

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Под общей редакцией А. Д. Архангельского, Н. К. Кольцова, В. А. Костицына, П. П. Лазарева и Л. А. Тарасевича

КНИГА 11

Нильс Бор

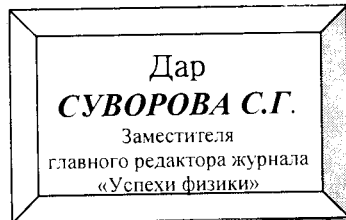
ТРИ СТАТЬИ О СПЕКТРАХ И СТРОЕНИИ АТОМОВ

Бор
РР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

Октябрь 1923 г.

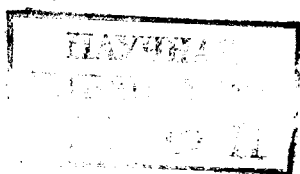
Нильс Бор



539.1
582

ТРИ СТАТЬИ О СПЕКТРАХ И СТРОЕНИИ АТОМОВ

С 8 РИСУНКАМИ В ТЕКСТЕ
ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
С. И. ВАВИЛОВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1923 ПЕТРОГРАД

Всего 100 экз.
100 экз.

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА.

На рубеже XX столетия сначала оптика, а за нею и вся физика вошли в эпоху кризисов, не получивших разрешения и по сие время. Опыт Майкельсона поставил под сомнение основания классической оптики чистого эфира и привел в итоге к уравнениям теории относительности, безукоризненно описывающим явления, но остающимся чисто формальным достижением, лишенным наглядности, необъяснимым, в обычном смысле слова. Во всяком случае здесь достигнута, по крайней мере, ясная математическая формулировка, всеобъемлющая и свободная от внутренних противоречий. Совершенно независимо пока от этого кризиса развивается кризис физики материальной среды, начало которому положено теорией теплового излучения П л а н к а. В полном противоречии с фактами оказался не только классический эфир, но и классический атом-резонатор. Понадобились новые неожиданные законы и правила, сложный и мало связанный конгломерат которых носит название теории квантов. Эти законы приводят для самой разнообразной группы явлений почти во всех областях физики к следствиям, поразительно точно оправдывающимся на опыте. Но с другой стороны, в теории квантов остаются необъясненными такие фундаментальные факты, как дисперсия, поглощение, рассеяние света. Для успешного продвижения в одной области явлений приходится закрывать глаза на соседнюю область, временно забывая об ее существовании. В этом смысле теория квантов противоположна теории относительности с ее стройностью, последовательностью и широтой. *Raison d'être* теории квантов — ее исключительная плодотворность: она не только объясняет, но указывает новые факты. Можно утверждать с значительною вероятностью, что современная форма теории кратковременна. В настоящем виде это ряд эмпирических закономерностей и правил, ожидающих общего принципа. Положение можно сравнить с состоянием физической оптики в руках Ньютона. Эмпирические законы интерференции были формулированы безукоризненно, но для спасения удоб-

ной эмиссионной теории света пришлось приписывать световым корпускулам странные периодические „припадки“ (fits), которые потеряли всю свою причудливость на ясном языке волновой теории Юнга и Френеля. Аналогичными „припадками“ страдает и атом современной физики с его дискретными стационарными состояниями, квантным поглощением и пр. В будущем, несомненно, найдется тот язык, на котором все эти эмпирические законы потеряют свою странность.

Первоначальная гипотеза квантов Планка получила свое дальнейшее развитие, главным образом, в замечательных работах датского физика Н. Бора. Предлагаемый читателю перевод книги Бора содержит подробное изложение развития теории автора с 1913 г. по сие время. Необходимо указать на некоторое своеобразие характера этой книги. В первой статье излагается начальное состояние теории; она опирается на ряд мемуаров, появившихся в специальных журналах, и вполне популярна. Главным предметом второй статьи служит загадочный эмпирический принцип соответствия между законами квантов и классическими принципами. Статья также является обзором содержания уже напечатанных работ автора, но содержит кроме того значительный новый материал. Наконец, третья статья заключает в себе, главным образом, изложение новой теории периодической системы элементов. Эта статья является уже оригинальным мемуаром, в котором впервые излагается названная теория. Вопрос находится в самой бурной стадии развития, некоторые основные пункты и частности безусловно спорны и уже оказались неверными. Поэтому неизбежными явились дополнения, которые пришлось внести, учитывая новые опытные результаты и развитие теории за время от выхода оригинала до появления перевода. Дополнения не претендуют на полноту и являются довольно случайными. Текст книги переведен полностью, без всяких изменений; названные дополнения помещены отдельно.

Таким образом настоящая книга предназначена не только для довольно широкого круга физически образованных читателей, но и для специалистов, работающих в данной области. Книга написана достаточно популярно, однако требует самого внимательного чтения, так как автор иногда весьма лаконичен.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА.

В трех статьях, собранных в этой книге, излагаются применения теории квантов к вопросам строения атомов. Статьи очень близки по содержанию, но в них отразились различные стадии современного развития теории строения атома.

Первая статья: „О спектре водорода“—перевод доклада на датском языке, сделанного 20 декабря 1913 г. в Физическом Обществе в Копенгагене. Статья напечатана впервые в журнале „Fysisk Tidsskrift“ (т. 12, стр. 97, 1914) и относится к начальной стадии развития теории.

Читатель, однако, увидит, что основной характер соображений, излагаемых в этой статье, мало изменился в дальнейших докладах. В особенности нужно подчеркнуть, как это отмечено и в докладе, что теория не претендует на „объяснение“ разбираемых явлений в обычном смысле физики. Задача теории установить связь между фактами, при настоящем положении науки необъяснимыми, в том смысле, что мы не можем составить себе наглядного представления об этих явлениях на основе существующих понятий физики.

Вторая статья: „О сериальных спектрах элементов“— доклад, сделанный 27 апреля 1920 г. в Немецком Физическом Обществе в Берлине, напечатанный впервые в журнале: „Zeitschrift für Physik“ (т. 2, стр. 423, 1920). Статья относится к периоду, когда работами многих физиков были достигнуты существенные успехи в развитии теории. Первый доклад является тесно связанным, целым по содержанию, почему и при печатании не потребовалось особых подразделений. Во втором докладе разбирается уже значительно больше вопросов, и он для удобства разделен на три части; они не имеют особых заголовков, так как возникли в результате естественных больших перерывов во время доклада. Может быть, будет целесо-

образным наметить здесь в двух словах содержание частей доклада. Первая часть близко примыкает к первому докладу, в частности не введено ни одного из тех формальных понятий, которые были созданы новейшим развитием теории квантов. В отношении литературы по вопросам, разбираемым в этой части доклада, читатель отсылается к немецкому переводу моих работ о строении атома (1913—1916 г.г.), появившихся в издательстве *Friedr. Vieweg u. Sohn Akt. Ges.* В предисловии к этому сборнику излагается отношение результатов этих работ к результатам, полученным при дальнейшем развитии теории квантов. Во второй части доклада дается обзор результатов, полученных при дальнейшем развитии теории, поскольку они непосредственно связаны со спектром водорода. Делается попытка осветить относящиеся сюда вопросы с общей точки зрения, позволяющей подчеркнуть формальную связь между принципиально различными понятиями классической электродинамики и теории квантов. Эта точка зрения, названная „принципом соответствия“, содержится в примитивной форме уже в первом докладе при установлении связи постоянной водородного спектра с постоянной Планка (Planck) и с величинами, определяющими атом водорода в модели Резерфорда (Rutherford). В третьей части доклада делается попытка применить ту же точку зрения к вопросу о спектрах атомов со многими электронами. Теоретические соображения, положенные в основу этой части, изложены в большой сводной статье автора, напечатанной в трудах Копенгагенской Академии („On the Quantum Theory of Line Spectra“, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter*, R. 8, т. IV. 1, 1918). В этой статье, которая скоро появится в немецком переводе, находятся также литературные ссылки на те работы авторов, упоминаемых в докладе, которые имели особое значение для развития теории квантов.

Третья статья: „Строение атомов и физико-химические свойства элементов“, подобно первой, — перевод доклада, сделанного в Физическом Обществе (*Fysisk Forening*) в Копенгагене. Доклад был прочитан 18 октября 1921 г. и появился в печати на датском языке в журнале: „*Fysisk Tidsskrift*“ (т. 19, стр. 153, 1921). Недавно доклад опубликован в немецком переводе в виде статьи в журнале: „*Zeitschrift für Physik*“ (т. 9, стр. 1, 1922). Текст настоящего издания отличается от датского оригинала и немецкого перевода несколькими рисунками, по-

ясняющими текст, и добавлениями, заключенными в квадратные скобки. Часть добавлений имеется уже и в датском оригинале и в немецком переводе под заголовком: „Добавления, сделанные после доклада“. В новых добавлениях упоминаются работы, появившиеся в последнее время.

Цель третьего доклада набросать в общих чертах картину строения атома, основанную на исследовании с помощью принципа соответствия условий устойчивости атома Резерфорда (Kernatom). Читатель увидит, что многое в этом докладе является в различных отношениях дальнейшим развитием соображений, изложенных в последней части второй статьи. Доклад для удобства разделен на несколько частей, не имеющих особых заглавий с указанием содержания, по тем же основаниям, как и во второй статье. В первой части дается краткий обзор результатов более ранних теорий строения атома, для того, чтобы выдвинуть и определить те проблемы, попытка освещения которых делается дальше. Во второй части излагаются наиболее существенные для дальнейшего исследования теоретические точки зрения. Многие пункты этой части доклада содержатся уже во второй статье, они удержаны и в этом издании, так как появляются в несколько ином освещении. В третьей, главной части доклада показывается, как упомянутые выше воззрения приводят к представлениям о строении атомов, объясняющим в основных чертах спектральные и химические свойства элементов, проявляющиеся в периодической системе. В четвертой части показывается, наконец, как те же теоретические воззрения дают объяснение рентгеновским спектрам, стоящее в теснейшей связи с основными чертами толкования периодической системы. Автор предполагает дать более детальное изложение соображений третьего доклада в особом систематическом обзоре применений теории квантов к вопросам строения атома, которое готовится к печати. Там читатель найдет и подробные литературные указания.

Развиваемые соображения имеют явно незаконченный характер не только в отношении разработки деталей, но и в смысле применяемых теоретических понятий, как это и подчеркивается в начале и в конце последнего доклада. Несмотря на это, позволительно еще раз отметить, что хотя в сравнении с первым докладом слово „объяснение“ применяется несколько свободнее в последнем докладе, тем не менее никоим образом

нельзя говорить, что явления сводятся к процессам, относительно которых мы имеем наглядное представление при настоящем состоянии науки. До сих пор дело идет, повидимому, так, что при всяком успехе в области строения атома хорошо известные „загадки“ теории квантов выступают все резче. Желательно, чтобы изложение оказалось достаточно ясным и читатель мог вынести впечатление об особой привлекательности изучения атомной физики именно в силу существования этих „загадок“.

Копенгаген, апрель 1922.

СТАТЬЯ ПЕРВАЯ ¹⁾

О СПЕКТРЕ ВОДОРОДА.

Водород не только самый легкий из всех известных элементов, но занимает особое место среди других веществ и в иных отношениях, как по физическим, так и по химическим свойствам. Это особенно ясно сказывается в линейном спектре водорода.

Спектр водорода, наблюдаемый в обыкновенной трубке Гейсслера, состоит из ряда линий; самая яркая лежит в красной части, остальные линии простираются до ультрафиолетовой области спектра, при чем расстояние двух соседних линий при этом уменьшается, убывает также интенсивность. В ультрафиолетовой части спектра ряд сходится у некоторого предела.

Как известно, Бальмер (Balmer) в 1885 г. открыл, что длины волн этих линий выражаются с необыкновенной точностью простым законом:

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

где R — постоянная, n — целое число. Длины волн пяти самых ярких линий водорода для $n = 3, 4, 5, 6, 7$, измеренные при нормальном давлении и температуре, приведены в таблице; рядом сопоставлены длины волн, умноженные на фактор $\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$:

¹⁾ Доклад, прочитанный 20 декабря 1913 г. на датском языке в Физическом Обществе в Копенгагене.

| n | $\lambda \cdot 10^8$ | $\lambda \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \cdot 10^{10}$ |
|---|----------------------|--|
| 3 | 6563,04 | 91153,3 |
| 4 | 4861,49 | 91152,9 |
| 5 | 4340,66 | 91153,9 |
| 6 | 4101,85 | 91152,2 |
| 7 | 3970,25 | 91153,7 |

Из таблицы видно, насколько точно произведение остается постоянным; отклонения не больше, чем ошибки наблюдения.

Как вам известно, открытие Бальмера привело к открытию закона линейных спектров других элементов.

Наиболее важные работы в этой области сделаны Ридбергом (Rydberg) (1890) и Ритцом (Ritz) (1908). Ридберг доказал, что в спектрах большого числа элементов существуют серии линий, с длинами волн, приближенно выражающимися такой формулой:

$$\frac{1}{\lambda_n} = A - \frac{R}{(n + \alpha)^2},$$

где A и α определенные постоянные, характерные для данной серии, R —универсальная постоянная, равная постоянной водородного спектра. Если длины волн отнесены к пустоте, то по вычислению Ридберга постоянная R равна 109675. В отличие от простого спектра водорода в спектрах многих других веществ существует несколько серий линий, приближенно определяемых формулой Ридберга с различными значениями постоянных α и A . Ридберг доказал уже в первой своей работе, что между постоянными различных спектральных серий того же элемента имеются простые соотношения. Эти законы были прекрасно обобщены Ритцом в так называемом „принципе комбинаций“. Согласно этому принципу, длины волн различных линий спектра элемента могут быть представлены формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = F_r(n_1) - F(n_2). \quad (2)$$

Здесь n_1 и n_2 — целые числа, $F_1(n)$, $F_2(n)$ ряд функций n , которые приближенно можно выразить так:

$$F_r(n) = \frac{R}{(n + \alpha_r)^2},$$

где R — универсальная постоянная Ридберга, α — постоянная, различная для различных функций. По принципу комбинаций всякому сочетанию n_1 и n_2 и функций F_1 и F_2 должна соответствовать своя спектральная линия. Такая формулировка принципа обозначала поэтому предсказание множества линий, не содержащихся в прежних спектральных формулах.

Во многих случаях вычисления оказались в точном согласии с наблюдениями. На этом основании Ритц предположил, что и формула (1) для водородного спектра — частный случай более общей формулы:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3)$$

и предсказал, между прочим, существование серии линий в инфракрасной части спектра, выражаемой формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Пашену (Paschen) в 1909 г. удалось наблюдать две первые линии этой серии для $n=4$ и $n=5$.

Водород имел значение для развития наших знаний спектральных законов не только благодаря своему обыкновенному простому линейному спектру, но и по другой, не столь непосредственной причине. В то время, когда законы Ридберга не получили еще достаточного подтверждения, Пикеринг (Pickering) (1897) обнаружил в спектре одной звезды серию линий, стоявшую в очень простом отношении к обычному спектру водорода; линии с большою точностью могли быть выражены такою формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2} \right).$$

Ридберг истолковал эти линии, как новую серию водородного спектра и предсказал по своей теории существование

еще одной серии линий, длины волн которых должны выражаться формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

При детальном рассмотрении прежних наблюдений оказалось, что действительно в спектре некоторых звезд наблюдалась линия, близко совпадавшая с первой линией этой серии ($n=2$); по аналогии с другими спектрами можно было также ожидать, что эта линия должна быть самой яркой. После триумфа теории Ридберга на основании таких результатов, станет понятным, что всякое сомнение в том, что новый спектр действительно водородный, должно было замолкнуть. Взгляды Ридберга принимались, как совершенно верные до самого последнего времени, когда вдруг снова возникли споры после того, как английскому физику Фуллеру (Fowler) в 1912 г. удалось обнаружить линии Пикеринга в лабораторных опытах на земле. В течение сегодняшнего вечера мы еще вернемся к этому вопросу.

Разумеется, открытие изящных и простых законов линейных спектров вызвало многочисленные попытки теоретического объяснения. Подобные попытки были особенно заманчивы потому, что простота спектральных законов и беспримерная точность их выполнения, казалось, сулили правильному толкованию, если бы таковое было найдено, простоту и возможность ценных выводов относительно свойств материи. Я с удовольствием бы изложил некоторые из этих теорий, многие из них исключительно интересны и разработаны с величайшей находчивостью и остроумием; но время не позволит, к сожалению, выполнить это в сегодняшний вечер. Я должен ограничиться замечанием, что ни одна из этих теорий, повидимому, не дает удовлетворительного или хотя бы вероятного объяснения законов линейных спектров. Незнание законов течения внутриатомных процессов делает вообще едва ли возможным объяснение такого типа, к которому стремились вышеназванные теории. Экспериментальное и теоретическое изучение законов теплового излучения за последние годы особенно отчетливо выяснило недостаточность наших обычных теоретических представлений. Вы поймете поэтому, что и я сегодня не на-

мерен развивать перед вами объяснения спектральных законов; я предполагаю показать, каким образом возможно привести спектральные законы в тесную связь с другими свойствами элементов,—свойствами, в свою очередь необъяснимыми с точки зрения наших теперешних представлений. При изложении этих соображений я буду опираться как на результаты изучения теплового излучения, так и на представления о строении атомов, возникшие при исследовании радиоактивных элементов.

Я начну с изложения выводов, полученных из опытов и теории теплового излучения.

Рассмотрим пустой объем, окруженный телами, находящимися в температурном равновесии. В этом пространстве будет содержаться некоторое количество энергии за счет тепловых лучей, излучаемых окружающими телами и перекрепляющимися по всем направлениям. Предполагая, что взаимное тепловое излучение тел не может нарушить температурного равновесия, Кирхгофф (Kirchhoff, 1860), как известно, показал, что энергия в единице объема пустого пространства, точно так же, как и распределение этой энергии по различным длинам волн не должны зависеть ни от формы, ни от величины пространства, ни от природы окружающих тел, но только от температуры. Этот вывод Кирхгоффа подтверждается опытом, и мы знаем теперь, после большого числа экспериментальных исследований, довольно точно величину энергии, распределение ее по длинам волн и зависимость от температуры, иначе говоря, как это обычно выражают, мы знаем довольно точно экспериментальные законы „теплового излучения“.

Рассуждения Кирхгоффа могли предсказать только существование некоторого закона теплового излучения; многие другие физики пытались позднее иным путем найти более подробное объяснение экспериментальных результатов. Легко видеть, что возможность решения этой задачи имеется в электромагнитной теории света и теории электронов. Согласно последней в теле имеется система электронов. Делая определенные гипотезы о силах, действующих на электроны, можно вычислить движения электронов и отсюда получить энергию, излучаемую телом в единицу времени, так же как и распределение ее по различным длинам волн электромагнитных колебаний. Подобным же образом можно вычислить поглотитель-

ную способность тела для лучей данной длины волны, определяя обратно действие электро-магнитных волн на движение электронов. Если для каждой температуры известно поглощение и излучение тела для лучей определенной длины волны, то можно, как показал К и р х г о ф ф, получить непосредственно закон теплового излучения. Результат должен быть независимым от природы тела; поэтому мы в праве ожидать согласия с опытом даже при совершенно частных предположениях о силах, действующих на электроны в гипотетическом теле. Такое положение дела, конечно, значительно упрощает задачу; тем не менее она очень трудна и приходится удивляться даже небольшому продвижению на этом пути. Как известно, это удалось Л о р е н т ц у (Lorentz), в 1903 г. Л о р е н т ц исходил из тех же предположений о движениях электронов в металле, которыми с успехом уже пользовался Д р у д е (Drude, 1900) для теоретического вычисления отношения электропроводности и теплопроводности в металлах. На основании этого Л о р е н т ц нашел отношение излучательной и абсорбционной способности и получил отсюда выражение закона теплового излучения, действительно превосходно совпадавшее с результатами опыта для длинных волн. Несмотря на этот прекрасный и многообещающий результат, оказалось, что электро-магнитная теория не в состоянии объяснить закона теплового излучения. Если не ограничиваться, как это сделал Л о р е н т ц, длинными волнами, но рассмотреть также колебания, соответствующие коротким волнам, то придется констатировать несомненное противоречие с опытом. Особенно ясно это следует из работ Д ж и н с а (Jeans, 1905), в которых он пользовался интересным косвенным статистическим методом, предложенным впервые лордом Р э л е м (Rayleigh).

