 - , электронное состояние 174
 - , —, эллипсоид поляризуемости 163
- Молекулярная связь валентная 179, 182
 - — ионная 178
 - — металлическая 179
 - — полярная 178, 179
 - — сцепления 179 (Ван-дер-Ваальса), 184
- Молекулярные лучи 55
- Молекулярный вес 6
 - пучок, длина свободного пробега 18
 - , — — —, метод, основанный на измерении теплопроводности 19
 - —, измерение скоростей, метод Штерна 17
 - —, получение способом Дюннуае 17

- Моль 6
 - атомов водорода 6
 - молекул водорода 6

Н

- Насыщение валентности 182
- Нейтрон 185

О

- Орбита электрона вокруг ядра 75
 - — по Зоммерфельду 75
 - — эллипсоидальная 75
- Осаждение взвешенных частиц 21

П

- Парадокс Клейна 128
- Парамагнитные вещества 122
- Параметр вырождения 151
- Периодическая система элементов 31
 - — — по Бору 117
- Полосатый спектр 70

Постоянная Больцмана 9

— —, вычисление 22

— Планка 22

— Ридберга 64

— Фарадея 26

Принцип молекулярного беспорядка 7

— неопределенности Гейзенберга 58

— Паули 116

— соответствия Бора 62

— Эренфеста 70

Преобразование света в механическую энергию 46

Протон 35

Р

Радиоактивные лучи 28

— α -лучи 28

— β -лучи 28

— γ -лучи 28

Радиоактивный распад 33

Распределение плотности электронов в атоме 93

Рассеяние света в атмосфере 21

Расстояния между ядрами галондодородных соединений 171

Расщепление спектральных линий 101

— ядра, опыты Резерфорда 37

— —, Вильсоновский снимок процесса 37

Резерфорд, атомная теория 40

— —, опыты расщепления ядра 37

Резонансная флюоресценция 59

Рентгеновы лучи, дифракция 44

— —, интерференция 43

— —, рассеяние 38

Ротатор 73

С

Серия Бальмера 63

— Лаймана 64

— Пашена 64

Сила Лоренца 25

— сцепления молекул 20

Скорость групповая 52

— фазовая 51

Спектр атома водорода 76

— — щелочных металлов 78

— испускания паров калия 78

— рентгеновский 79

Спин электрона 98

Статистика газов 7

— световых квантов Бозе-Эйнштейна 143

— Ферми-Дирака 153

Счетчик Гейгера 29

Сцинтилляция 29

Т

Теория Бора 68

— вырождения газов Эйнштейна 150

— де-Бройля 51

— Дирака 128

— относительности 26

— Паули 125

Теплоемкость многоатомного газа 11

— одноатомного газа 11

— при постоянном давлении 11

— — — объеме 11

Теплопроводность 188

Терм Бальмера 65

— Деландра 69

Термы гелия, схема 114

— натрия, схема 79

— — при учете электронного спина 110

— ортогелия 113

— парагелия 113

— рентгеновских уровней 80

Тонкая структура 76

Туманная камера Вильсона 29

У

Удельная теплоемкость газов 142

— — твердых тел 137

Уравнение переноса 189

— состояния 20

— — для плотных газов 20

— — Ван-дер-Ваальса 20, 191

— Шредингера 87

Ф

Флюктуация 20, 192

— средняя квадратичная 192

Формула Бальмера 64

— Дебая 141

Формула Стирлинга 14

— Томсона 39

— Эйнштейна 26

Фотоэлектроны, получение 46

Ч

Частота Лармора 77

— максимальная 141

— собственных колебаний 141

Число Лошмидта 6

— —, вычисление 19

— расчетов флюктуации 20

— — —, метод Эренгафта и Милликена 21

— ударов молекул о стенку

Ш

Шкала волн различной длины 44

— Кельвина 19

— Цельсия, переход к абс. шкале 10

Щ

Щелочные металлы, восприимчивость 160

— —, дублеты 97

— —, спектры 78

— —, электронное сродство 181

— —, энергия ионизации 179

Э

Электрический ток через разреженные газы 23

Электронная валентность 179

— теория металлов 154

Электронное облако 93

- сродство 179
- — хлора и хлористых соединений щелочных металлов 181
- — галоидов 181

Электронные лучи 40

- —, дифракция 54
- —, — от щели 57
- —, длина волны 54
- —, интерференция 54
- —, отклонение серебряной пластинкой 54
- —, отражение от металлов 54

Электронный газ, парамагнетизм 159

Электроны водорода, орбита вокруг ядра 75

- , вырождение в металле 54
- оптические (валентные) 78
- , определение положения при помощи микроскопа 58
- , отклонение движения в поперечном электрическом поле 25
- , — — в постоянном магнитном поле 25

- , покоящаяся масса 26
- , прохождение через материю 40
- , работа выхода из металла 157
- , распределение в атомах 119
- , ускорение движения 24
- эквивалентные 117

Электропроводность и теплопроводность 160

Энергия возбуждения атомов 59

— движения ядра 66

Эффект Зеемана 77

- — нормальный 77
- — аномальный 77, 100
- Керра 169
- Комптона 49
- Пашена-Бака 106
- Рамана 176

Ю

Юнг, опыты с интерференцией света 42

Я

Ядро, 171

- , потенциальная энергия движения 171

СОДЕРЖАНИЕ.

Первая лекция.

Кинетическая теория газов.