Мы вынуждены поэтому заключить, что классическая электродинамика не соответствует действительности, или, если предпочесть более осторожное выражение, ее нельзя применять для расчета поглощения и излучения атомов. К счастью, закон теплового излучения послужил указанием направления, в котором нужно искать необходимые изменения в электродинамике. Еще до появления работ Л о р е н т ц а и Д ж и н с а в 1900 г. П л а н к (Planck) вывел теоретически формулу для теплового излучения, находившуюся в полном согласии с опытом. П л а н к исходил не исключительно из классической эле-

ктродинамики. Он ввел предположение, что система колеблющихся электрических частиц (элементарный резонатор) не может непрерывно излучать и поглощать энергию, как это предписывает обычная электродинамика. Излучение и поглощение происходит прерывно, таким образом, что энергия, имеющаяся в системе в каждый определенный момент, является целым кратным так называемого кванта энергии; его величина— $h\nu$, при чем h —так называемая постоянная Планка, ν —частота колебаний системы.

В формальном отношении теория Планка оставляет желать многого; при некоторых вычислениях применяется обычная электродинамика, в других местах вводятся предположения, явно противоречащие электродинамике; при этом не указывается, возможно ли общее выражение применяемых методов. На основании одного согласия с опытами в области теплового излучения теория Планка едва ли приобрела бы общее признание. Однако, как вы знаете, теория дала необычайно много для понимания ряда таких, весьма различных физических явлений, как удельная теплота, фото-электрический эффект, рентгеновские лучи и поглощение тепловых лучей в газах. В этих случаях имеется не только качественное использование гипотезы прерывного обмена энергии, но является возможность, применяя численную величину постоянной Планка h , учесть, по крайней мере приближенно, количественную сторону многих явлений, о которой ранее ничего нельзя было сказать. Поэтому едва ли будет преждевременным думать, что независимо от того, как сложится окончательное объяснение, открытие „квантов энергии“ можно рассматривать, как один из самых важных результатов физики. Его необходимо принимать во внимание при исследованиях о свойствах атомов и в особенности в таких задачах, как объяснение спектральных законов, где дело идет об излучении и поглощении электромагнитных волн.

Мы переходим к рассмотрению второй части того фундамента, на котором предполагаем строить, именно к выводам, полученным из опытов с лучами радиоактивных элементов. Я имел случай еще ранее рассказывать здесь, в Физическом Обществе, о рассеянии α -лучей при прохождении через тонкие пластинки. При этом я указывал, что Резерфорд (1911) предложил новую теорию строения атомов для объяснения свое-

образных и неожиданных результатов этих опытов. Поэтому сегодня я напому только, что самым характерным признаком теории Резерфорда является гипотеза о существовании внутри атома положительно заряженного „ядра“. Вокруг ядра нужно представлять себе электроны, вращающиеся по замкнутым орбитам в таком числе, чтобы их отрицательный заряд нейтрализовал положительный заряд ядра. Размеры ядра должны быть очень малы в сравнении с размерами электронных орбит, кроме того в ядре сосредоточивается почти вся масса атома.

По вычислениям Резерфорда, положительный заряд ядра соответствует числу электронов, приблизительно равному половине атомного веса. Это число совпадает приблизительно с номером элемента в периодической системе, поэтому естественно предположить, что число электронов в атоме равно номеру элемента. Эта гипотеза высказана впервые ван ден Брэком (van den Broek, 1912); как легко видеть, она открывает возможность простого объяснения периодической системы. Эта гипотеза получает подтверждение в опытах с элементами небольшого атомного веса. Прежде всего ясно, что по теории Резерфорда α -частица тождественна с ядром атома гелия; α -частица несет на себе двойной положительный заряд, откуда непосредственно следует, что нейтральный атом гелия содержит два электрона. Далее, согласие анализа результатов опытов в столь различных областях, как диффузное рассеяние рентгеновских лучей и уменьшение скорости α -лучей, делает крайне вероятным предположение, что в атоме водорода имеется единственный электрон. Это прекрасно согласуется с тем, что Дж. Дж. Томсон (J. J. Thomson) в своих известных опытах с положительными лучами никогда не наблюдал атома водорода больше, чем с одним положительным зарядом, в то время как другие исследованные элементы появлялись с несколькими зарядами.

Предположим теперь, что атом водорода состоит просто из одного электрона, вращающегося вокруг ядра с положительным зарядом и массой, значительно большей, чем у электрона.

Легко видеть, что такое предположение делает особенно наглядным то исключительное положение водорода среди элементов, на которое мы указывали в начале. Тем не менее,

на первый взгляд кажется совершенно безнадежной попытка объяснить на основании такой простой системы какие-нибудь особые свойства водорода, не говоря уже о его линейном спектре.

Для упрощения предположим, что масса ядра бесконечно велика в сравнении с массой электрона, а скорость вращения последнего очень мала сравнительно со скоростью света. Отвлечемся временно от излучения энергии, сопровождающего ускоренное движение электрона по законам обычной электродинамики; в таком случае из первого закона Кеплера следует, что электрон описывает эллипс, при чем ядро находится в фокусе. Обозначим число обращений в секунду через ω , большую ось эллипса — $2a$, заряд и массу электрона e и m , заряд ядра e , количество энергии, которое нужно сообщить системе для удаления электрона от ядра в бесконечность, W . Тогда имеем:

$$\omega^2 = \frac{2W^3}{\pi^2 m e^4}; \quad 2a = \frac{e^2}{W}. \quad (4)$$

Выражения чрезвычайно простые, они показывают, что число обращений и длина большой оси зависят только от W и не зависят от эксцентриситета орбиты. Мы видим, что, изменяя W , можно получить всевозможные значения ω и $2a$. Это обстоятельство указывает, между прочим, что найденные формулы нельзя применять непосредственно для вычисления орбиты электрона в атоме водорода. Мы должны предполагать, что орбита электрона не может иметь любых значений; линейный спектр определенно указывает, что колебания электрона не могут непрерывно изменяться в широких пределах. Уже соображения размерностей позволяют указать, что мы не можем двинуться вперед, исходя из столь простой системы: с помощью только e и m невозможно определить таких величин, как диаметр атома или число колебаний.

Если попробовать принять во внимание излучение энергии так, как этого требует обычная электродинамика, то затруднение станет еще большим. Вследствие излучения энергии величина W стала бы постепенно возрастать, одновременно с этим увеличивалось бы число оборотов системы и уменьшились размеры орбиты, как это видно из формул (4). Такой процесс продолжался бы до тех пор, пока частицы не сблизилась на-

столько, что взаимное притяжение прекратилось. Количество энергии, излученное до этого момента, было бы очень большим; если бы частицы были непротяженными, это количество энергии было бы даже бесконечным. Для размеров электрона, вычисляемых из его массы (приблизительно 10^{-13} ст.), и для размеров ядра по Резерфорду (приблизительно 10^{-12} ст.) эта энергия превосходила бы во много раз ту энергию, которая наблюдается при атомных процессах.

Мы видим, что пользоваться атомной моделью Резерфорда невозможно, если опираться исключительно на обычную электродинамику. Но этого и следовало ожидать. Как я уже говорил, нужно считать доказанной невозможность удовлетворительного объяснения опытов с тепловым излучением на основе электродинамики и какой-нибудь механической модели. Поэтому может быть вовсе не плохо, что недостатки нашей атомной модели выступили отчетливо сразу. Хотя у других атомных моделей эти недостатки спрятаны значительно лучше, тем не менее они должны существовать и быть столь же серьезными.

Попробуем теперь, применяя теорию Планка к нашей задаче, выйти из указанных затруднений.

Мы видим тотчас же, что не может быть и речи о непосредственном применении теории Планка. В теории Планка разбирается излучение и поглощение энергии в системе электрических частиц, колеблющихся с определенной частотой; частота зависит только от природы системы и не зависит от энергии, находящейся в ней в данный момент. В нашей системе электрона, вращающегося вокруг ядра, период колебания соответствует периоду обращения электрона; формула (4) показывает, однако, что ω зависит от W , т.е. от энергии системы. Однако невозможность непосредственного применения теории Планка к нашей проблеме не является столь существенной, как это может показаться. Принимая теорию Планка, мы признаем открыто недостаточность обычной электродинамики и решительно порываем с тесно связанной цепью положений этой теории. Делая такой шаг, мы можем предвидеть, что не все противоречия наших теперешних представлений и опыта исчерпываются гипотезой Планка о величине энергии, которая в любой момент должна находиться в колеблющейся системе. Мы стоим в этом случае

перед неизвестной областью и, вводя новые гипотезы, должны опасаться только противоречия с опытом. Будущее покажет, насколько этого можно избежать по всем пунктам; самый надежный путь, конечно,—делать возможно меньше гипотез.

Приняв это к сведению, обратимся сначала к опытам с тепловым излучением. Непосредственно наблюдается распределение энергии по колебаниям различных длин волн. Нужно, конечно, себе представлять, что энергия исходит из систем колеблющихся частиц, но мы совершенно ничего не знаем об этих системах. Никто никогда не видал резонатора Планка и не мерил период его колебаний; мы наблюдаем период колебаний излучения. Для нас поэтому чрезвычайно выгодно, что, как оказывается, при выводе закона теплового излучения нет надобности в гипотезах об излучающих системах, кроме предположения о том, что излучаемая энергия равна $h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота колебаний излучения. Дебай (Debye, 1910) показал, что на основании одной этой гипотезы, комбинируя методы Планка и Джинса, можно получить закон излучения Планка. Прежде чем входить в детали строения колеблющейся системы, мы посмотрим, насколько возможно согласовать указанную гипотезу об излучении со спектральными законами.

Если в спектре какого-нибудь элемента имеется линия с частотою колебаний ν , то мы будем, следовательно, предполагать, что есть атом (или другая элементарная система), способная излучать энергию $h\nu$. Обозначая энергию перед излучением E_1 , после излучения E_2 , мы найдем:

$$h\nu = E_1 - E_2, \text{ или } \nu = \frac{E_1}{h} - \frac{E_2}{h}. \quad (5)$$

Следует думать, что при излучении система переходит из одного состояния в другое; мы назовем эти состояния стационарными состояниями для обозначения того, что они являются остановками, между которыми происходит излучение энергии, соответствующей данной спектральной линии.

Как мы видели, по Ритцу спектр элемента состоит из серии линий, длины волн которых выражаются формулой (2). Сравнивая это выражение с соотношением (5), мы видим ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c — скорость света), что появление каждой линии

можно истолковать, как переход системы между двумя стационарными состояниями, энергия которых выражается соответственно через $-c \cdot h \cdot F_r(n_1)$ и $-c \cdot h \cdot F_r(n_2)$ плюс некоторая постоянная. С точки зрения такого толкования принцип комбинаций утверждает, что в системе имеется ряд стационарных состояний, при чем система может переходить из одного состояния в другое, излучая монохроматический свет. Таким образом, простым распространением нашей первой гипотезы, мы получаем возможность формального объяснения самого общего закона линейных спектров.

Этот результат приводит к попытке составить наглядное представление о стационарных состояниях, применявшихся до сих пор чисто формально. В поисках за такой наглядной картиной мы естественно обращаемся к спектру водорода. Формула его на основании (3) такова:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}.$$

Согласно нашему предположению, спектр образуется при переходах системы между различными стационарными состояниями; об этих состояниях мы можем пока утверждать только, что в n -ом состоянии энергия системы выражается величиною $-\frac{Rhc}{n^2}$ плюс некоторая постоянная. Мы попробуем теперь воспользоваться рассмотренной ранее моделью атома водорода. Предположим, что для вычисления числа обращений электрона в стационарных состояниях системы можно воспользоваться полученной ранее формулой для ω . Такое предположение естественно. Если мы желаем вообще составить наглядное представление о стационарных состояниях, у нас нет других средств, по крайней мере сейчас, кроме обычной механики.

Попытаемся, в виде пробы, подставить для n -ого стационарного состояния $W = \frac{R \cdot h \cdot c}{n^2}$. Тогда на основании (4) находим:

$$\omega_n^2 = \frac{2}{\pi^2} \frac{R^3 \cdot h^3 \cdot c^3}{e^4 \cdot m \cdot n^6}. \quad (6)$$

Излучение света, соответствующее определенной спектральной линии, происходит, по нашей гипотезе, при переходе между

двумя стационарными состояниями с частотами обращения электрона ω_1 и ω_2 . Мы не имеем права ожидать, согласно нашим предположениям, простой связи между числом обращений электрона и частотой колебаний излучения. Вы видите, что я не пытаюсь здесь дать то, что обыкновенно называется объяснением; как и почему происходит излучение — об этом нет речи в наших рассуждениях. Только в одном пункте мы можем ожидать связи с нашими обычными представлениями. Можно ожидать, что излучение длинных электромагнитных волн может вычисляться согласно классической электродинамике. Такое предположение чрезвычайно подкрепляется, например, результатом вычислений Лорентца, о которых мы говорили выше.

Из формулы для ω мы видим, что при возрастании n число обращений уменьшается, отношение $\frac{\omega_n}{\omega_{n+1}}$ все время приближается к единице. На основании изложенных выше соображений, частота колебаний, соответствующая переходу от $(n+1)$ -го к n -му состоянию, выразится так

$$\nu = R \cdot c \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right);$$

при больших значениях n это выражение приближенно таково:

$$\nu = \frac{2 R c}{n^3}. \quad \text{Для установления связи с обыкновенной электро-$$

динамикой мы приравняем в этом случае частоту излучения

$$\text{числу обращений электрона, т.-е. } \omega_n = \frac{2 R c}{n^3}. \quad \text{Сравнивая с вы-}$$

ражением (6) для ω_n , мы видим, что n в этом равенстве сократится и равенство удовлетворится в том случае, когда:

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c h^3}. \quad (7)$$

Постоянная R известна с большою точностью и, как я уже говорил, равна 109.675. Подставляя значения e , m и h по новейшим измерениям в теоретическое выражение для R (7), находим величину $1,09 \cdot 10^5$. Лучшего согласия не приходится желать, если принять во внимание неуверенность в экспериментальных значениях постоянных e , m и h . Мы осмеливаемся поэтому утверждать, что нашли согласие наших вычислений

и классической электродинамики в том объеме, в котором этого вообще позволительно ожидать.

Как уже говорилось, нет основания для распространения такого же толкования на другие стационарные состояния. Однако для всех состояний существуют некоторые простые с формальной стороны соотношения. Подставляя найденное значение для R , мы получаем, например, для n -го состояния

$$W_n^2 = \frac{1}{2} n \cdot h \cdot \omega_n.$$
 Это уравнение является полным аналогом гипотезы Планка относительно величины энергии резонатора. В нашей системе, как легко видеть, W равняется средней кинетической энергии электрона за время одного оборота. Как вы помните, энергия резонатора всегда равна $n \cdot h \cdot \nu$. Далее в резонаторе Планка кинетическая энергия в среднем равна потенциальной, и, следовательно, среднее значение кинетической энергии этого резонатора равно $1/2 n \cdot h \cdot \nu$. Такая аналогия даст новый способ изложения теории, и именно она привела меня первоначально к вышеизложенным соображениям. Учитывая, однако, насколько различно используется это уравнение здесь и в теории Планка, я считаю ошибочным принимать в основу упомянутую формальную аналогию; в моем изложении я пытался, насколько возможно, от нее освободиться.

Обратимся к дальнейшей наглядной интерпретации наших расчетов, подставим в выражение для $2a$ значение W , соответствующее n -ому стационарному состоянию. Мы находим:

$$2a = n^2 \frac{e^2}{chR} = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 me^2} = n^2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-8}. \quad (8)$$

Мы видим, что для малых значений n получаются размеры большой оси электронной орбиты, такого же порядка величины, как диаметр атомов, вычисляемый при помощи кинетической теории газов. Для больших значений n $2a$ становится очень большим в сравнении с вычисленными размерами атомов. Такой результат не стоит, однако, в безусловном противоречии с опытом. Мы можем себе представить, что при обычных обстоятельствах атом водорода находится в состоянии, соответствующем $n=1$. В этом состоянии W имеет наибольшее значение, и атом отдаст наибольшую энергию; это состояние наиболее устойчивое: без затраты внешней энергии система не может из него выйти. Большие значения $2a$ для больших n

не противоречат поэтому опыту; эти большие значения объясняют, может быть, то обстоятельство, что в лабораторных опытах не удается наблюдать водородных линий, соответствующих большим значениям n в формуле Бальмера; эти линии наблюдаются, однако, в спектрах некоторых небесных тел. Только при очень низких давлениях большие электронные орбиты не будут возмущаться электрическими силами соседних атомов; давление должно быть столь низким, что в гейслеровской трубке обычных размеров мы не получим свечения достаточной яркости. В небесных телах можно предполагать водород находящимся в крайнем разрежении на огромных пространствах ¹⁾.

Вы, наверное, заметили, что мы до сих пор не говорили о том спектре, который был найден на некоторых звездах и который обычно приписывается водороду; по Ридбергу, он образует одну связную систему с обычным водородным спектром в полном соответствии со спектрами других элементов. Может быть, вы обратили внимание, на то что этот спектр трудно согласуется с предположениями, которыми мы пользовались. Для согласования нам пришлось бы отказаться от тех простых соображений, которые привели к выражению (7) для постоянной R . Мы увидим, однако, что есть и другой путь для объяснения возникновения названного спектра. Предположим, что этот спектр вызывается не водородным атомом, но другой простой системой, образованной из одного электрона, вращающегося вокруг ядра с электрическим зарядом $N.e$. Выражение для ω в этом случае таково:

$$\omega^2 = \frac{2}{\pi^2} \cdot \frac{W^3}{N^2 e^4 m}.$$

Повторяя те же рассуждения, что и прежде, только в обратном порядке, мы приходим к результату, что рассматриваемая система должна испускать линейный спектр, определяемый такой формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \left(\frac{1}{\left(\frac{n_1}{N}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{N}\right)^2} \right). \quad (9)$$

¹⁾ См. добавление I. Прил. перев.

Сравнивая (9) с формулой серий Пикеринга и Ридберга, мы видим, что наблюдаемые линии могут быть объяснены теоретически, если предположить, что линии излучаются электроном, вращающимся вокруг ядра с зарядом $2e$, т.-е. по Резерфорду вокруг ядра атома гелия. Объяснить отсутствие этого спектра в обычной гелиевой трубке и наличие его на звездах можно тем, что для возникновения его требуется высокая степень ионизации, нейтральный атом гелия имеет два электрона, в рассмотренной же системе — только один электрон.

Эти заключения, повидимому, подтверждаются опытом. Я уже говорил, что английскому физику Фуллеру (Fowler) удалось недавно наблюдать линии Пикеринга и Ридберга в лабораторной обстановке. Пропуская сильный электрический разряд через трубку со смесью водорода и гелия, Фуллер наблюдал не только эти линии, но также и новую серию, находящуюся в простом отношении к линиям Пикеринга и Ридберга; длины волн новых линий определяются приближенно формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \right).$$

Фуллер истолковал все наблюдаемые линии, как водородные. Однако открытие последней серии линий уничтожило аналогию между спектром водорода и спектрами других элементов, чем разрушалось основание выводов Ридберга. С другой стороны, можно видеть, что наличие новой серии можно было ожидать на основании вышеизложенного толкования спектра.

В следующей таблице в первом столбце приведены длины волн, измеренные Фуллером, во втором — пределы ошибок наблюдения, им указанные; в третьем столбце даны произведения длины волны на фактор $\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \cdot 10^{10}$; в скобках указаны значения для n_1 и n_2 . Мы видим, что произведения с большою точностью постоянны, отклонения соответствуют порядку величины приведенных пределов ошибок наблюдения.

| λ . 10 ⁸ . | Пределы ошибок. | $\lambda \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \cdot 10^{10}$ |
|-------------------------------|-----------------|--|
| 4685,98 | 0,01 | 22779,1 (3 ; 4) |
| 3293,30 | 0,05 | 22779,0 (3 ; 5) |
| 2733,34 | 0,05 | 22777,8 (3 ; 6) |
| 2511,31 | 0,05 | 22778,3 (3 ; 7) |
| 2385,47 | 0,05 | 22777,9 (3 ; 8) |
| 2306,20 | 0,10 | 22777,3 (3 ; 9) |
| 2252,88 | 0,10 | 22779,1 (3 ; 10) |
| 5410,5 | 1,0 | 22774 (4 ; 7) |
| 4541,3 | 0,25 | 22777 (4 ; 9) |
| 4290,3 | 0,5 | 22781 (4 ; 11) |

По формуле (9), выведенной нами для спектра, величина произведения $\lambda \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ должна точно равняться четверти соответствующего произведения для водородного спектра. Сравнивая две таблицы, мы находим величину произведения соответственно равной 91153 и 22779; деля первое число на последнее, получаем 4,0016. Число это очень близко к 4; тем не менее отклонение значительно больше, чем то следовало бы, если бы оно объяснялось ошибками наблюдения. Во всех предыдущих расчетах мы предполагали, что масса ядра может быть взята бесконечно большой в сравнении с массой электрона. Это, конечно, не так, хотя приближенно и верно; в водородном атоме отношение между массой ядра и электрона приближенно равно 1850, а в атоме гелия вчетверо больше.

Если рассмотреть систему, состоящую из одного электрона, вращающегося вокруг ядра с зарядом $N \cdot e$ и массой M , то мы найдем такое выражение для числа обращений электрона:

$$\omega^2 = \frac{2}{\pi^2} \cdot \frac{W^3 (M + m)}{N^2 e^4 M m}.$$

Из этого уравнения точно так же, как и раньше, мы выведем, что система будет излучать линейный спектр, длины волн которого выражаются формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m M}{c h^3 (M + m)} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (10)$$

Найдем теперь на основании формулы (10) отношение между рассмотренными выше произведениями для водородного спектра и гипотетического спектра гелия. Мы находим величину 4,00163 в полном согласии с опытным значением.

Мне хотелось бы также упомянуть, что английский физик Эванс (Evans) произвел некоторые опыты с целью решить, принадлежит ли спорный спектр водороду или гелию. Ему удалось получить одну из линий спектра в трубке, наполненной чистым гелием; во всяком случае водорода было столь мало, что обычные его линии не наблюдались. Можно надеяться, что опыты будут продолжены, так как Фуллер, по видимому, не считает этот результат решающим. Есть, однако, и другая возможность решить вопрос. Из последней написанной формулы следует, что рассматриваемый спектр гелия должен иметь кроме линий, наблюдаемых Фуллером, еще серию линий, очень близко совпадающую с обыкновенными водородными линиями. Эти линии вытекают из формулы (10), если для n_1 подставить 4, а для n_2 —6, 8, 10... Если бы даже эти линии и имелись, было бы чрезвычайно трудно их отличить от водородных линий; если бы, тем не менее, их удалось отличить, то вопрос о происхождении спектра можно было бы считать решенным; не было бы никаких оснований приписывать этот спектр водороду.

Если мы перейдем к спектрам других элементов, то отношения станут сложнее, так как атомы содержат несколько электронов. До сих пор не удалось теоретически объяснить другие спектры, кроме рассмотренных выше. С другой стороны, можно указать, однако, что общие законы, имеющие силу для спектров, просто объясняются на основании наших предположений. В отношении принципа комбинаций это очевидно; в том приеме, которому мы следовали, мы частью исходили именно из этого принципа. Но также и другой общий закон—постоянная Ридберга во всех спектральных фор-

мулах—может быть просто объяснен. Предположим, что интересующие нас спектры излучаются точно так же, как и спектр водорода, нейтральной системой во время воссоединения оторванного электрона. Если этот электрон движется вокруг ядра по орбите, большой сравнительно с орбитами других электронов, то он подвергается действию почти таких же сил как и электрон в атоме водорода, так как внутренние электроны почти нейтрализуют действие части положительного заряда ядра.

Можно поэтому предполагать, что система имеет ряд стационарных состояний, в которых электрон движется приблизительно так же, как и в стационарных состояниях водородного атома.

Я не предполагаю детально входить в эти соображения, замечу только, что они приводят к тому выводу, что постоянная Ридберга не может быть точно той же самой для всех элементов. В выражение этой постоянной войдет фактор $\frac{M}{M+m}$, где M —масса ядра. Исправление чрезвычайно мало для элементов с большим атомным весом, для водорода же, по спектро-аналитическим понятиям, оно очень значительно. Хотя прием, примененный нами, приводит к правильным результатам, тем не менее нельзя вычислять постоянную Ридберга непосредственно из водородного спектра; по теории величина универсальной постоянной должна быть не 109675, а 109735.

Я не хочу утомлять вас сегодня дальнейшими подробностями; позднее я надеюсь вернуться здесь, в Физическом Обществе, к этим вопросам, чтобы показать, каким образом полученные нами исходные пункты приводят к теории строения атомов и молекул. Прежде чем закончить, я хотел бы выразить надежду, что я выражался достаточно ясно и вы поняли то резкое противоречие, в котором стоят изложенные соображения к поразительно гармоничному кругу представлений, которые, по справедливости, называют классической электродинамикой. С другой стороны, я стремился пробудить в вас надежду, что, быть может, именно подчеркивание указанного противоречия приведет современем к некоторой связности и новых представлений.

СТАТЬЯ ВТОРАЯ.

О СЕРИАЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ЭЛЕМЕНТОВ ¹⁾.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Предмет, о котором я имею честь сегодня докладывать, следуя дружескому приглашению президиума Немецкого Физического Общества, очень обширен, и было бы совершенно невозможно дать в одном докладе сколько-нибудь полный обзор чрезвычайно важных результатов, достигнутых в теории спектров. В последующем я попытаюсь выдвинуть некоторые исходные пункты, которые мне кажутся важными как для понимания современного состояния теории, так и для дальнейших возможностей ее развития в ближайшем будущем. К сожалению, время не позволит мне подробнее остановиться на истории развития спектральных теорий, хотя это и было бы интересно в связи с остальным; отсутствие исторического обзора не будет мешать пониманию последующего изложения, так как исходные положения, на основании которых не много лет тому назад пытались объяснить спектры, решительно отличаются от положений, излагаемых ниже. Это различие распространяется как на развитие наших представлений о строении атома, так и на способ применения этих представлений к объяснению спектров. Что касается первого пункта, мы будем предполагать, по теории Резерфорда, атом состоящим из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращается некоторое количество электронов; размеры ядра чрезвычайно малы в сравнении с величиною всего атома, в нем

¹⁾ Доклад, прочитанный 27 апреля 1920 года на заседании Немецкого Физического Общества в Берлине.

содержится, однако, почти вся атомная масса. Время не позволит мне привести оснований этой так называемой ядерной (нуклеарной) теории атома и те весьма сильные подтверждения, которые она получила при исследованиях в самых различных областях. Мне хочется упомянуть только об одном результате, придавшем необычайную простоту и привлекательность современной теории атома,—я говорю о том воззрении, что число электронов нейтрального атома равняется просто числу, определяющему положение соответствующего элемента в периодической системе. Это положение, высказанное впервые фан ден Брэком, является программой, к которой должно сводиться объяснение физических и химических свойств элементов,—мы должны исходить из атомной модели, опирающейся на это число, так называемый „атомный номер“. Попытка осуществления такой программы на основе классических законов механики и электродинамики связана с непреодолимыми затруднениями. Они особенно резки в случае спектров элементов. Затруднения здесь настолько ясны, что было бы лишней тратой времени останавливаться на них. Очевидно, что системы вышеупомянутого типа по обычным механическим и электродинамическим представлениям не могут обладать достаточной устойчивостью и потому не могут быть источником спектра, состоящего из резких линий.

В последующем мы основываемся на представлениях так называемой теории квантов. Нет необходимости, особенно здесь, в Берлине, излагать фундаментальные работы Планка о тепловом излучении, послужившие стимулом к развитию теории квантов, согласно которой законы, определяющие ход атомных процессов, содержат существенный элемент прерывности. Я упомяну здесь только о главном результате Планка, относящемся к свойствам необычайно просто построенной атомной системы, так называемого „осциллятора“ Планка. Этот осциллятор состоит из одной электрически заряженной частицы, способной совершать гармонические колебания около положения равновесия с частотой, независимой от амплитуды. В результате рассмотрения статистического равновесия группы таких систем в поле излучения, Планк, как известно, пришел к выводу, что излучение и поглощение в системе может происходить только особым способом. При рассмотрении статистического равновесия приходится принимать во внимание

исключительно некоторые особые состояния осциллятора. В этих состояниях энергия системы является целым кратным числом так называемого „кванта энергии“, пропорционального числу колебаний осциллятора. Особые значения энергии могут быть выражены формулой:

$$E_n = nh\omega, \quad (1)$$

где n — целое число, ω — число колебаний осциллятора и h — универсальная так называемая планковская постоянная. Попытка применения этого результата к объяснению спектров элементов наталкивается, однако, на затруднение, заключающееся в том, что движение частицы в атоме, несмотря на простоту строения последнего, вообще говоря, чрезвычайно сложно в сравнении с движением осциллятора Планка. Отсюда возникает вопрос, каким образом должен быть обобщен вывод Планка, чтобы получить применение в данном случае? В этом отношении возможны различные точки зрения. Так, например, уравнение (1) можно рассматривать, как условие, определяющее отношения при особых движениях атомной системы, и можно пытаться искать общую форму этих условий. С другой стороны, можно смотреть на уравнение (1), как на некоторое утверждение о свойствах процесса излучения, и, следовательно, искать общие законы, определяющие эти процессы. В теории Планка принимается, как нечто само собою разумеющееся, что число колебаний света, поглощенного и излученного осциллятором, равно собственной частоте колебаний последнего. Это предположение можно выразить так:

$$\nu = \omega, \quad (2)$$

где, как и в дальнейшем, мы обозначаем, с целью резкого разграничения, через ν — число колебаний излучаемого света и через ω — число колебаний частицы в атоме. Мы видим отсюда, что результат Планка может быть интерпретирован так: осциллятор может излучать и поглощать свет только так называемыми „квантами излучения“ величины

$$\Delta E = h\nu. \quad (3)$$

Как известно, такая интерпретация привела Эйнштейна к теории фото-электрического эффекта, имеющей большое значение, как применение теории квантов к явлению не стати-

этического характера. Я не стану останавливаться на хорошо известных затруднениях, к которым приводит так называемая гипотеза световых квантов в явлениях интерференции, объяснение которой столь просто в классической теории излучения. Я вообще не намерен входить в обсуждение загадки, связанной с вопросом о природе излучения. Я попытаюсь только показать, каким образом возможно чисто формально построить теорию спектров, основные элементы которой являлись бы одновременным рациональным развитием той и другой интерпретации результата Планка.

Для истолкования явления линейных спектров элементов на основе указанного выше воззрения о строении атома, мы вынуждены предполагать, что лучеиспускание атомной системы происходит так, что обычные представления не в состоянии объяснить процесса в деталях и не дают способа определения частоты колебаний излучения. Мы увидим, однако, что есть возможность простого объяснения общих эмпирических законов частот спектральных линий, если предположить, что для всякого излучения атомной системы имеет силу следующий закон природы: во все время процесса излучения, последнее обладает одной и той же частотой ν , определяемой таким условием частоты

$$h\nu = E' - E'', \quad (4)$$

где E' и E'' — энергия системы до и после излучения. Полагая в основу этот закон, мы заключаем, что спектры не дают нам картины движения частиц в атоме, как это принимается в обычной теории излучения, и позволяют судить только об изменениях энергии при различных возможных процессах указанного типа в атоме. Согласно такому воззрению, спектры свидетельствуют о существовании определенных исключительных значений энергии, соответствующих особым состояниям атома; мы назовем эти состояния стационарными состояниями атома, ибо предполагаем, что атом может пребывать конечный промежуток времени в каждом из таких состояний и, покидая его, снова попадает в другое стационарное состояние. Несмотря на фундаментальное различие между таким воззрением и привычными представлениями механики и электродинамики, мы увидим возможность рационального сочетания теории строения атома и фактов спектроскопии. Оказалось

именно, что хотя мы и должны отказаться от применения механики при описании перехода из одного стационарного состояния в другое, тем не менее возможно построить связную теорию этих состояний, пользуясь обычной механикой для описания движения в самих стационарных состояниях.

Далее, процесс излучения, связанный с переходом из одного стационарного состояния в другое, не может быть прослежен в деталях с помощью обычных электро-магнитных представлений. Свойства излучения атома с точки зрения этих представлений обусловлены непосредственно движением системы и разложением этих движений на гармонические компоненты. Тем не менее оказалось, что существует глубокое соответствие (*Korrespondenz*) между различными типами возможных переходов от одного стационарного состояния к другому, с одной стороны, и различными гармоническими компонентами разложения — с другой. Таким образом разбираемая теория спектров может рассматриваться до некоторой степени, как обобщение представлений обычной теории излучения.

Для наиболее ясного изложения основных пунктов я рассмотрю, прежде чем переходить к сложным типам сериальных спектров, простейший сериальный спектр водорода. Как известно, этот спектр состоит из нескольких линий, числа колебаний которых с большою точностью могут быть выражены формулой Бальмера:

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} \quad (5)$$

где K — постоянная, n' и n'' — целые числа. Полагая $n'' = 2$ и приписывая n' значения 3, 4..., мы получаем хорошо известную серию водородных линий видимого спектра; полагая $n'' = 1$, или $n'' = 3$, мы получаем подобным же образом спектральные серии, наблюдаемые в ультра-фиолетовых и инфра-красных областях спектра. Обращаясь теперь к строению водородного атома, мы видим, что, по Резерфорду, он просто состоит из одного заряженного ядра, вокруг которого движется единственный электрон. Для простоты мы предполагаем массу ядра бесконечно большой в сравнении с массой электрона и, кроме того, отвлекаемся от небольших изменений в движении, об-

условленных изменением массы электрона в зависимости от скорости, как того требует теория относительности. При таких предположениях электрон, по привычным механическим представлениям, будет описывать замкнутый эллипс с ядром в одном из фокусов; число оборотов в единицу времени ω и большая ось $2a$ этого эллипса связываются с энергией системы следующими простыми формулами, вытекающими из законов Кеплера:

$$\omega = \sqrt{\frac{2W^3}{\pi^2 e^4 m}}; \quad 2a = \frac{e^2}{W}, \quad (6)$$

где e — заряд, m — масса электрона, W — работа, требующаяся для удаления электрона от ядра в бесконечность. Простота этих формул побуждает применить их для объяснения водородного спектра, но это невозможно до тех пор, пока наши представления опираются на классическую теорию излучения. В самом деле, по этой теории совершенно нельзя понять, каким образом водород испускает спектр, состоящий из тонких линий, ω меняется вместе с W , и мы должны бы предположить, что частота излучаемого света непрерывно меняется во время излучения. Положение дела меняется, если мы рассмотрим задачу на основании вышеприведенных представлений теории квантов. Составим для каждой линии произведение $h\nu$, умножая на h обе стороны уравнения (5); мы видим, что правая часть полученного соотношения может быть написана в виде разности двух простых членов. Сравнивая с формулой (4), мы приходим к заключению, что отдельные линии спектра излучаются при переходе между двумя стационарными состояниями, принадлежащими к бесконечному ряду; энергия n -ного состояния определяется (если отбросить произвольную постоянную) выражением:

$$E_n = -\frac{K \cdot h}{n^2} \quad (7)$$

Выбор отрицательного знака определяется тем, что энергия атома проще всего характеризуется работой, требуемой для удаления электрона; мы обозначили ее выше через W . Подставляя в формулу (6) вместо W выражение (7), мы получаем число оборотов электрона и большую ось для n -ного стационарного состояния:

$$\omega_n = \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{2h^3 K^3}{\pi^2 e^4 m}}; \quad 2a_n = \frac{n^2 e^2}{h \cdot K} \quad (8)$$

Мы могли бы теперь исследовать отношение движений, описываемых этими формулами, к особым состояниям осциллятора Планка. Не будем, однако, ближе касаться этого вопроса, рациональная трактовка которого может привести к теоретическому определению постоянной K ; мы покажем только, каким образом постоянная K может быть получена простым сравнением излучаемого спектра и движений в стационарных состояниях; это сравнение приведет нас тотчас к вышеупомянутому принципу соответствия.

Согласно нашим предположениям, всякая водородная линия излучается при переходе между двумя состояниями атома, соответствующими различным значениям n ; число оборотов и большая ось эллипса могут быть при этом самыми разнообразными; как показывают формулы (8), с уменьшением энергии атома во время процесса излучения большая ось орбиты электрона уменьшается, и число оборотов возрастает. Таким образом, вообще говоря, исключается возможность получить соотношение между числом оборотов электрона и частотой излучения, соответствующее обычным представлениям об излучении. Рассмотрим, однако, отношение чисел оборотов ω двух стационарных состояний, определяемых числами n' и n'' , в том случае, когда n' и n'' постепенно возрастают; мы увидим, что отношение приближается к единице, хотя разность $n' - n''$ остается неизменной. Таким образом, открывается возможность получить некоторое основание для сравнения наших воззрений с обычными представлениями теории излучения в том случае, когда рассматриваются переходы, соответствующие большим значениям n' и n'' . Для частоты излучения при таком переходе на основании (5) мы имеем:

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} = (n' - n'') K \frac{n' + n''}{(n')^2 (n'')^2} \quad (9)$$

Если числа n' и n'' велики в сравнении с их разностью, это выражение на основании формул (8) приближенно может быть переписано так:

$$\nu \approx (n' - n'') \omega \sqrt{\frac{2\pi^2 e^4 m}{K h^3}} \quad (10)$$

где ω — число оборотов в одном из двух состояний. Число $n' - n''$ — целое; мы видим поэтому, что первая часть выра-

жения, т.е. $\omega(n' - n'')$ совпадает с частотой одной из гармонических компонент, на которые может быть разложено эллиптическое движение электрона. Как известно, для всякого периодического движения с числом периодов ω , смещение ξ частицы системы в определенном направлении пространства может быть представлено, как функция времени тригонометрическим рядом формы:

$$\xi = \sum C_r \cos 2\pi (\tau \omega t + c_r), \quad (11)$$

где суммирование простирается на все положительные целые значения τ .

Мы видим таким образом, что частота света, излучаемого при переходе между стационарными состояниями, характеризуемыми числами n' и n'' , большими в сравнении с их разностью, совпадает с одной из компонент излучения, которую можно ожидать при избранном движении электрона в стационарном состоянии на основании обычных представлений. Это совпадение произойдет в том случае, когда последний фактор формулы (10) будет равен единице. Такое условие равносильно следующему:

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}. \quad (12)$$

Оно фактически выполняется, если подставить для K величину, найденную на основании измерений в водородном спектре, а для e , m , h —величины, непосредственно определяемые на опыте. Такое совпадение устанавливает связь между спектром и моделью атома водорода. Если принять во внимание **фундаментальное различие** между представлениями теории квантов и обычной теорией излучения, то найденная **связь** становится тем более замечательной.

Рассмотрим теперь ближе обнаруженную связь между спектрами, ожидаемыми по теории квантов, с одной стороны, и обычной теорией излучения—с другой, в области, где стационарные состояния очень мало отличаются одно от другого. Как уже показано, частоты спектральных линий в этой области, вычисленные тем и другим методом, совпадают; мы не должны, однако, забывать, что механизм излучения в обоих случаях совершенно различен. По обычной теории излучения, различные компоненты света, соответствующие различным компонентам движения, излучаются одновременно с относительной интен-

сивностью, определяемой отношением амплитуд колебаний. Совершенно иначе обстоит дело в интерпретации теории квантов. В этом случае различные спектральные линии соответствуют совершенно различным процессам, состоящим в переходе из одного стационарного состояния в различные близкие состояния; излучение, соответствующее τ -ому обертому, происходит во время перехода, определяемого тем, что $n' - n'' = \tau$. Относительная интенсивность отдельных спектральных линий, излучаемых при этом, зависит от относительной вероятности различных переходов. Задаваясь вопросом о более глубоком значении найденного соответствия, мы в праве, естественно, ожидать, что соответствие не ограничивается совпадением частот спектральных линий, вычисляемых тем и другим методом, но простирается и на интенсивность. Такое ожидание равносильно тому, что вероятность определенного перехода между двумя стационарными состояниями связана известным образом с амплитудой соответствующей гармонической компоненты.