1. Химическая атомная теория	5
2. Основные допущения кинетической теории газов	7
3. Вычисление давления газов	8
4. Температура газа	9
5. Теплоемкость	11
6. Закон распределения энергии и скоростей	12
7. Длина свободного пробега	18
8. Определение числа Лошмидта	19

Вторая лекция.

Элементарные частицы электричества: протоны, электроны.

9. Прохождение электрического тока через разреженные газы	23
10. Катодные и анодные лучи	26
11. Радиоактивные лучи	28
12. Гипотеза Прюта. Масс-спектрограф. Изотопия	31
13. Строение атомов	38

Третья лекция.

Волны-частицы.

14. Волновая теория света. Интерференция и диффракция	42
15. Кванты света	44
16. Квантовая теория атома	47
17. Эффект Комптона	49
18. Волновая природа материи. Теория де-Бройля	51
19. Экспериментальное доказательство существования материальных волн	53
20. Противоречие между волновой и корпускулярной теорией и его разрешение	55

Четвертая лекция.

Строение атома и линейчатые спектры.

21. Атом Бора; стационарные орбиты в случае простых периодических движений	62
22. Квантовые условия для однократно- и многократно-периодических движений	70
23. Матричная механика	81
24. Волновая механика	84

Пятая лекция.

Спин электрона и принцип Паули.

25. Дублеты щелочных металлов и спин электрона	97
26. Аномальный эффект Зеемана	100
27. Водородный атом и рентгеновские термы	107
28. Атом гелия	111

29. Принцип Паули	116
30. Периодическая система. Законченные слои	117
31. Магнетизм	122
32. Волновая теория электронного спина	125

Шестая лекция.

Квантовая статистика.

33. Тепловое излучение и закон Планка	130
34. Удельная теплоемкость твердых тел и многоатомных газов	137
35. Квантование равновесного излучения в пустоте	142
36. Статистика световых квант Бозе-Эйнштейна	143
37. Теория вырождения газов Эйнштейна	150
38. Статистика Ферми-Дирака	153
39. Электронная теория металлов. Распределение энергии	154
40. Работа выхода электронов из металла. Испускание электронов раскаленным металлом	157
41. Парамагнетизм электронного газа (Паули)	159
42. Электропроводность и теплопроводность. Термоэлектричество	160

Седьмая лекция.

Строение молекул.

43. Молекулярные свойства как выражение распределения заряда в электронном облаке	162
44. Измерение молекулярных постоянных	164
45. Химическая связь. Классификация видов связи	178
46. Теория гетерополярной ковалентной связи	179
47. Теория валентной связи	182
48. Теория ван-дер-Ваальсовых сил и других видов связи	184
49. Заключение	185

ПРИЛОЖЕНИЯ.

I. Вычисление некоторых интегралов кинетической теории газов	186
II. Теплопроводность, внутреннее трение и диффузия	188
III. Обоснование уравнения Ван-дер-Ваальса	191
IV. Средняя квадратичная флуктуация	192
V. К теореме об инерции энергии	194
VI. Вычисление коэффициента рассеяния света короткой длины волн	195
VII. Вывод Резерфордской формулы рассеяния α -частиц	196
VIII. Комптоновское рассеяние	198
IX. Фазовая и групповая скорость	200
X. Теория Гамильтона и переменные действия	201
XI. Квантование эллиптических орбит в теории Бора	203
XII. Осциллятор по матричной механике	207
XIII. Осциллятор по волновой механике	210
XIV. Колебания круговой мембраны	212
XV. Решение уравнения Шредингера для проблемы Кеплера	213
XVI. Полный вращательный импульс	217
XVII. Вывод правил отбора в проблеме Кеплера	219
XVIII. Аномальный эффект Зеемана у D-линий натрия	223
XIX. Подсчет числа термов при наличии p-электронов	225
XX. Зависимость парамагнетизма от температуры	227
XXI. Закон Стефана-Больцмана и закон смещения Вина	231
XXII. Поглощение вибратора	235
XXIII. Термоэлектронная эмиссия	237
XXIV. Теория валентной связи	239
XXV. Теория ван-дер-Ваальсовых сил	241
XXVI. Атомное ядро	244

Редактор А. Э. Гуревич.

Техн. редактор Р. В. Эмдина.

Корректор М. Г. Митрофанов.

ОНТИ № 320. Тираж 7000 экз. Сдано в набор 27 октября 1934 г. Подписано к печати 28 окт. 1935 г. Количество бум. листов $8\frac{1}{4}$. Уч. авторских листов 22,3. Количество печ. знаков в 1 бум. листе 109824. Ленинградлит № 22888. Заказ № 1351. Формат бумаги 62x94.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано
64	5 сверху	$109\,678^{-1}\text{см}$
101	12 снизу	$\frac{e}{2\mu e} p_i$
102	19 сверху	изменялись
103	Надпись к рис. 61	магнитного
149	3 сверху	ока-
197	2 снизу	$2\pi s n \varphi d\varphi$
246	5 снизу	временный
257	Именной указатель	Френкель
258	Алф. указатель	вероятность распределения плотности

Нужно читать

$$109\,678\text{ см}^{-1}$$

$$\frac{e}{2\mu c} P_i$$

**изменилось бы
магнитного**

оказы-

$$2\pi \sin \varphi d\varphi$$

временной

Треведь

**вероятность распределения моле-
кул в объеме**