Дальнейшее рассмотрение приводит нас к тому, что эта своеобразная связь является общим законом переходов между стационарными состояниями; мы должны предположить, что возможность перехода между двумя данными стационарными состояниями связана с наличием определенной гармонической компоненты в движении системы. Величина указанной компоненты может быть совершенно различной в двух рассматриваемых состояниях, когда числа n' и n'' невелики в сравнении с их разностью. Можно поэтому наперед ожидать, что связь между вероятностью перехода и амплитудой гармонической компоненты движения будет, вообще говоря, сложной. То же самое можно сказать относительно связи частоты излучения и соответствующей компоненты. С этой точки зрения мы должны, например, рассматривать зеленую водородную линию H_{β} , излучаемую при переходе из четвертого во второе состояние, некоторым образом, как „октаву“ красной линии H_{α} , соответствующей переходу из второго в третье состояние, хотя частота колебаний первой линии никоим образом не равна удвоенной частоте второй линии. Мы должны рассматривать процесс, вызывающий появление линии H_{β} , как обусловленный наличием некоторой гармонической компоненты в движении атома, являющейся октавой к компоненте того

движения, от которого зависит возможность излучения линии H_{α} .

Прежде чем переходить к рассмотрению других спектров, в которых мы найдем многочисленные применения изложенной точки зрения, я хочу упомянуть об одном интересном применении изложенного к теории осциллятора П л а н к а. Вычислим из (1) и (4) частоту колебаний, соответствующую переходу из одного особого состояния такого осциллятора в другое; мы найдем:

$$\nu = (n' - n'') \omega, \quad (13)$$

где n' и n'' —числа, определяющие указанные состояния. Существенная предпосылка теории П л а н к а заключается в том, что частота поглощаемого и излучаемого осциллятором света всегда равна ω ; мы видим, что эта предпосылка равносильна утверждению, что в данном осцилляторе, в противоположность атому водорода, возможны только переходы между двумя соседними стационарными состояниями. С точки зрения, развитой выше, этого можно было ждать наперед, так как разница между осциллятором и атомом водорода, по нашему предположению, заключалась в том, что движение осциллятора, в противоположность движению электрона в атоме, является чисто гармоническим. Мы видим таким образом формальную возможность построить теорию излучения, в которой спектр водорода и простой спектр осциллятора П л а н к а фигурировали бы совершенно равноправно. Очевидно, однако, что только для такой простой системы, как осциллятор, теория может быть формулирована одним условием; в общем случае это условие распадается на два: одно, касающееся характера движения в стационарных состояниях, другое, относящееся к частоте света, излучаемого при переходах между этими состояниями.

Переходя теперь к спектрам элементов с более высоким атомным номером, мы видим, что они имеют более сложное строение, чем спектр водорода. Как известно, однако, для спектров многих элементов найдены простые законы, являющие замечательную аналогию с формулой Б а л ь м е р а для спектра водорода. По Р и д б е р г у и Р и т ц у частоты колебаний сериальных спектров этих элементов могут быть выражены формулой типа:

$$\nu = f_{k''} (n'') - f_{k'} (n') \quad (14)$$

где n' и n'' два целые числа, $f_{k'}$ и $f_{k''}$ — две функции, принадлежащие к ряду определенных функций, характерных для данного элемента, весьма просто изменяющиеся в зависимости от n и, в частности, приближающиеся к нулю при больших значениях n . Оставляя первый член правой части (14) постоянным и подставляя для n' во втором члене $f_{k'}(n')$ различные целые, последовательно возрастающие числа, мы получим различные серии линий. Полный спектр может быть получен на основании так называемого принципа комбинаций Ритца, если в формуле (14) вместо $f_{k''}(n'')$ и $f_{k'}(n')$ подставлять все сочетания двух величин из совокупности всевозможных значений $f_k(n)$.

То обстоятельство, что число колебаний всякой линии спектра является разностью двух простых выражений, зависящих от целых чисел, приводит, на основании нашей интерпретации процесса излучения, непосредственно к предположению о том, что члены правой части уравнения (14), умноженные на h , могут быть приравнены энергии в различных стационарных состояниях атома. В спектрах элементов, в противоположность водородному спектру, фигурирует не одна, но целый ряд функций n . Этот факт вынуждает нас признать для атомов элементов существование не одного, но нескольких рядов стационарных состояний; энергия n -ого состояния K -ого ряда представится (если опустить произвольную постоянную) так:

$$E_k(n) = -h.f_k(n) \quad (15)$$

Подобную сложность совокупности стационарных состояний элементов с высшими атомными номерами и следует ожидать на основании связи между спектрами, вычисленными по теории квантов, и разложением движений атома на гармонические колебания. Как мы уже видели, с этой точки зрения простота совокупности стационарных состояний водородного атома самым тесным образом связана с простым периодическим характером движения этого атома. В других элементах, где нейтральный атом содержит несколько электронов, мы находим более сложные движения и имеем более сложное разложение на гармонические колебания; установив связь между движениями атома и спектром, определяемым условием частоты, мы должны ожидать и более сложную совокупность стационарных состояний.

нарных состояний. В последующем мы увидим, как можно проследить такое соответствие в деталях и каким образом этот путь ведет к непосредственному объяснению тех темных мест, которые были связаны с применением принципа комбинаций в связи с кажущимся произволом наличия или отсутствия линий, предсказываемых этим принципом.

На чертеже (рис. 1) представлены те стационарные состояния, которые могут быть определены указанным образом для атома натрия. Состояния обозначены черными кружками, при чем расстояния их от вертикальной линии aa пропорциональны численной величине энергии, им соответствующей. Стрелки на чертеже обозначают переходы между состояниями, сопровождающиеся излучением тех линий натриевого спектра, которые

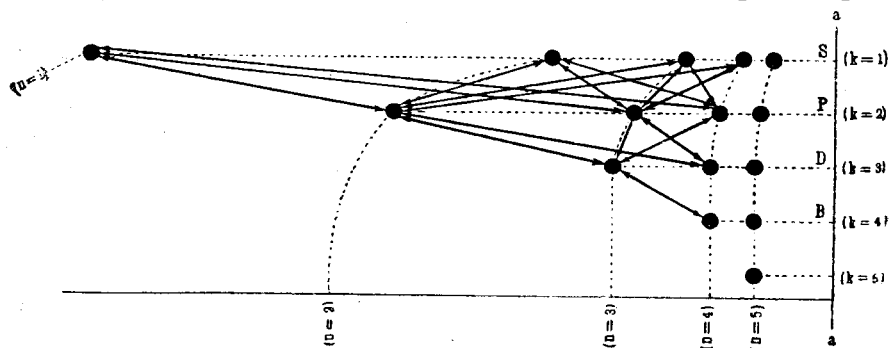


Рис. 1.

получаются при обычных условиях возбуждения. Способ расположения состояний по горизонтальным рядам на чертеже вполне соответствует обычному расположению так называемых „спектральных термов“ (Spektraltermine) в спектроскопических таблицах.*) Состояния в первом горизонтальном ряду, обозначенные буквою S , соответствуют переменному члену в выражении так называемой „резкой побочной серии“ (scharfe Nebenserie), излучаемой при переходах от названных состояний к первому состоянию во второй строке. Состояния, обозначенные через P , соответствуют переменному члену так называемой „главной серии“ (Prinzipalserie), связанной с переходами из состояний P к первому состоянию строки S . Состояния D соответствуют переменному члену „размытой побочной серии“ (diffuse Nebenserie), излучаемой, подобно резкой побочной серии.

*) Ср. добавление II. Прим. перев.

при переходах к первому состоянию второй строки. Наконец, состояния B соответствуют переменному члену так называемой Бергманновской серии, связанной с переходами к первому состоянию третьей строки. Способ взаимного расположения различных рядов послужит иллюстрацией более детальной теории, которой мы займемся позднее. Уже упомянутый кажущийся произвол, связанный с применением комбинационного принципа, в данном случае заключается в том, что при обычных условиях возбуждения возникают не все линии, соответствующие всевозможным комбинациям членов серий натриевого спектра, но только те, которые на чертеже обозначены стрелками.

Общий вопрос об определении стационарных состояний атома с несколькими электронами связан со значительными трудностями, повидимому, еще далекими от полного разрешения. Возможно, однако, сделать непосредственные заключения о стационарных состояниях, обуславливающих излучение сериальных спектров, если принять во внимание эмпирические закономерности спектральных членов. По известному закону Ридберга функции $f_k(n)$, фигурирующие в формуле (14), могут быть написаны для сериальных спектров, излучаемых при обычных условиях возбуждения, в следующей форме:

$$f_k(n) = \frac{K}{n^2} \varphi_k(n), \quad (16)$$

где $\varphi_k(n)$ — функция, приближающаяся при больших значениях n к 1, K — постоянная в формуле водородного спектра (5). Очевидно, что этот результат может быть истолкован таким образом: атом в соответствующих стационарных состояниях нейтрален, и один из электронов вращается вокруг ядра по такой орбите, размеры которой велики в сравнении с расстояниями других электронов от ядра. Ясно, что в этом случае электрическая сила, действующая на внешний электрон и обусловленная ядром и внутренними электронами, будет в первом приближении той же самой, что и сила, действующая на электрон в атоме водорода; приближение будет тем лучше, чем больше размеры орбиты.

В виду ограниченного времени, я не буду подробно останавливаться на том, как приведенное объяснение появления постоянной Ридберга в серии так называемых „дуговых

спектров“ элементов при обычных условиях возбуждения подтверждается убедительным образом исследованием „искровых спектров“, т.-е. спектров, излучаемых элементами при очень сильных электрических разрядах и вызываемых уже не нейтральными, а ионизованными атомами. Я отмечу еще для дальнейшего изложения, что не только основные представления теории, но и та гипотеза, что в стационарных состояниях, соответствующих спектрам, один электрон вращается по некоторой орбите вокруг остальных, весьма интересно подтверждается исследованиями об избирательном поглощении и возбуждении спектральных линий бомбардировкой атомов электронами.

Соответственно нашему предположению о том, что излучение происходит при переходе из стационарного состояния с большей энергией к состоянию с меньшей энергией, мы должны представлять себе, что поглощение и излучения атомом связано с переходами в обратном направлении. Для возможности поглощения элементом света, соответствующего одной из линий сериального спектра элемента, необходимо, чтобы атомы находились в том из двух состояний, определяющих данную линию, которое связано с меньшей энергией. Для элемента, атомы которого в газообразной фазе не связаны в молекулы, мы должны предположить, что при обычных условиях почти все атомы находятся в том стационарном состоянии, которому соответствует наименьшая возможная величина энергии; мы будем называть его нормальным состоянием. Это вполне подтверждается для спектров щелочных металлов; так, например, в спектре поглощения паров натрия имеются только линии главной серии; эта серия, как мы говорили при описании чертежа, соответствует как раз переходам к состоянию с наименьшей энергией. Дальнейшей опорой упомянутого представления о процессе абсорбции служат опыты, относящиеся к так называемому резонансному излучению. Пары натрия, как показал впервые Вуд, (Wood,) освещенные светом частоты, соответствующей первому члену главной серии (известная желтая линия натрия), приобретают способность излучать свет, в котором имеется только та же самая линия. Согласно нашим представлениям, этот факт может быть объяснен тем, что атом натрия при освещении переходит из нормального состояния в первое состоя-

ние второй строки. Резонансное излучение не является поляризованным в той же мере, как падающий свет; это обстоятельство прекрасно согласуется с нашими воззрениями,—излучение освещенного пара не резонансное в смысле обычной теории,— оно зависит от процесса, протекание которого не связано непосредственно с освещением. Явление резонансного излучения желтой натронной линии, однако, не столь просто, как мы его толковали до сих пор. Как известно, желтая линия, так же, как и другие линии натронного спектра, состоит из двух компонент, расположенных одна около другой. В обычном способе описания спектров помощью спектральных термов это обстоятельство учитывается тем, что термы, соответствующие переменному члену главной серии, не являются простыми, но могут быть представлены двумя несколько отличающимися числами. По нашим представлениям о возникновении натронного спектра это значит, что стационарные состояния, соответствующие второй строчке чертежа и обозначенные через P , в противоположность состояниям S первой строки, не являются простыми; каждой точке строки соответствуют два состояния, значения энергии которых, однако, столь мало различаются, что в масштабе чертежа они не могут быть представлены двумя разделенными точками. Излучение (и поглощение) каждой из компонент желтой линии связано таким образом с двумя различными процессами, что подтверждается позднейшими опытами Вуда и Дюнуайе (Dunoyer). Эти авторы показали, что при освещении паров натрия светом одной из двух компонент желтой линии резонансное излучение (по крайней мере, при низких давлениях), в свою очередь, дает тоже только одну (ту же самую) компоненту, соответственно возвращению в нормальное состояние из того или другого рядом расположенных состояний, в которые атом перешел при освещении. Эти опыты были позднее продолжены Стрэттом (Strutt), при чем опыты были распространены также на случай освещения второй линией главной серии. Стрэтт нашел прежде всего, что при освещении этой линией резонансное излучение только в небольшой части соответствовало той же частоте колебаний, как и падающий свет, большую же частью состояло из света желтой линии. Такой результат, весьма неожиданный с точки зрения обычных представлений о резонансе (тем более, что не существует, как замечает Стрэтт, рацио-

нального отношения между частотами колебаний обеих линий главной серии), легко объясняется на основании нашего воззрения. Если атом переведен во второе состояние второй строки, то, как видно из чертежа, кроме возвращения в нормальное состояние, возможны два других перехода, связанные с излучением: переход ко второму состоянию первой строки и к первому состоянию третьей строки. Опыты заставляют предположить, что второй из трех названных возможных переходов, соответствующий излучению инфра-красной линии, будет наиболее вероятным; при данном расположении опытов эта линия не могла наблюдаться. Позднее мы приведем теоретические основания, говорящие в пользу нашего предположения о вероятности излучения инфра-красной линии. Если атом перешел во второе состояние первой строки, остается единственный возможный переход к первому состоянию второй строки, сопровождаемый снова излучением инфра-красной линии. При переходе из последнего состояния к нормальному излучается желтая линия. Стратт нашел далее, в прекрасном согласии с нашей схемой, что желтый резонансный свет, возбуждаемый указанным образом, состоит из обеих компонент первой линии главной серии даже в том случае, когда освещение пара натрия производилось светом, соответствующим только одной компоненте второй линии главной серии. Такой результат вполне совпадает с нашими предположениями, так как атом, попавший на пути к нормальному состоянию в одно из состояний первой строки (где все состояния, как уже указано, простые), потерял всякую возможность дать какое-либо указание о том, от какого из двух возможных состояний второго места второй строки он прибыл.

Все эти следствия могут быть выведены из схемы, положенной в основу формального объяснения спектров. С другой стороны, факт существования в парах натрия, кроме поглощения в линиях главной серии, еще непрерывного избирательного поглощения, начинающегося на границе серии и простирающегося далее в ультра-фиолетовую область, является решающим подтверждением еще одного предположения. Это предположение заключается в том, что при поглощении в линиях главной серии натрия мы имеем дело с переходами, при которых в конечном состоянии (Endzustand атома один из электронов вращается вокруг ядра и осталь-

ных электронов по орбите все больших и больших размеров. Мы должны представлять себе это поглощение соответствующим переходам от нормального к таким состояниям, в которых внешний электрон способен удаляться от ядра в бесконечность. Такой процесс является полной аналогией фотоэлектрическому эффекту, происходящему при освещении металлической пластинки. Как известно, мы можем получить любую скорость вылетающего электрона, освещая металл светом соответствующей частоты колебаний. Эта частота не может, однако, превосходить определенной границы, зависящей от природы металла. Этот предел, по теории Эйнштейна, просто связан с энергией, необходимой для извлечения электрона из металла.

Изложенное общее представление о происхождении спектров излучения и поглощения подтверждается чрезвычайно интересными опытами над возбуждением спектральных линий и ионизацией электронными толчками. Начало решительных успехов в этой области положено известными опытами Франка (Franck) и Герца (Hertz). Эти исследователи достигли первых значительных результатов, в опытах с парами ртути, обладающими особыми свойствами, весьма облегчающими такие опыты. Ввиду большой важности результатов, опыты были распространены названными и другими физиками на большинство газов и металлов в парообразной фазе. С помощью нашего чертежа я иллюстрирую результаты для паров натрия. Электроны при соударении с атомами, как это было обнаружено, отскакивают с неизменной скоростью в том случае, если последняя соответствует кинетической энергии меньшей, чем та, которая необходима для перевода атома из нормального состояния в соседнее, т.-е. для случая натрия из первого состояния первой строки в первое состояние второй строки. Как только, однако, электрон приобретает кинетическую энергию, равную по величине указанной разнице энергии, соударение становится таким, что электрон теряет всю свою кинетическую энергию и одновременно пар излучает свет, соответствующий желтой линии, как и следовало ожидать, если при соударении атом переходит из нормального в указанное состояние. Некоторое время существовала неопределенность относительно правильности такого толкования, так как в опытах с парами ртути при соответ-

ствующих соударениях одновременно возникали в парах ионы. Согласно нашей схеме, мы можем ожидать образования ионов только в том случае, когда кинетическая энергия настолько велика, что может переводить атомы из нормального состояния к общей границе состояний в различных рядах. Дальнейшие опыты, особенно американских исследователей Дэвиса (Davis) и Гочера, (Houcher), показали, однако, что в действительности ионы могут образоваться непосредственно при соударениях только в том случае, когда кинетическая энергия электронов достигает указанной выше величины. Ионизация, наблюдавшаяся в опытах Франка и Герца, вызывается косвенным влиянием фото-электрического эффекта, возбуждаемого освещением металлических частей аппарата светом, излучаемым атомами ртути при возвращении в нормальное состояние. При рассмотрении подобных опытов едва ли можно освободиться от впечатления, что мы имеем дело с непосредственным и независимым доказательством реальности особых стационарных состояний, к предположению существования которых нас привели закономерности сериальных спектров. Одновременно мы получаем решительный аргумент в пользу недостаточности наших обычных электро-динамических и механических представлений об атомных процессах не только в отношении излучения, но также в отношении таких явлений, каковыми являются соударения между свободными электронами и атомами.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Из всего вышесказанного ясно, что мы имеем возможность на основе простых представлений составить некоторую картину возникновения сериальных спектров элементов. Пытаясь, однако, проникнуть глубже в задачу о детальной структуре этих спектров с теми же приемами, как и в случае спектра водорода, мы натолкнемся на затруднения. Для систем, не являющихся чисто периодическими, невозможно получить достаточных сведений об их движениях в стационарных состояниях только на основании величины энергии этих состояний, так как для характеристики подобных движений необходимо несколько данных (Bestimmungsstücke). Мы встретимся с такими

затруднениями и для водородного атома, если пожелаем объяснить в деталях влияние внешних силовых полей на этот атом. Основанием дальнейшего продвижения в этой области служит развитие теории квантов. За последние годы разработан метод определения стационарных состояний не только для простых периодических систем, но и для определенного класса непериодических, так называемых, условно-периодических систем, уравнения движения которых могут быть разрешены „разделением переменных“. Для систем такого типа, как известно, обобщенные координаты могут быть заданы так, что описание движений с помощью методов общей динамики сведется к рассмотрению некоторого числа обобщенных „компонент движения“, каждая из которых соответствует изменению только одной координаты во время движения и в некотором отношении „независима“ от остальных. Упомянутый метод определения стационарных состояний заключается в том, что каждая из компонент движения связывается условием, на которое можно смотреть, как на прямое обобщение условия (1) для осциллятора Планка; таким образом, стационарные состояния в общем случае определяются столькими целыми числами, сколько степеней свободы в системе. В этой разработке теории квантов приняли участие многие физики, в том числе сам Планк. Я с удовольствием упоминаю в этом месте о работах Эренфеста (Ehrenfest), касающихся пределов применимости законов механики к атомным процессам и дающих новое освещение принципам, лежащим в основе указанного обобщения теории квантов. Решительными успехами в применении теории квантов к спектральным вопросам мы обязаны Зоммерфельду (Sommerfeld) и его сотрудникам. В дальнейшем я не буду, однако, останавливаться на систематической форме, в которой эти авторы изложили их результаты. В статье, недавно появившейся в Трудях Копенгагенской Академии, я показал, что спектры, вычисляемые с помощью указанных методов определения стационарных состояний, и условия частот (4) обладают тем же соответствием со спектрами, получаемыми на основании обычной теории излучения из движения системы, как и спектр водорода. Основываясь на этом общем соответствии (allgemeine Korrespondenz), я попробую в остальной части моего доклада изложить ту точку зрения, которая подробнее раз-

вита в указанной статье. Теория сериальных спектров и действия на них внешних силовых полей может быть представлена в такой форме, что она явится естественным развитием предыдущих соображений. Мне кажется, что эта точка зрения особенно приспособлена к рассмотрению будущих задач теории спектров, ибо она позволяет подойти и к таким задачам, где метод Зоммерфельда не применим вследствие сложности атомных движений.

Мы переходим сразу к изучению влияний, оказываемых присутствием небольших возмущающих сил на спектр простых систем, состоящих из одного электрона, вращающегося вокруг ядра. Как и раньше, для простоты мы временно оставим без внимания зависимость массы электрона от скорости, требуемую той модификацией обычных законов механики, которая связана с теорией относительности. Небольшое изменение движения, вызываемое вариацией массы, имело, однако, существенное значение для развития теории Зоммерфельда, появившейся в связи с объяснением так называемой тонкой структуры водородных линий. Это явление состоит в том, что каждая водородная линия, наблюдаемая спектральными приборами очень большой разрешающей способности, оказывается состоящей из нескольких компонент, расположенных близко одна от другой; причина заключается в том, что движение водородного атома, если принять во внимание изменение массы, немного отличается от кеплеровского движения; путь электрона не является точно периодическим. Это отклонение от кеплеровского движения, однако, очень мало в сравнении с теми возмущениями движения атома водорода, которые вызываются внешними силами в опытах над явлениями Штарка (Stark) и Зеемана (Zeeman), а также в сравнении с возмущающим влиянием присутствия внутренних электронов на движение внешнего в случае других элементов. Пренебрегая изменением массы, мы не внесем, таким образом, существенного изменения в объяснение влияния внешних сил, а также в толкование той разницы, которая существует между спектром водорода и спектрами других элементов, о чем мы говорили выше.

Мы будем, таким образом, как и прежде, рассматривать невозмущенное движение атома водорода, как чисто периодическое, и прежде всего зададимся вопросом о стационарных

состояниях, соответствующих этому движению. Энергия этих состояний определится выражением (7), выведенным из водородного спектра. При данной энергии системы, как уже упоминалось, могут быть определены большая ось эллипса и число оборотов. Вводя в формулы (7) и (8) выражение для K из формулы (12), мы получим для энергии большой оси и частоты оборотов в n -ом стационарном состоянии невозмущенного атома такие выражения:

$$E_n = -W_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}; 2a_n = n^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m}; \omega_n = \frac{1}{n^3} \frac{4\pi^2 e^2 m}{h^3}. \quad (17)$$

В отношении формы орбиты мы должны далее предполагать, что в стационарных состояниях системы она остается неопределенной, т.-е. эксцентриситет может принимать какие угодно непрерывно изменяющиеся значения. Это следует непосредственно из принципа соответствия, ибо число оборотов зависит только от энергии, но не от эксцентриситета. То же следует из того факта, что присутствие произвольно малых внешних сил вызывает в общем случае конечное изменение положения и эксцентриситета орбиты, в то время как большая ось испытывает только малые изменения, пропорциональные возмущающей силе.

Задаваясь вопросом о полном определении стационарных состояний системы в присутствии данного постоянного внешнего силового поля, мы должны исследовать по принципу соответствия, каким образом внешние силы влияют на разложение движения, на гармонические колебания. Как уже сказано, влияние внешних сил скажется в том, что положение и форма орбиты будут непрерывно изменяться. В общем случае протекание во времени этих изменений будет столь сложно, что мы не в состоянии разложить возмущенное движение на гармонические компоненты. В этом случае мы должны ожидать, что возмущенная система не имеет резко разграниченных стационарных состояний. Предполагая по-прежнему, что излучение всегда монохроматично и управляется правилом частот, все же мы не можем в этом случае ожидать спектра, состоящего из резких линий: внешние силы вызовут размытие спектральных линий невозмущенной системы. В некоторых случаях, однако, возмущения могут быть столь правильны, что возмущенная система допускает разложение на гармони-

ческие колебания, хотя совокупность этих колебаний будет, естественно, более сложного типа, чем в невозмущенной системе. Такое изменение произойдет, например, в том случае, когда изменение орбиты во времени будет периодическим. В этом случае в движении системы появятся гармонические колебания, являющиеся кратными числа периодов возмущений орбиты, и в спектре, который можно ожидать согласно обычной теории излучения, должны появиться компоненты соответствующих частот. Принцип соответствия приводит нас поэтому непосредственно к предположению о том, что всякому стационарному состоянию невозмущенной системы соответствует некоторое число состояний в возмущенной системе. При переходе между каждым из двух таких состояний излучается свет, частота которого так же связана с периодическим изменением орбиты, как связан спектр простой периодической системы с движением в стационарных состояниях.

Поучительным примером появления возмущений периодического характера может служить случай водородного атома под действием однородного электрического поля. Под влиянием поля положение и эксцентриситет орбиты непрерывно изменяются. Оказывается, однако, что при этих изменениях центр орбиты остается в плоскости, перпендикулярной к направлению электрической силы, и движение его в этой плоскости чисто периодическое. Когда центр возвращается в исходное положение, орбита также принимает свое первоначальное положение и эксцентриситет, и с этого момента весь цикл орбиты будет повторяться в отношении ее геометрической формы и положения. В этом случае определение энергии стационарных состояний возмущенной системы чрезвычайно просто, так как оказывается, что период возмущения не зависит от первоначальной конфигурации орбиты и положения плоскости, в которой движется центр, но определяется большою осью и связанным с нею числом оборотов орбиты. Простое вычисление показывает, что число периодов возмущения σ выражается следующей формулой:

$$\sigma = \frac{3 \cdot eF}{8\pi^2 m a \omega}, \quad (18)$$

где F —интенсивность внешнего электрического поля. По аналогии с определением особых значений энергии осциллятора

П л а н к а можно ожидать, что разница энергии между двумя различными стационарными состояниями, соответствующими одному и тому же стационарному состоянию невозмущенной системы, является просто целым кратным числа периодов возмущения σ , умноженного на h . Мы приходим, таким образом, непосредственно к следующему выражению для энергии стационарных состояний возмущенной системы:

$$E = E_n + k h \sigma, \quad (19)$$

где E_n зависит только от числа n , определяющего стационарные состояния невозмущенной системы, k —новое целое число, которое может быть в данном случае положительным или отрицательным. Ближайшее рассмотрение связи между энергией и движением системы, как мы увидим ниже, приводит к выводу, что k должно быть численно меньше n , если мы, как раньше, приравняем величину E_n значению энергии W_n n -ого стационарного состояния невозмущенной системы. Вводя для W_n , ω_n и a_n значения (17) в формулу (19), находим:

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} + n k \frac{3h^2 F}{8\pi^2 e m}. \quad (20)$$

Задаваясь вопросом о влиянии электрического поля на линии водородного спектра, мы получим на основании условия частот (4) для числа колебаний света, излучаемого при переходе от состояния, определяемого числами n' и k' , к состоянию n'' , k'' , следующее выражение:

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) + \frac{3hF}{8\pi^2 e m} (n'k' - n''k'') \quad (21)$$

Эта формула точно совпадает с формулами, выведенными Эпштейном (Epstein) и Шварцшильдом (Schwarzschild), представляющими, как известно, убедительное объяснение частот компонент эффекта Штарка для водородных линий. Вывод этих формул основан на том, что атом водорода в однородном электрическом поле является условно периодической системой, уравнения движения которой могут быть разрешены разделением переменных в параболических координатах; методом, указанным выше, можно поэтому определить стационарные состояния.

Мы рассмотрим теперь несколько ближе то соответствие, которое существует между изменениями водородного спектра

в электрическом поле (как это наблюдается при эффекте Штарка) и разложением возмущенного движения атома на гармонические компоненты. Находим прежде всего, что вместо простого разложения на гармонические компоненты, соответствующего кеплеровскому движению, смещение ξ электрона в заданном направлении в пространстве выражается в данном случае так:

$$\xi = \sum C_{\tau, \chi} \cos 2\pi \left\{ t(\tau\omega + \chi\sigma) + e_{\tau, \chi} \right\}, \quad (22)$$

где ω —среднее число обращений в возмущенной орбите, σ —указанное выше число периодов возмущения орбиты, $C_{\tau, \chi}$ и $e_{\tau, \chi}$ — постоянные; суммирование простирается на все целые значения τ и χ . Рассматривая переход между двумя стационарными состояниями, характеризуемыми некоторыми числами n' , k' и n'' , k'' , мы найдем для тех значений этих чисел, которые велики в сравнении с разностями $n' - n''$ и $k' - k''$, что частота излучаемой линии приближенно выразится следующей формулой:

$$\nu \approx (n' - n'')\omega + (k' - k'')\sigma. \quad (23)$$

Мы имеем таким образом связь между спектром и движением атома того же характера, как и в ранее рассмотренном простом случае невозмущенного атома водорода. Здесь имеется налицо такое же соответствие между гармоническими компонентами движения с определенными значениями τ и χ в формуле (22) и переходом между двумя стационарными состояниями, для которых $n' - n'' = \tau$ и $k' - k'' = \chi$.

Это соответствие приведет нас при ближайшем рассмотрении движения ко многим интересным следствиям. Так, рассмотрение движения показывает, что всякая гармоническая компонента выражения (22), для которой $\tau + \chi$ —четное число, соответствует прямолинейному колебанию, параллельному направлению электрического поля; всякая же компонента, для которой $\tau + \chi$ —число нечетное, соответствует эллиптическому колебанию, перпендикулярному электрическому полю. Рассматривая этот факт в свете принципа соответствия, мы приходим к мысли объяснить таким образом наблюдаемую характерную поляризацию компонент эффекта Штарка; излучение, сопровождающее переходы, для которых сумма $(n' - n'') + (k' - k'')$ —четное число, должно давать компоненты, в которых электри-

ческий вектор колеблется параллельно электрическому полю; наоборот, для переходов с нечетным значением $(n' - n'') + (k' - k'')$ должна возникать компонента с электрическим вектором, колеблющимся перпендикулярно полю. Это предположение вполне подтверждается опытом и соответствует эмпирическому правилу поляризации, установленному Эпштейном в его первой работе об эффекте Штарка. Применения принципа соответствия, о которых мы до сих пор говорили, относившиеся к вопросу о возможности различных типов переходов и к поляризации света, излучаемого при таких переходах, были чисто качественного характера. Возможно, однако, на почве этого принципа, сравнивая относительные значения амплитуд соответствующих гармонических компонент движения, дать количественную оценку относительной вероятности различных возможных переходов. Это соображение весьма поучительно оправдалось для случая эффекта Штарка в водороде. Исследуя числовые значения коэффициентов $C_{\lambda, \mu}$ в формуле (22), можно вполне осветить своеобразное и как будто произвольное распределение интенсивностей в различных компонентах, на которое распадается каждая водородная линия в электрическом поле. Этот вопрос обстоятельно разобран Крамерсом (Kramers) в его недавно появившейся диссертации, содержащей подробный разбор применения принципа соответствия к вопросу об интенсивности спектральных линий.

Переходя к вопросу о влиянии однородного магнитного поля на линии водорода, мы можем поступить совершенно аналогичным образом. Как известно, действие такого поля на движение водородного атома скажется просто в наложении равномерного вращения на движение электрона в невозмущенном атоме. Ось вращения параллельна при этом направлению магнитной силы, число оборотов вращения выразится формулой:

$$\sigma = \frac{eH}{4\pi mc}, \quad (24)$$

где H —интенсивность поля, c —скорость света. Мы имеем, следовательно, снова тот случай, когда возмущения носят чисто периодический характер и число периодов возмущений не зависит от формы и положения орбиты, а в данном случае даже не зависит от ее большой оси. Мы можем таким образом применить те же соображения, как и для эффекта

Штарка, и в праве ожидать, что энергия стационарных состояний снова выразится по формуле (19), где для σ нужно поставить значение (24). Этот результат вполне согласуется с выражениями, выведенными Зоммерфельдом и Дебаем для значений энергии стационарных состояний водородного атома в магнитном поле. Вывод этих выражений основан на том, что уравнения движения атома в магнитном поле могут быть разрешены разделением переменных, если ввести пространственные полярные координаты с осью, параллельной направлению поля. Если попытаться, однако, пользуясь непосредственно условием частот (4), вычислить влияние поля на водородные линии из значений энергии в стационарных состояниях, то придется столкнуться с кажущимися несогласиями, служившими некоторое время серьезным затруднением для теории. Зоммерфельд и Дебай указали, что не всякому мыслимому переходу между двумя стационарными состояниями соответствует линия, наблюдаемая в эффекте Зеемана; в противоположность положению дел в эффекте Штарка в данном случае, по теории, следует значительно большее число компонент, чем наблюдается на опыте. Это затруднение, однако, исчезает, как только мы привлечем принцип соответствия. Исследуя разложение движения на гармонические компоненты, мы находим непосредственное объяснение как невозможности переходов, соответствующих „лишним“ (*überzählig*) компонентам, так и поляризации наблюдаемых компонент. Так, например, мы просто находим, что всякая эллиптически-гармоническая компонента, с числом колебаний $\tau\omega$, появляющаяся в разложении невозмущенного движения, распадается в присутствии магнитного поля, под влиянием указанного выше равномерного вращения орбиты, на три гармонические компонента: одна из них — прямолинейная с числом колебаний $\tau\omega$ и с направлением, параллельным магнитному полю; две остальные — круговые с числами колебаний $\tau\omega + \sigma$ и $\tau\omega - \sigma$, колеблющиеся в противоположных направлениях в плоскости, перпендикулярной полю. Следовательно, движение, представляемое формулой (22), не содержит компонент, для которых λ больше единицы (в противоположность эффекту Штарка, где в движении имеются компоненты для всех значений λ). Сравнивая этот результат с формулой (23), выражающей „асимптотическое“ совпадение числа колебаний

излучения и числа колебаний гармонической компоненты в случае больших значений n и k , мы приходим к выводу, что переходы, для которых k меняется более, чем на единицу, невозможны в этом случае. Подобным же образом для осциллятора Планка исключены переходы между двумя особыми состояниями, для которых n в формуле (1) отличается более, чем на единицу. Далее, мы должны заключить, что возможные переходы распадаются на два типа. Для переходов, соответствующих прямолинейным компонентам колебания, k в формуле (19) не изменяется, частота ν_0 первоначальной водородной линии также не изменяется и электрический вектор колеблется параллельно полю. Для второго типа переходов, соответствующего круговым компонентам колебания, k уменьшается или увеличивается на единицу, при чем частоты колебания соответственно равны $\nu_0 + \sigma$ и $\nu_0 - \sigma$; при наблюдении параллельно полю, колебания будут поляризованны по кругу. Эти результаты согласуются с известной теорией Лорентца (Lorentz) относительно нормального эффекта Зеемана. Вообще в изложенных соображениях можно заметить очень тесную аналогию с указанной теорией, наличие которой станет особенно поразительным, если принять во внимание фундаментальную разницу представлений теории квантов и обычной теории излучения.

Примером применения подобных же соображений, проливающих свет на строение спектров других элементов, может служить действие небольшого возмущающего силового поля, симметричного относительно центра (ядра), на спектр водорода. В данном примере, в противоположность раннее рассмотренным случаям, ни форма, ни положение плоскости орбиты не меняются с течением времени, и возмущающее действие поля сказывается только в равномерном вращении большой оси орбиты. В этом случае возмущения по-прежнему периодического характера, и мы можем предполагать, что каждому значению энергии стационарного состояния невозмущенной системы соответствует ряд дискретных значений энергии возмущенной системы, характеризующих состояния, определяемые целыми числами k . В рассматриваемом случае число колебаний возмущения σ , равное числу оборотов большой оси, зависит, при данном силовом законе, не только от большой оси орбиты, но и от ее эксцен-

триситета. Изменение энергии в стационарных состояниях, вызванное присутствием возмущающих сил, не определится столь же простым выражением, как второй член формулы (19); зависимость этого изменения от k будет меняться при различных полях. Мы увидим, однако, что существует возможность характеристики движения в стационарных состояниях атома водорода при любом центральном возмущающем поле помощью одного и того же условия. Для уяснения этого мы остановимся на один момент на определении характера движения возмущенного водородного атома.

Как мы уже говорили, в стационарных состояниях невозмущенного атома водорода вполне определена только большая ось орбиты;—эксцентриситет ее может принимать любые значения. С другой стороны, изменение энергии атома под действием внешнего силового поля зависит от формы и положения орбиты, поэтому, естественно, определение энергии атома в силовом поле связано с более детальным определением орбиты в стационарных состояниях возмущенной системы. В рассмотренных выше случаях изменения водородного спектра в однородном электрическом и магнитном поле условие энергии (19) допускает простое геометрическое толкование.

В электрическом поле расстояние ядра от плоскости, в которой движется центр орбиты и которая определяет изменение энергии системы, производимое полем в стационарных состояниях, равно большой полуоси орбиты, умноженной на $\frac{k}{n}$

В случае магнитного поля можно показать, что величина, определяющая изменение энергии системы в присутствии поля, т.-е. площадь проекции орбиты на плоскость, перпендикулярную к магнитной силе, равняется площади круга с радиусом, равным большой полуоси орбиты, т.-е.

$\pi \cdot a_n^2$, умноженной на $\frac{k}{n}$. Аналогичным образом можно показать, что наличие соответствия, требуемое теорией квантов, между спектром и движением атома приводит к простому условию для случая водородного атома, возмущаемого центральной силой: в стационарных состояниях возмущенной системы малая ось вращающейся орбиты равна большой оси $2 a_n$, умноженной на $\frac{k}{n}$.

Это условие выведено первоначально Зоммерфельдом из его общей теории определения стационарных состояний центрального движения, являющегося особенно простым примером движения условно-периодической системы. Можно легко показать, что указанное определение малой оси равносильно тому, что параметр ¹⁾ 2ρ эллиптической орбиты определяется выражением той же формы, как и большая ось $2a_n$ в невозмущенном атоме с заменой n через k . Таким образом параметр стационарных состояний возмущенного атома будет иметь величину:

$$2\rho = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m}. \quad (25)$$

При таком определении стационарных состояний мы получим для частоты света, излучаемого при переходах между состояниями с n и k , большими в сравнении с их разностью, выражение, совпадающее с (22), где ω — число оборотов электрона в медленно вращающейся орбите, σ — число оборотов большой оси орбиты.

Прежде чем идти дальше, интересно отметить, что вышеизложенное определение движения в стационарных состояниях атома водорода в возмущающих внешних силовых полях не совпадает в некоторых отношениях с определениями тех же состояний в теориях Зоммерфельда, Эпштейна и Дебая. Соответственно сущности теории условно-периодических систем, в расчетах этих авторов стационарные состояния системы с тремя степенями свободы определяются тремя условиями и, следовательно, характеризуются тремя целыми числами. В терминах предыдущего изложения это равносильно тому, что стационарные состояния возмущенной системы, сопряженные одному определенному стационарному состоянию невозмущенного атома, связанному у нас единственным условием, в данном случае подчинены еще двум условиям и характеризуются, кроме n , еще новыми двумя целыми числами. В силу того, что возмущения кеплеровского движения в рассмотренных случаях чисто периодические, энергия возмущенной системы определяется только одним условием; введение какого-либо дословного условия, согласно вышеизложенному, не внесет

¹⁾ Хорда, проходящая через фокус эллипса перпендикулярно большой оси.

чего-либо нового для понимания явления. Появление новых возмущающих сил, хотя бы и малых для существенного изменения характера явлений Штарка и Зеемана, все же может совершенно изменить формы движения, характеризуемые указанным единственным условием. Здесь мы имеем совершенную аналогию тому факту, что спектр водорода (как это обычно наблюдается) не меняется заметно под влиянием малых сил, хотя бы последние и были все же настолько значительны, чтобы вызвать большие изменения формы и положения электронной орбиты.

Для правильного освещения предыдущих соображений, а также тех вопросов, с которыми мы встретимся при изучении спектров элементов с высокими атомными номерами, не бесполезно сказать пару слов о влиянии изменения массы электрона в зависимости от скорости на эти проблемы. Согласно с тем, что уже сказано о тонкой структуре водородных линий, предыдущие соображения имеют силу только в том случае, когда влияние внешних сил велико в сравнении с теми отклонениями от чистого кеплеровского движения, которые вызываются зависимостью массы электрона от скорости. Если принять во внимание эту зависимость, то движение невозмущенного атома перестает быть строго периодическим, и мы получим движение совершенно того же характера, как и в разобранным случае водородного атома, возмущаемого небольшим центральным полем. По принципу соответствия, мы должны ожидать тесную связь между числом оборотов большой оси орбиты и разностями частот компонент тонкой структуры; так же, как и в разобранным выше случае, те орбиты, параметры которых даются уравнением (25), соответствуют стационарным состояниям. Задаваясь вопросом о влиянии внешних полей на тонкую структуру линий водорода, мы должны не забывать, что приведенное выше определение относится только к стационарным состояниям невозмущенного атома; орбиты в этих состояниях, как мы уже сказали, сильно изменяются уже в присутствии внешних сил, малых по величине, по сравнению с теми, с которыми приходится оперировать в опытах над явлениями Штарка и Зеемана. В силу сложности вызываемых возмущений присутствие таких полей при-

ведет к тому, что атом уже не будет обладать совокупностью резко определенных стационарных состояний и в связи с этим компоненты тонкой структуры определенной водородной линии станут расплывчатыми и сливающимися. Существует, однако, несколько важных случаев, когда возмущения имеют простой характер. Простейшим мыслимым примером является случай возмущения водородного атома центральной силой (центр — ядро атома). Ясно, что движение системы сохранит свой центрально-симметричный характер и отличие возмущенного движения от невозмущенного сведется только к тому, что число оборотов большой оси (при данных значениях оси и параметра) станет иным. Этот пункт существен для разбираемой ниже теории спектров элементов с высоким атомным номером, ибо влияние изменчивости электронной массы того же типа, как и изменение, проистекающее от присутствия сил, вызванных внутренними электронами; поэтому в случае таких спектров влияние изменчивости электронной массы скажется иначе, чем в случае линий водорода. Учитывая изменчивость электронной массы, мы не сможем ожидать расщепления на отдельные компоненты, появится только небольшое смещение различных линий серии.

Простым примером того случая, когда атом водорода будет обладать резкими стационарными состояниями и при учете изменчивости массы электрона, может служить атом в однородном магнитном поле. Действие такого поля скажется в том, что на движение невозмущенного атома наложится вращение всей системы вокруг оси, проходящей через ядро параллельно полю. По принципу соответствия отсюда непосредственно следует необходимость расщепления каждой компоненты тонкой структуры в нормальный триплет Лорентца. Эта же задача может быть, впрочем, решена и помощью теории условно-периодических систем, так как уравнения движения в магнитном поле допускают разделение переменных в пространственных полярных координатах даже в том случае, когда учитывается изменчивость массы, как это уже отмечено Зоммерфельдом и Дебаем. Более сложную задачу представляет атом в однородном электрическом поле, не столь значительном, чтобы можно было пренебречь изменением массы. В этом случае не существует системы координат, в которой было бы возможно решить уравнения движения разделением переменных, а по-

тому задача не может быть решена помощью теории стационарных состояний условно-периодических систем. Ближайшее исследование возмущений показывает, однако, что характер их таков, что и в данном случае движение электрона может быть разложено на ряд дискретных гармонических компонент колебания, распадающихся на две группы, с колебаниями параллельными и перпендикулярными полю. Согласно принципу соответствия, мы можем ожидать и в данном случае расщепления каждой водородной линии на некоторое число резких поляризованных компонент. Пользуясь тем же принципом, мы в состоянии однозначно определить стационарные состояния системы с указанным движением. Проблема действия электрического поля на компоненты тонкой структуры водородных линий будет разобрана с этой точки зрения в статье Крамерса, которая скоро должна появиться. В ней будет показано, каким образом возможно во всех деталях предсказать характер перехода тонкой структуры водородных линий в обычный эффект Штарка при возрастающей интенсивности электрической силы.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

Обратимся теперь снова к задаче о сериальных спектрах элементов с высокими атомными номерами. Как мы уже говорили, общность постоянной Ридберга для этих спектров вынуждает к тому заключению, что атом в рассматриваемых стационарных состояниях нейтрален и что существует один электрон, движущийся вокруг ядра и других электронов по орбите, размеры которой велики в сравнении с расстоянием внутренних электронов от ядра. Движение внешнего электрона может быть поэтому в некоторых отношениях сравнено с движением электрона водородного атома, возмущаемого внешними силами; появление различных серий в спектрах других элементов может с этой точки зрения рассматриваться аналогичным расщеплению линий водорода на компоненты в присутствии внешних сил. В своей теории структуры сериальных спектров типа щелочных металлов Зоммерфельд сделал предположение, что орбита

внешнего электрона находится в некоторой плоскости и возмущающее действие внутренних электронов в атоме на движение внешнего электрона в первом приближении того же характера, как простое возмущающее центральное поле, быстро убывающее с удалением от ядра. Исходя из такого предположения, Зоммерфельд определил движение внешнего электрона в стационарных состояниях атома, пользуясь своей общей теорией нахождения стационарных состояний центрального движения, основанной на разделимости переменных уравнений движения. Зоммерфельд показал, каким образом возможно этим путем вычислить совокупность значений энергии стационарных состояний атома, располагающихся подобно эмпирическим спектральным термам в ряды, как это видно на нашем схематическом чертеже, относящемся к случаю натронного спектра. Состояния, сопоставляемые Зоммерфельдом в отдельные ряды, совпадают с теми, которые мы в нашем разборе случая атома водорода, возмущаемого центральным полем, отмечали одними и теми же значениями k ; состояния первой строки чертежа S соответствуют $k=1$, второй $Pk=2$ и т. д., как это указано на чертеже. Состояния с одним и тем же значением n соединены пунктирными кривыми, вертикальные асимптоты которых соответствуют стационарным состояниям атома водорода. То обстоятельство, что при постоянном n и возрастающем k значения энергии становятся все ближе к соответствующим значениям невозмущенного атома водорода, непосредственно явствует из теории. При больших значениях параметра орбиты, внешний электрон за все время обращения остается на большом расстоянии от внутренней системы, а потому число периодов вращения большой оси почти кеплеровской орбиты внешнего электрона уменьшается с возрастанием k ; одновременно уменьшается и влияние внутренней системы на ту энергию, которую необходимо сообщить атому для удаления внешнего электрона в бесконечность.

Эти прекрасные успехи теории служат стимулом к разысканию таких силовых законов для возмущающего центрального поля, которые соответствовали бы наблюдаемым спектрам элементов. Зоммерфельду удалось на самом деле на основании простых предположений об этих законах вычислить формулы для спектральных термов, меняющихся при заданном k в зависимости от n , как того требуют эмпирические фор-

мулы, открытые Ридбергом; при помощи предпосылок Зоммерфельда оказалось невозможным, однако, объяснить те изменения значений энергии при изменении k и n , которые наблюдаются в спектрах. Очевидно, конечно, что и нельзя было ожидать детального совпадения при столь упрощенном учете действия внутренних электронов на спектр. Более детальный анализ показывает, например, что при изучении влияния внутренних электронов на орбиту внешнего приходится принимать во внимание не только силы, обусловленные конфигурацией внутренней системы при отсутствии внешнего электрона, но приходится учитывать и влияние внешнего электрона на движение внутренних.

Прежде чем перейти к вопросам, связанным с попыткой объяснения сериальных спектров элементов с небольшим атомным номером, мы покажем, каким образом предположение Зоммерфельда о характере орбиты внешнего электрона убедительно подтверждается соображениями, основанными на принципе соответствия в отношении появления или отсутствия линий, возможных по комбинационному принципу. Для этого мы займемся задачей о разложении движения внешнего электрона на гармонические компоненты; задача решается просто, если предположить, что присутствие внутренних электронов вызывает только равномерное вращение орбиты внешнего электрона в ее плоскости. Наличие этого вращения, с числом оборотов σ , скажется в том, что вместо какой-либо гармонической, эллиптической компоненты с частотой $\tau\omega$, имеющейся в движении невозмущенного атома, появятся два круговых вращения с частотами $\tau\omega + \sigma$ и $\tau\omega - \sigma$. Разложение возмущенного движения на гармонические компоненты представится, следовательно, снова формулой типа (22), в которой однако, будут иметься только члены, для которых $\chi = \pm 1$. Далее частота колебаний излучения для больших значений n и k по-прежнему представится асимптотической формулой (23); согласно принципу соответствия, мы можем поэтому ожидать, что осуществимы только переходы между такими двумя стационарными состояниями, у которых k различается на единицу. Взгляд на наш чертеж показывает, что эти заключения в случае натрия согласуются с опытом: все имеющиеся спектральные серии соответствуют исключительно переходам между состояниями, нанесенными на двух соседних строках. Это со-

впадение тем более замечательно, что распределение значений энергии стационарных состояний по рядам произведено по теории Зоммерфельда совершенно независимо от возможности переходов между этими состояниями.

Кроме заключения о возможности только некоторых типов переходов, мы можем ожидать еще в данном случае, по принципу соответствия, круговой поляризации света, излучаемого возмущенным атомом. В противоположность эффекту Зеемана, поляризация в этом случае не может быть непосредственно наблюдаема вследствие неопределенности плоскостей орбит. Этот вывод относительно поляризации имеет, однако, принципиальный интерес в связи с теорией процесса излучения. С точки зрения общего соответствия между спектром атома и разложением его движения на гармонические компоненты, интересно сравнить свет, излучаемый при переходах между двумя стационарными состояниями, со светом, излучаемым гармонически колеблющимся электроном по законам классической электродинамики. Рассматривая, в частности, излучение электрона, вращающегося по кругу, мы найдем, что оно связано с определенным моментом вращения.

Энергия ΔE и момент импульса ΔP излучения за некоторый промежуток времени связаны соотношением:

$$\Delta E = 2\pi \omega \Delta P, \quad (26)$$

где ω — число оборотов электрона, совпадающее согласно классической электродинамике с частотой излучения ν . Предполагая, что вся излученная энергия равна $h\nu$, мы найдем для всего момента импульса излучения такое выражение:

$$\Delta P = \frac{h}{2\pi}. \quad (27)$$

Чрезвычайно интересно, что это выражение действительно равно изменению момента импульса, испытываемому атомом при переходах, связанных с изменением k на единицу. В самом деле, общее условие для определения стационарных состояний центральной системы в теории Зоммерфельда, совпадающее в частном случае приблизительно кеплеровского движения с формулой (25), равносильно тому, что момент им-

пульса системы является целым, кратным величины $\frac{h}{2\pi}$, в наших обозначениях:

$$P = k \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (28)$$

Мы видим таким образом, что это условие подтверждается простыми соображениями относительно сохранения момента импульса во время процесса излучения. Как уже говорилось, с точки зрения теории стационарных состояний условно-периодических систем, условие (28) является рациональным обобщением первоначального постулата Планка об особых состояниях гармонического осциллятора. В связи с этим интересно напомнить, что впервые на возможное значение момента импульса в применениях теории квантов к атому указал Никольсон (Nicholson) на основании того, что при круговом движении момент импульса просто пропорционален отношению кинетической энергии к частоте оборотов.

Как показал докладчик в указанной уже работе, появившейся в „Трудах Копенгагенской Академии“, подобные же соображения дают интересное подтверждение следствий принципа соответствия для случая атомной системы с радиальной или осевой симметрией. С другой стороны, независимо от нас Рубинович (Rubinowicz) указал на те следствия, которые могут быть извлечены из изменений момента импульса во время излучения в отношении возможности различных типов переходов и поляризации излучения; Рубинович получил таким образом многие из указанных выше результатов. Однако в отношении к системам с радиальной и осевой симметрией можно получить более детальные заключения только при одновременном пользовании принципом соответствия и началом сохранения момента импульса во время процесса излучения. Так, например, в случае атома водорода, возмущаемого центральной силой, на основании начала сохранения момента импульса можно сделать только тот вывод, что при всяком переходе k не может изменяться более, чем на единицу, между тем принцип соответствия определенно требует, чтобы при всяком возможном переходе k менялось на 1, и таким образом исключается, например, случай неизменности k . Кроме того, принцип соответствия дает не только средство для исключения опреде-

ленных переходов, как невозможных (в этом смысле принцип соответствия— „принцип отбора“), но и представляет возможность суждения об относительной вероятности различных типов переходов на основании изучения величин амплитуд гармонических колебаний, на которые может быть разложено движение. В нашем случае, например, то обстоятельство, что амплитуды круговых компонент с направлением вращения, совпадающим с вращением электрона вокруг ядра, больше амплитуд компонент с противоположным вращением, приводит к выводу, что линии, соответствующие переходам, при которых k уменьшается на 1, должны быть вообще ярче тех линий, которые излучаются при переходах с k , возрастающим на 1. Этот вывод имеет, однако, силу только для тех спектральных линий, которые излучаются при переходах из одного и того же стационарного состояния. Для оценки относительной интенсивности двух спектральных линий в других случаях необходимо, разумеется, принять во внимание относительное число атомов, находящихся при данных условиях возбуждения в начальных состояниях, соответствующих обоим переходам. Хотя интенсивность, естественно, не зависит от числа атомов, находящихся в конечном состоянии, тем не менее при оценке вероятности перехода между двумя стационарными состояниями нужно рассматривать характер движения как в начальной, так и в конечной орбите; вероятность перехода определяется значениями амплитуды соответствующей компоненты колебания в том и другом состоянии. В качестве примера мы на один момент вернемся к задаче, уже затронутой в связи с опытами Стретта относительно резонансного излучения паров натрия, именно к вопросу об относительной вероятности различных переходов атома из второго состояния второй строки нашего чертежа. Такие переходы возможны к первому состоянию первой строки, ко второму состоянию той же строки и, наконец, к первому состоянию третьей строки. Как мы уже говорили, вероятность второго из названных переходов по опытным данным—наибольшая. Теперь мы можем добавить, что принцип соответствия дает, повидимому, возможность теоретического толкования этого результата. Указанные три перехода должны соответствовать тем гармоническим компонентам движения, частоты которых будут в наших обозначениях $2\omega + \sigma$, $\omega + \sigma$ и σ . Легко видеть, что только для второго перехода соответствующую

щая компонента колебания имеется в начальном и конечном состоянии с амплитудой, отличной от нуля.

Как мы видели уже, соответствие между спектром элемента и движением атома объясняет наблюдаемые ограничения в применениях комбинационного принципа к предсказанию наличия тех или иных спектральных линий. На основании того же соответствия непосредственно объясняется факт, открытый в последние годы Штарком и его сотрудниками и заключающийся в появлении в спектрах многих элементов новых серий комбинационных линий значительной интенсивности, ранее не наблюдававшихся; эти линии появляются в том случае, когда светящиеся атомы подвергаются действию сильных электрических полей. Это явление вполне подобно наличию так называемых комбинационных тонов в акустике и происходит оттого, что возмущение движения внешним полем сказывается не только в воздействии на компоненты колебания, существовавшие и без поля, но и в появлении новых гармонических компонент, не имевшихся в невозмущенном движении; частоты колебаний этих новых компонент определяются выражением $\omega \pm k\omega$, где k отлично от ± 1 . По принципу соответствия мы в праве поэтому ожидать, что влияние электрического поля выразится не только влиянием на линии, существующие при обычных условиях, но и в том, что атомы получают возможность переходов нового типа, при которых k или совсем не изменяется, или меняется на целое число, большее единицы; в результате должны появиться „новые“ наблюдававшиеся комбинационные линии. Оценка амплитуд компонент колебания в начальных и конечных состояниях атома, соответствующих новым линиям, позволяет даже учесть ту степень легкости, с которой указанные линии могут возбуждаться электрическими полями.

Общий вопрос о влиянии электрического поля на спектры элементов с высоким атомным номером является задачей, существенно отличающейся от разобранных выше эффекта Штарка в водородных линиях. В данном случае мы имеем дело не с возмущением движения чисто периодической системы, а с возмущением периодической системы, и без того уже подвергнутой постороннему воздействию. Задача о такого рода возмущении сходна с задачей о влиянии слабых электрических полей на компоненты тонкой структуры водород-

ных линий. Действие электрического поля на сериальные спектры элементов может быть определено, как следует из вышесказанного, изучением возмущений движения внешнего электрона в присутствии поля. В продолжении моей упомянутой выше работы, которая должна вскоре появиться в „Трудах Копенгагенской Академии“, будет показано, что таким способом можно, повидимому, получить толкование интересных и содержательных наблюдений Штарка и других исследователей.

Из предыдущего ясно, каким образом можно получить общее представление о возникновении сериальных спектров типа натронного спектра. Затруднения, возникающие при попытке детального объяснения спектра любого элемента, возникают с полной силой уже в вопросе о спектре гелия, элемента, следующего за водородом и обладающего в нейтральном состоянии всего двумя электронами. Как известно, спектр гелия—простой, т.-е. состоит из простых линий, или двойных линий с очень небольшим расстоянием между компонентами. Обнаружено, однако, что линии распадаются на две группы, каждая из которых описывается формулой типа (14); эти группы обозначаются обыкновенно, как спектр орто-гелия и паргелия; последний спектр состоит из простых линий, первый—из указанных выше дублетов. Этот факт наличия у гелия, в противоположность щелочным металлам, двух полных сериальных спектров типа Ридберга, не имеющих никаких взаимных комбинаций, казался столь неожиданным, что одно время были склонны считать гелий смесью двух элементов. Такой выход из положения в настоящее время невозможен, так как в соответствующей области периодической системы элементов нет места для нового элемента или, выражаясь правильнее, нет места для элемента с новым спектром. Объяснение наличия двух спектров может быть, однако, сведено к тому, что в стационарных состояниях, соответствующих сериальным спектрам, мы имеем дело в данном случае с системой, обладающей всего одним внутренним электроном; вследствие этого, движение внутренней системы, при отсутствии внешнего электрона, будет чисто периодическим и легко может поэтому возмущаться внешними силами.

Для объяснения этого пункта мы на короткое время должны ближе остановиться на вопросе о стационарных состояниях, имеющих значение для возникновения сериальных спектров. Как уже говорилось, мы должны предполагать, что в этих состояниях один электрон движется по некоторой орбите вдали от ядра и других электронов. Можно думать, что в общем случае возможно несколько различных групп таких состояний, из которых каждая соответствует различному стационарному состоянию внутренней системы, рассматриваемой изолированно. Ближайший анализ показывает, что при обычных условиях возбуждения наибольшей вероятностью обладает та группа, у которой движение внутреннего электрона соответствует „нормальному“ состоянию внутренней системы, обладающему наименьшей энергией. Далее, энергия, необходимая для перевода внутренней системы из ее нормального состояния в другое стационарное состояние, в общем случае очень велика в сравнении с той энергией, которая необходима для перевода внешнего электрона из нормального состояния нейтрального атома в стационарную орбиту больших размеров. Далее, внутренняя система только в нормальном состоянии обладает в общем случае длительным существованием и потому может выдерживать, не разрушаясь, переходы внешнего электрона и связанное с этим процессом излучение. Конфигурация атомной системы в ее стационарных состояниях, в частности в нормальном состоянии, в общем случае вполне определена, поэтому мы можем предполагать, что внутренняя система испытывает только небольшие изменения с течением времени, вызываемые присутствием внешнего электрона. Мы можем поэтому предполагать, что влияние внутренней системы на движение внешнего электрона, в общем, того же характера, как и возмущения движения электрона в атоме водорода, вызываемые постоянным внешним полем; вследствие этого, нужно ожидать появления спектра, соответствующего совокупности спектральных членов, образующих в общем случае связанную группу, хотя даже в отсутствии внешних сил не всякая комбинация двух членов этой совокупности определяет появление спектральной линии. В вопросе о спектре гелия дело обстоит иначе, так как внутренняя система, как мы уже говорили, содержит всего один электрон, движение которого при отсутствии внешнего электрона чисто периодическое, если только

пренебречь теми небольшими изменениями кеплеровского движения, которые вызываются изменением массы электрона в зависимости от скорости. Форма орбиты в стационарных состояниях внутренней системы поэтому сама по себе неопределенна, или, точнее выражаясь, устойчивость орбиты столь мала (даже при учете изменчивости массы), что уже малые внешние силы в состоянии изменить эксцентриситет орбиты в течение времени на конечную величину. Таким образом в случае атома гелия открывается возможность существования нескольких групп стационарных состояний, для которых энергия внутренней системы приблизительно одна и та же, хотя форма и положение орбиты внутреннего электрона существенно различны; тем самым исключена возможность переходов между состояниями внутри различных групп даже в присутствии внешних сил в согласии с наблюдениями над спектром гелия.

Эти соображения приводят непосредственно к вопросу о типе возмущений орбиты внутреннего электрона атома гелия, возникающих благодаря присутствию внешнего электрона. Ланде (Landé) в последнее время, основываясь на этом, рассмотрел вопрос о спектре гелия. Хотя результаты этой работы во многих отношениях очень интересны (в особенности в смысле установления сильного обратного воздействия внутренней системы на движение внешнего электрона в силу тех возмущений, которые вызываются его присутствием), тем не менее эти результаты не могут дать удовлетворительного объяснения спектра гелия. Независимо от тех серьезных возражений, которые могут быть сделаны относительно вычислений возмущений орбиты, соображения Ланде затрудняют понимание возникновения двух отдельных спектров, не имеющих взаимных комбинаций с точки зрения принципа соответствия. Для выяснения положения вещей необходимо, по-видимому, тщательное исследование взаимных возмущений внешней и внутренней орбиты атома гелия. Эти возмущения чрезвычайно усложняют характер движения обоих электронов атома гелия, и стационарные состояния не могут быть определены методами, разработанными для условно-периодических систем. Исследованием этого вопроса докладчик занимался совместно с Др. Крамерсом в последние годы. В докладе об атомной проблеме на съезде голландских естествоиспытателей и врачей в Лейдене, в апреле 1919 г., я кратко сообщил

о результатах наших вычислений, а также об исследовании определенных особых классов движений, на которое мы натолкнулись в нашей работе и которые могут иметь значение для объяснения спектра гелия. Внешние обстоятельства не позволили нам до сих пор опубликовать наши вычисления; мы надеемся сообщить о них в ближайшем будущем в связи с задачей о спектре гелия¹⁾.

Задача о спектрах элементов с более высоким атомным номером является постольку более простой, поскольку внутренняя система в ее нормальном состоянии в этом случае более определена, чем в атоме гелия. С другой стороны, конечно, возрастают затруднения в механической задаче с увеличением числа частиц в атоме. Примером для этого может служить спектр лития, атом которого в нейтральном состоянии содержит три электрона. Отклонения спектральных членов лития от соответствующих членов спектра водорода очень малы для переменного члена главной серии ($k=2$) и диффузной побочной серии ($k=3$) и очень значительны для переменного члена резкой побочной серии ($k=1$). Этот результат весьма отличен от того, который можно было бы ожидать, если бы действие внутренних электронов можно было заменить центральной силой, находящейся в простой зависимости от расстояния. Причина должна быть приписана тому, что в орбитах стационарных состояний резкой побочной серии параметр, определенный в первом приближении формулой (25), только немного превосходит линейные размеры орбит внутренних электронов. При вычислении числа оборотов большой оси орбиты внешнего электрона в стационарных состояниях,—числа, определяющего по принципу соответствия отклонения спектральных членов от соответствующих членов водорода,—необходимо учитывать в деталях взаимодействия трех электронов на их движения; такой учет в особенности существенен для тех промежутков времени обращения внешнего электрона, когда последний находится вблизи от двух остальных электронов. Даже в том случае, если бы нормальное состояние внутренней системы, при отсутствии внешнего электрона, было вполне известно (это состояние должно быть подобным нормальному состоянию атома гелия), точное решение возникающей при

¹⁾ Ср. добавление IV. *Прим. пер.*

этом механической задачи представляло бы необычайные трудности.

При переходе к спектрам элементов с еще более высоким атомным номером — механическая задача, решение которой необходимо для описания движения в стационарных состояниях, становится все труднее, что явствует уже из необычайной сложности многих наблюдаемых спектров. Даже в спектрах простейшего строения, даваемых щелочными металлами, сериальные линии не являются простыми, но состоят из дублетов, расстояние между компонентами которых сильно возрастает с атомным номером. Это обстоятельство указывает на то, что движение внешнего электрона не является простым центральным движением, но носит более запутанный характер; мы должны, следовательно, считаться с более сложной совокупностью стационарных состояний. Тот факт, что в атоме натрия мы имеем дело с парами стационарных состояний, в которых большая ось и параметр внешнего электрона приближенно определяется формулами (17) и (25), указывается не только одинаковой ролью обоих состояний в спектре (как мы это видели при разборе опытов над резонансным излучением паров натрия), но подтверждается весьма поучительным образом при изучении своеобразного действия магнитного поля на дублеты. Это действие заключается в том, что при небольших силах поля каждая компонента дает так называемый аномальный эффект Зеемана, состоящий в расщеплении в отличие от триплета Лорентца на большее число резких компонент; при возрастающей силе поля, как наблюдали впервые Пашен (Paschen) и Бак (Back), обе компоненты дублета сливаются постепенно в одну простую сериальную линию с нормальным эффектом Зеемана.

Это влияние магнитного поля на дублеты щелочных спектров интересно не только в связи с предыдущим, как показатель тесной связи компонент дублета и реальности простого объяснения общей структуры спектров щелочных металлов, но представляет и другое значение: это влияние показывает вполне определенно (если, конечно, можно положиться на принцип соответствия), что действие внешнего магнитного поля на движение электронов щелочных атомов, в отличие от эффекта Зеемана в водородных линиях, не может быть сведено к простому наложению равномерного вращения с числом оборо-

тов, определяемых формулой (24), на возможное стационарное движение, существующее вне поля. Такое наложение по принципу соответствия всегда бы приводило к нормальному эффекту Зеемана для каждой компоненты дублета. В связи с этим нужно прежде всего указать, что разница между простым действием магнитного поля на компоненты тонкой структуры линий водорода, предсказываемым теорией и наблюдаемым действием на щелочные дублеты, не является противоречием. Компоненты тонкой структуры не соответствуют компонентам дублета; каждая компонента тонкой структуры соответствует, по теории, всей совокупности компонент дублета, триплета и т. д., занимающих место одной спектральной линии в схеме Ридберга; наличие эффекта Пашена и Бака в сильных полях является поэтому существенной опорой для теоретического предсказания о характере действия магнитных полей на компоненты тонкой структуры водородных линий. Что касается „аномального“ действия малых полей на компоненты дублета, то, повидимому, нет необходимости искать его причину в неприменимости обычных законов электродинамики к движению внешнего электрона в стационарных состояниях; скорее мы имеем дело с действием магнитного поля на ту тонкую связь между движениями внутренних и внешних электронов, которая, повидимому, определяет появление дублетов.

Легко видеть, что такое представление не совсем чуждо так называемой „теории связи“ (*Kopplungstheorie*), при помощи которой Фохт (*Voigt*) мог, хотя и чисто формально, учесть подробности аномального эффекта Зеемана. Можно даже надеяться построить теорию этого эффекта на почве теории квантов, формально сходную с теорией Фохта, несмотря на фундаментальную разницу в воззрениях той и другой теории на структуру атома и процесс излучения; подобной аналогией обладают развитая выше теория нормального эффекта Зеемана и первоначальная теория Лоренца, базирующаяся на классической электродинамике. К сожалению, время не позволяет мне подробнее изложить эти интересные вопросы, и я позволяю себе только указать на упомянутое уже продолжение моей статьи в „Трудах Копенгагенской Академии“, в которой обсуждаются как вопросы о возникновении сериальных спектров и влиянии на них электрического и магнитного

поля, так и некоторые проблемы, связанные со строением атомов в связи с изучением спектров.

В предыдущем изложении я намеренно не останавливался ближе на вопросе о строении атомов и молекул, хотя этот вопрос естественно самым тесным образом связан с теорией возникновения спектров, подобной разобранный выше. Потребность использовать результаты, полученные на основании изучения спектров, для этой цели возникает уже в связи с простой теорией водородного спектра, так как оказывается, что величина для большой оси электронной орбиты водородного атома в нормальном состоянии ($n=1$) того же порядка, как и значения, получаемые для размеров атомов с помощью кинетической теории газов. В своей первой статье на эту тему докладчик уже пытался набросать основы теории строения атомов элементов и молекул химических соединений. Эта теория была основана на простом обобщении результатов для стационарных состояний атома водорода, полученных на основании спектра; следствия ее во многих отношениях подтверждались опытом, в особенности относительно общего типа изменения свойств элементов по мере возрастания атомного номера, лучшим примером чего может служить закономерность в рентгеновских спектрах, открытая Мозелеем (Moseley). Я пользуюсь, однако, случаем заметить, что многие частные предположения этой теории должны быть в деталях изменены; к этому вынуждает современное развитие теории квантов как в отношении разработки методов определения стационарных состояний, так и в смысле задачи о вероятности различных переходов между состояниями; к тому же приводят споры о границах применимости механики и недостаточное согласие теории с опытом, как на это основательно указывалось с различных сторон. Так, например, более невозможно оправдать предположение, введенное для предварительной ориентировки, о том, что в нормальных состояниях электроны движутся в геометрически особенно простых орбитах, подобно „электронным кольцам“. Соображения об устойчивости атомов и молекул в отношении внешних воздействий, а также возможность образования атома последовательным присоединением отдельных электронов приводят нас, во-первых, к тому, что рассматри-

ваемые конфигурации электронов находятся не только в механическом равновесии, но и должны обладать известной устойчивостью в смысле требований обычной механики и, во-вторых, к тому, что указанные конфигурации должны быть такими, чтобы были возможны переходы к ним из других стационарных состояний атома. Такие простые конфигурации, как электронные кольца, не удовлетворяют этим требованиям, и мы вынуждены искать более сложных форм движения. Однако нет возможности входить в детальное обсуждение этих еще открытых вопросов, и я должен ограничиться указанием снова на мою статью, которая скоро должна выйти в свет. В заключение мне хочется еще раз отметить, что в настоящем докладе я стремился только изложить исходные точки зрения, лежащие в основе теории спектров. В особенности мне хотелось показать, что, несмотря на коренное различие этих точек зрения и обычных представлений о процессе излучения, все же возможно, на основании общего соответствия между спектрами и движением в атоме, воспользоваться такими представлениями, как путеводной нитью при исследовании спектров.

СТАТЬЯ ТРЕТЬЯ. 1)

СТРОЕНИЕ АТОМОВ В СВЯЗИ С ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ЭЛЕМЕНТОВ.

Представления о строении атомов, которые я предполагаю развить сегодня вечером, я наметил в главных чертах уже в докладе, читанном мною приблизительно год тому назад здесь в Физическом Обществе. За это время, однако, представления приняли более отчетливую форму, и в двух письмах, опубликованных недавно в журнале „Nature“, я сообщил о дальнейшем развитии теории. Результаты, которые я изложу, не являются еще законченными. Я надеюсь, однако, выяснить вам, каким образом вышеуказанные представления о строении атома позволяют осветить связь между различными свойствами элементов. Это освещение дает возможность освободиться от некоторых затруднений, препятствовавших до сих пор простой и связанной интерпретации свойств элементов. Я наперед прошу о снисхождении, если в первой части доклада буду говорить о различных вещах, хорошо известных многим из вас; для того, чтобы ввести вас в круг мыслей разбираемого вопроса, я должен вкратце просмотреть наиболее существенные результаты работы по изучению атома за последние годы.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

За основу последующего изложения я беру так называемую „ядерную“ модель атома. В этой модели атом представляется состоящим из ядра, окруженного некоторым числом электронов,

1) Перевод датского доклада, прочитанного 8 октября 1921 г. в Физическом Обществе (Fysisk Forening) в Копенгагене.

при чем расстояния между ядром и электронами и между последними очень велики в сравнении с размерами самих электронов. В ядре сосредоточена почти вся масса атома, оно несет на себе положительный электрический заряд такой величины, что число электронов нейтрального атома равняется номеру соответствующего элемента в периодической системе, так называемому атомному номеру. Эта картина атома, полученная, как известно, главным образом, на основании исследований Резерфорда над радиоактивными веществами, весьма проста. Но за этой простотой сразу же открывается затруднение для объяснения свойств элементов. Рассматривая вопрос с точки зрения обычных механических и электродинамических представлений, мы не видим в указанной модели основы для объяснения определенных свойств элементов и прежде всего не можем понять их устойчивости. С одной стороны, нельзя указать устойчивых положений равновесия частиц в атоме, с другой — всякое возникшее движение вызовет необходимо электромагнитное излучение, которое не может прекратиться до тех пор, пока не излучится вся энергия и электроны не упадут на ядро.

Выход из этих затруднений найден в представлениях заимствованных из так называемой теории квантов. Основы этой теории заложены Планком в его знаменитых работах о законе теплового излучения. Эта теория решительно разрывает с прежними воззрениями: в ней впервые при формулировке общих законов природы вводится предположение о наличии прерывностей.

В той форме, в которой теория квантов применяется в вопросе о строении атомов, она основывается на двух постулатах, затрагивающих как раз оба упомянутые затруднения. Согласно первому постулату существуют особые состояния атома, в которых последний не излучает энергии, хотя частицы совершают ускоренные движения одна относительно другой. Далее предполагается, что эти так называемые стационарные состояния обладают своеобразной устойчивостью особого рода. Атому нельзя сообщить энергию или отнять ее от него иначе, как процессом, переводящим атом из одного стационарного состояния в другое. По второму постулату всякое излучение атома, связанное с переходом между двумя стационарными состояниями, состоит всегда из чисто гармонических

волн. Частота колебаний этих волн не зависит непосредственно от движения атома и определяется, так называемым условием частоты. Согласно этому условию произведение частоты колебаний на универсальную постоянную, введенную Планком, равняется всей излученной при данном процессе энергии. Для процесса перехода между двумя стационарными состояниями, с соответственными значениями энергии E' и E'' , находим следовательно:

$$h\nu = E' - E'', \quad (1)$$

где h —постоянная Планка, ν —частота колебаний излучения. Время не позволяет дать здесь систематическое изложение теории квантов, дальнейшее развитие которой шло нога в ногу с ее применениями к строению атома; я перейду сейчас к тем применениям теории, которые имели непосредственное значение для вопросов, разбираемых ниже.

Мы начнем с рассмотрения простейшего атома, состоящего из ядра и одного электрона. Если заряд ядра соответствует заряду одного электрона, т.-е. система нейтральна, перед нами атом водорода. Применение теории квантов к строению атома и началось именно с объяснения известного простого водородного спектра. Этот спектр состоит из ряда линий, частоты колебаний которых выражаются следующей, необычайно простой формулой, так называемой формулой Бальмера:

$$\nu = K \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right), \quad (2)$$

где n' , n'' два целые числа. Представим себе теперь на основании теории квантов, что в атоме имеется ряд стационарных состояний, характеризуемых целыми положительными числами мы видим, что частоты колебаний, определяемые формулой (2) получаются из условия частоты (1), если только предположить, что всякая водородная линия соответствует излучению между стационарными состояниями, характеризуемыми числами n' и n'' ; энергия в n -ом стационарном состоянии определяется при этом (если откинуть произвольную постоянную) так:

$$E_n = - \frac{Kh}{n^2} \quad (3)$$

Применение отрицательного знака связано с тем, что энергию атома проще всего определить через работу, необходимую для удаления электрона от ядра в бесконечность; мы предположим, что численная величина выражения в правой части равенства (3) как раз равняется этой работе.

Желая детально определить стационарное состояние, мы находим, что если пренебречь движением ядра, то электрон будет с большой точностью описывать эллипс, при чем ядро находится в фокусе. Большая ось эллипса просто связана с энергией атома; для ряда значений большой оси электронной орбиты $2a_n$, мы находим выражение, соответствующее энергии различных стационарных состояний (3):

$$2a_n = \frac{n^2 e^2}{K h}, \quad (4)$$

при чем e — численная величина заряда электрона и ядра.

В итоге мы можем сказать, что водородный спектр дает картину образования водородного атома; стационарные состояния могут рассматриваться, как различные стадии процесса, в котором электрон, излучая энергию, постепенно захватывается в орбиты все меньших размеров, соответственно уменьшению n . Мы видим, что в этой картине есть некоторые черты, общие с процессом захвата электрона ядром в обычной электродинамике. С другой стороны, наша картина отличается тем, что дает возможность учесть наблюдаемые свойства водорода. В частности мы видим, что процесс захвата ведет к совершенно определенному конечному состоянию атома для $n=1$. Это состояние, соответствующее наименьшей энергии атома, обозначается ниже, как нормальное состояние атома. Уже сейчас можно отметить, что значения для энергии и размеров большой оси электронной орбиты, получаемые при подстановке для n единицы в формулы (3) и (4), — того же порядка величины, как значения крепости связи электрона и размеры атома, выводимые из исследований электрических и механических свойств газов. Не может быть, однако, и речи о точной проверке формул (3) и (4) путем такого сравнения; во всех исследованиях приходится иметь дело не с атомами водорода, но с молекулами, в которых атомы связаны тесно попарно.

Формальные основания теории квантов не ограничиваются, однако, условием частоты: имеются также некоторые условия, позволяющие определить стационарные состояния атомной системы; подобно условию частот, они являются рациональным обобщением гипотез Планка о взаимодействии простейших электродинамических систем и окружающего их электромагнитного поля излучения. Я не стану подробно останавливаться на этих условиях, укажу только, что они позволяют характеризовать стационарные состояния несколькими целыми числами, так называемыми „квантовыми числами“. Для такого простого периодического движения, которое мы предположили в атоме водорода, стационарные состояния определяются только одним квантовым числом. Оно определяет энергию атома и отсюда большую ось электронной орбиты, оставляя неопределенным эксцентриситет орбиты. Вычисление показывает, что энергия в различных состояниях, если пренебречь небольшим движением ядра, выразится так:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{N^2 h^2}, \quad (5)$$

где e , m , заряд и масса электрона; заряд ядра, для дальнейших применений, мы обозначаем N . e . Целое число n — квантовое число, характеризующее различные состояния.

Для атома водорода $N=1$, и сравнение с уравнением (3) приводит к следующему теоретическому значению постоянной K в формуле (2):

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}. \quad (6)$$

В пределах точности измерения величин, входящих в эту формулу, вычисленное значение совпало с эмпирическим значением постоянной водородного спектра. Подставим в формулу (5) $N=2$, что соответствует атому с ядром, имеющим два заряда, вокруг которого вращается один электрон; энергия E_n получит при этом значение вчетверо большее, чем в водородном спектре, и выражение для спектра, излучаемого при образовании этого атома, будет таково

$$\nu = + K \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right). \quad (7)$$

Эта формула соответствует определенным линиям, известным уже давно; эти линии приписывались ранее водороду в силу большого сходства формул (2) и (7). По нашей теории, однако, излучение такого спектра должно сопровождать первую стадию образования атома гелия, т.-е. захват первого электрона двукратно заряженным ядром этого атома. Позднейшие опыты подтвердили такое толкование; в частности удалось получить такой спектр в чистом гелие. Я задержался на этом пункте, чтобы показать, что столь тесная связь между свойствами двух различных элементов и служит как раз выражением простоты строения, характеризующей нашу модель. Вскоре после выяснения данного вопроса получился новый, крайне интересный факт сходства между свойствами элементов. Я говорю о фундаментальных работах Мозелея (Moseley) о рентгеновских спектрах элементов. Мозелей, как известно, нашел, что эти спектры изменяются крайне просто при переходе в периодической системе от одного элемента к следующему. Соответственно различным характерным областям поглощения элемента для рентгеновских лучей, найденным еще Баркла (Barkla), линии рентгеновских спектров могут быть разделены на группы, с различной способностью проникания. В линиях так называемой *K*-группы, обладающей наибольшей способностью проникания и излучаемой элементами при бомбардировке их катодными лучами, Мозелей нашел следующее: частота колебаний самой сильной линии группы для всех исследованных элементов выражается следующей формулой, которая при небольшом упрощении может быть написана так:

$$\nu = N^2 K \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad (8)$$

где *K*—та же самая постоянная, как и в спектре водорода, *N*—номер соответствующего элемента в периодической системе. Большое значение этого открытия заключалось прежде всего в том, что оно привело к всеобщему признанию той гипотезы, что так называемый атомный номер равен числу электронов в атоме данного элемента; эта гипотеза и ранее принималась в основу работ по строению атома и впервые высказана ван ден Брэком (van den Broek). Значение резуль-

тата Мозелея в этом отношении было ясно с самого начала, с другой стороны, значительно труднее было понять глубокую аналогию между рентгеновскими спектрами и спектром водорода. Это сходство обнаруживается не только для линий группы *K*, но и для менее проникающих рентгеновских лучей. Мозелей нашел, например, что для всех исследованных веществ частоты колебаний самой сильной линии так называемой группы *L* выражаются такой формулой (с таким же упрощением, как и в формуле (8):

$$\nu = N^2 K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (9)$$

В обоих случаях мы имеем выражения для частот колебания линий, излучаемых при захвате электрона ядром с зарядом Ne . Это сходство строения рентгеновских спектров и водородного спектра было еще чрезвычайно интересно углублено Зоммерфельдом в его замечательной теории тонкой структуры водородных линий. Мы говорили выше о том, что стационарные состояния водородного атома определяются всего одним квантовым числом, предполагая при этом, что орбита электрона в атоме чисто периодическая. Это верно только приближенно. Если учесть зависимость массы электрона от скорости, то электрон уже не будет описывать простой эллипс, а начнет совершать центральное движение, слагающееся из чисто периодического движения по орбите, очень мало отличающейся от эллипса, и медленного равномерного вращения. Стационарные состояния такого центрального движения определяются двумя квантовыми числами. Одно из них в рассматриваемом случае можно выбрать так, что оно будет с большим приближением определять энергию атома; энергия при этом определяется совершенно так же, как и в том случае, когда мы предполагали, что орбита электрона в атоме водорода, — строго эллиптическая, определяемая одним квантовым числом. Квантовое число, определяющее приближенно энергию, мы будем называть ниже „главным квантовым числом“ и обозначать через n . Кроме этого условия, определяющего с большим приближением большую ось вращающейся почти эллиптической орбиты, на стационарные состояния центрального движения накладывается еще второе условие: момент количества движения вокруг центра, так называемый момент импульса,

должен быть целым, кратным постоянной Планка, деленной на 2π . Целое число, фигурирующее в виде множителя в этой величине, можно рассматривать, как второе квантовое число: мы будем обозначать его через k . Это новое условие ближе определяет в данном случае эксцентриситет вращающейся, почти эллиптической орбиты. В связи с этим замечу, что возможное значение момента импульса в теории квантов было указано Никольсоном (Nicholson) еще до применения этой теории к водородному спектру; а способ определения стационарных состояний атома водорода, примененный Зоммерфельдом, был почти одновременно предложен В. Вильсоном (W. Wilson), хотя последнему и не удалось использовать полученный результат.

Форма вращающейся, почти эллиптической орбиты электрона в атоме водорода проще всего определяется так называемым „параметром“, т. е. хордой, проходящей через фокус и перпендикулярной большой оси. Длина параметра с большим приближением выражается формулой, очень похожей на соотношение для большой оси с той разницей, что вместо n фигурирует k . Пользуясь теми же обозначениями, как и раньше, мы находим:

$$2a = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 N e^2 m}; \quad 2p = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 N e^2 m} \quad (10)$$

Для каждого стационарного состояния, которое мы ранее характеризовали данным значением n , мы получим теперь целый ряд состояний, соответствующий различным величинам k от 1 до n . Принимая во внимание зависимость массы электрона от скорости, Зоммерфельд получил для энергии стационарных состояний вместо простой формулы (5) сложное выражение, зависящее как от n , так и от k ; пренебрегая членами высших порядков, это выражение можно написать так:

$$E_{n_1 k} = - \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{n^2 h^2} \left[1 + \frac{4\pi^2 N^2 e^4}{h^2 c^2} \left(-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{nk} \right) \right] \quad (11)$$

Вместо одного значения энергии некоторого стационарного состояния атома водорода, определяемого формулой (5), мы получаем теперь n значений, весьма мало отличающихся одно от другого, так как второй член в скобках формулы (11) очень мал. Применяя общее условие частоты (1), мы получаем, сле-

довательно, для каждой линии водорода, определяемой формулой (2), несколько компонент, частоты колебаний которых очень мало отличаются. Зоммерфельд мог показать, что вычисления оказались в согласии с измерениями компонент так называемой тонкой структуры водородных линий, наблюдающейся при исследовании водородного спектра спектрографами очень большой разрешающей способности. Согласие было найдено¹⁾ не только для тонкой структуры водорода, измерения в которой весьма затруднительны вследствие ничтожной разницы в положении различных компонент; можно было учесть также тонкую структуру линий гелия, определяемых формулой (7); тонкая структура в этом случае была тщательно исследована Пашеном (Paschen). В связи с этой теорией Зоммерфельд обратил внимание на то, что формула (11) может быть применена и к рентгеновским спектрам. Он показал, что в группах *K* и *L* имеются пары линий, разница частот которых может быть вычислена с помощью условия частоты и формулы (11); энергия стационарных состояний соответствует при этом захвату электрона ядром с зарядом *Ne*.

Несмотря на большое формальное сходство рентгеновских спектров и спектра водорода, проявляющееся в указанных выше фактах, приходится предполагать глубокое различие в процессах, приводящих к образованию этих типов спектров. Излучение спектра водорода, так же, как и обычных оптических спектров других веществ, мы связываем с процессом захвата электрона в атоме. С другой стороны, наблюдения возбуждения и поглощения рентгеновских спектров ясно показывают, что эти спектры сопровождают процесс, который можно интерпретировать, как реорганизацию атома под влиянием возмущения, вызванного внешними силами внутри атома. Появление рентгеновских спектров определяется не только непосредственным взаимодействием отдельного электрона и ядра, но обусловлено, кроме того, самым тесным образом типом связи электронов в готовом, сформированном атоме. В этом вопросе, естественно нас интересующем, путеводной нитью послужит то своеобразное изменение свойств элементов с атомным номером, которое нашло свое выражение в так называемой периодической системе элементов. Нам

¹⁾ Добавление III. *Прим. перев.*

придется пользоваться этой системой в дальнейшем, и мы приводим ее в таблице.

Число, стоящее перед названием элемента, — его атомный номер. Элементы распадаются на различные периоды, внутри которых их химические свойства изменяются известным, характерным образом.

Для истолкования этой своеобразной закономерности естественно предположить отчетливое разделение электронов в атоме на группы; с этой точки зрения разделение элементов на группы в периодической системе следует приписать постепенному образованию электронных групп в атоме по мере увеличения атомного омера.

| I период | IV период | 43. — |
|---------------|---------------|----------------|
| 1. Водород. | 19. Кальц. | 44. Рутений. |
| 2. Гелий. | 20. Кальций. | 45. Родий. |
| | 21. Скандий. | 46. Палладий. |
| | 22. Титан. | 47. Серебро. |
| | 23. Ванадий. | 48. Кадмий. |
| | 24. Хром. | 49. Индий. |
| | 25. Марганец. | 50. Олово. |
| | 26. Железо. | 51. Сурьма. |
| | 27. Кобальт. | 52. Теллур. |
| | 28. Никкель. | 53. Иод. |
| | 29. Медь. | 54. Ксенон. |
| | 30. Цинк. | |
| | 31. Галлий. | VI период |
| | 32. Германий. | 55. Цезий. |
| | 33. Мышьяк. | 56. Барий. |
| | 34. Селен. | 57. Лантан. |
| | 35. Бром. | 58. Церий. |
| | 36. Криптон. | 59. Празеодим. |
| | | 60. Неодим. |
| | | 61. — |
| | | 62. Самарий. |
| | | 63. Европий. |
| | | 64. Гадолиний. |
| | | 65. Тербий. |
| | | 66. Диспрозий. |
| | | 67. Голмий. |
| | | 68. Эрбий. |
| | | 69. Тулий. |
| | | |
| | V период | |
| | 37. Рубидий. | |
| | 38. Стронций. | |
| | 39. Иттрий. | |
| | 40. Циркон. | |
| | 41. Ниобий. | |
| | 42. Молибден. | |
| | | |
| III период | | |
| 11. Натрий. | | |
| 12. Магний. | | |
| 13. Алюминий. | | |
| 14. Кремний. | | |
| 15. Фосфор. | | |
| 16. Сера. | | |
| 17. Хлор. | | |
| 18. Аргон. | | |

| | | | |
|---------------|--------------|-------------|------------------|
| 70. Иттербий. | 79. Золото. | VII период. | |
| 71. Лютеций. | 80. Ртуть. | | |
| 72. — *) | 81. Таллий. | | |
| 73. Тантал. | 82. Свинец. | | 87. — |
| 74. Вольфрам. | 83. Висмут. | | 88. Радий. |
| 75. — | 84. Полоний. | | 89. Актиний. |
| 76. Осмий. | 85. — | | 90. Торий. |
| 77. Придий. | 86. Нион | | 91. Протактиний. |
| 78. Платина. | | | 92. Уран. |

Со времени знаменитой попытки Дж. Дж. Томсона (J. J. Thomson) истолковать периодическую систему на основании исследования устойчивости различных электронных конфигураций, идея о разделении электронов в атоме на группы сделалась исходным пунктом и более новых воззрений. Предположение Томсона о распределении положительного заряда в атоме оказалось несовместимым с опытными результатами, полученными на основании изучения радиоактивных веществ. Тем не менее эта работа содержит много оригинальных мыслей и оказала большое влияние на дальнейшее развитие атомной теории.

Пользуясь выводом о связывании электрона атомным ядром, выводом, полученным из теории водородного спектра, докладчик пытался уже в той же статье, где развивается эта теория, набросать в общих чертах картину строения атома. При этом предполагалось, что каждый электрон в нормальном состоянии атома движется так же, как и в последней стадии процесса связывания электрона ядром. Далее, так же, как и в теории Томсона, предполагалось, что электроны движутся по кругам, распределяясь в отдельные группы, при чем взаимное расположение электронов соответствует угловым точкам плоского правильного многоугольника. Подобное расположение часто называют распределением электронов в „кольца“. Оказалось, что на основании этих гипотез можно высчитать порядок величины размеров атома и прочности связи электронов в атоме; последняя определяется на опыте изучением возбуждения различных типов спектров. Таким способом, однако, не удалось дать детального объяснения свойств элементов. Эта задача осталась неразрешенной и после того, как пришли к убеждению о необходимости модифицировать изложенную

*) Ср. Добавление V. *Примеч. переводчи.*

простую модель атома на основании работ Мозелея и Зоммерфельда. В частности Фегард (Vegard) указал, что внутри сформировавшегося атома должны существовать не только орбиты, соответствующие нормальному состоянию атома водорода, но также орбиты и с высшими квантными числами ($n > 1$), соответственно ранним стадиям образования атома. Затруднение, возникающее при попытках создать удовлетворительную картину атома такого рода, тесно связано с необходимостью понять ясно выраженную „устойчивость“ атома, проявляющуюся в свойствах элементов. Разбирая вопрос об образовании атома водорода, мы уже видели, что постулаты теории квантов учитывают эту устойчивость. Однако результаты, полученные указанным выше способом, для атома с одним электроном еще не дают возможности осветить непосредственно такой вопрос, как распределение электронов по группам в атоме со многими электронами. Представим себе, как и выше, что электроны в группах расположены в каждый данный момент один относительно другого, как углы правильного многоугольника.

В таком случае постулаты теории квантов еще не достаточны для различения степени устойчивости электронных конфигураций с различным числом электронов в группе, безразлично как для круговых, так и для эллиптических орбит.

Своеобразные условия устойчивости атомной структуры, вытекающие из свойств элементов, ясно сказываются как при рассмотрении рентгеновских спектров, так и химических свойств; то и другое, как мы уже говорили, тесно связано с распределением электронов в атоме на группы. Это выясняется весьма интересно в двух многозначительных работах Косселя (Kossel). В первой из этих работ Коссель показывает, как можно объяснить возникновение рентгеновских спектров, учитывая групповое строение атома. Он предполагает, что всякая линия рентгеновского спектра излучается при процессе такого рода: электрон, удаляющийся из атома под действием внешней причины, замещается электроном из другой группы; предполагается, что эта перемена места может произойти столькими способами, сколько групп в атоме со слабо связанными электронами. Такая интерпретация возникновения рентгеновских лучей дает простое объяснение своеобразного поглощения этих лучей; она позволяет предска-

зять некоторые простые отношения между частотами колебаний различных рентгеновских линий. Поэтому оказалось удобным воспользоваться ею для распутывания на первый взгляд необычайно сложных отношений, обнаруженных дальнейшим экспериментальным изучением рентгеновских спектров, главным образом, в работах Зигбана (Siegbahn). Несмотря на большую работу, затраченную рядом физиков в связи с фундаментальными исследованиями Зоммерфельда в этой области, до сих пор весьма затруднительно полностью использовать представления Косселя о возникновении рентгеновских спектров. Как мы увидим, однако, в конце доклада, новая точка зрения, которую мы кладем в основу вопроса об условиях устойчивости в атоме, позволяет связать без натяжек различные результаты.

Во второй работе Коссель разбирает возможности объяснения периодической системы на основе теории ядерного атома. Он не входит в рассмотрение глубоких причин разделения электронов на группы и не останавливается ближе на различии устойчивости различных электронных конфигураций. Опираясь на мысли, игравшие определенную роль уже в теории Томсона, о которой мы говорили выше, Коссель указывает, что периодическая система связана с периодическим появлением особенно устойчивых электронных конфигураций. Эти конфигурации проявляются в нейтральных атомах семейства благородных газов, замыкающих, как видно из таблицы, периоды системы. Неспособность этих элементов входить в химические соединения объясняется их устойчивостью; она же объясняет характерные химические свойства элементов в семействах периодической системы, предшествующих или следующих за благородными газами. Обращаясь, например, к аргону—элементу с атомным номером 18,—мы должны предполагать, что 18 электронов в этом атоме образуют особенно правильную конфигурацию с ясно выраженной устойчивостью. Резкий электро-отрицательный характер хлора, предшествующего аргону, объясняется тем, что нейтральный атом хлора содержит только 17 электронов и обладает тенденцией к захвату еще одного электрона. В случае такого захвата образуется отрицательный ион хлора, при чем возникает конфигурация из 18 электронов, со свойствами, аналогичными конфигурации нейтрального атома аргона. С другой

стороны, резкий электро-положительный характер калия объясняется тем, что один из 19 электронов нейтрального атома, так сказать, лишний для остальных 18 и поэтому легко отдается, причем образуется положительный ион калия со структурой, подобной строению атома аргона.

Точно так же можно понять электро-положительный и электро-отрицательный характер таких элементов, как сера и кальций, с атомными номерами 16 и 20; в отличие от хлора и калия эти элементы, однако, двухвалентны, так как для образования устойчивой конфигурации у серы нужно захватить, а у кальция — выделить два электрона. Развивая эти соображения дальше, Коссель не только мог весьма интересно осветить многие химические факты, но для элементов первого периода периодической системы пришел к выводам относительно распределения электронов по группам, весьма схожим в формальном отношении с теми воззрениями, которые развиваются ниже. Работа Кэсселя была позднее интересно продолжена Ладенбургом (Ladenburg) в особенности в отношении распределения электронов по группам в атомах элементов дальнейших периодов периодической системы. Мы увидим, что и результаты Ладенбурга схожи с теми выводами, о которых мы будем дальше говорить в докладе.

Последовательное применение теории квантов к ядерному атому не давало, однако, возможности до сих пор удовлетворительно ответить на вопрос о глубоких причинах большей устойчивости некоторых электронных расположений в сравнении с другими. С некоторого времени стало ясным, что решение этой задачи нужно искать в возможности пространственного распределения электронных орбит в атоме; недостаточно ограничиваться рассмотрением только таких конфигураций, где все электроны определенной группы атома движутся в одной плоскости, как это принималось для простоты в первых работах о строении атомов. Необходимость в пространственном расположении электронов отмечена с различных сторон. Борн (Born) и Ланде (Landé) в связи с исследованиями о строении кристаллов привели аргументы в пользу пространственной конфигурации; Ланде разобрал этот вопрос дальше и предложил различные так называемые „пространственные модели“, в которых электроны в группах

атома в каждый данный момент занимают один относительно другого положения с симметрией, подобной симметрии правильного многогранника. Эти модели являются в некотором отношении существенным шагом вперед, хотя и не дают ничего решающего для понимания устойчивости атомной структуры. Далее на значение пространственного распределения электронов на основании химических свойств элементов указали Льюис (Lewis) и Лэнгмюр (Langmuir). Льюис получил независимо от Косселя многие те же результаты; он отмечает, что число 8, характеризующее длину первого периода периодической системы, связано с тем, что атомная группа электронов расположена по углам куба; подобное „кубическое“ расположение приводит к наглядным представлениям о строении молекул химических соединений. Следует, впрочем, заметить, что „статические“ конфигурации такого рода невозможны, если внутриаомные силы чисто атомного происхождения.

Поэтому Лэнгмюр, развивший воззрения Льюиса не только в отношении первой октавы периодической системы, но и в отношении других периодов, полагает, что природа сил, обуславливающих строение и устойчивость атома, неизвестна. Он представляет себе в атоме некоторую „клеточную структуру“, при чем каждому электрону в атоме заранее предназначено место в этой структуре; клетки облегают одна другую слоями таким образом, что число слоев, если считать от ядра наружу, равно числу элементов в периоде в направлении возрастающего атомного номера. Работы Лэнгмюра были приняты с большим интересом в химических кругах, так как они давали возможность наглядной интерпретации понятий, с которыми оперирует эмпирическая химия. Объяснение различных свойств химических элементов в этой теории получается, однако, с помощью постулатов о строении атомов, установленных именно для этой цели; такой прием принципиально чужд стремлению истолковать специфические свойства различных элементов на основании общих законов, определяющих взаимодействие частиц любого атома. Основная задача настоящего доклада—показать, что это стремление вовсе не безнадежно; наоборот, последовательное использование общих постулатов теории квантов в вопросе о строении атомов позволяет подойти к решению задачи.

При этом приходится ставить вопрос так: каким образом образуется атом при последовательном захвате и связывании отдельных электронов в силовом поле ядра?

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Прежде чем перейти к ответу на вопрос, поставленный в конце первой части, нам надо поближе присмотреться к тому, чему учит теория квантов в отношении общего характера процесса связывания электрона. В случае водорода мы уже видели, что его спектр дает нам определенные сведения о протекании процесса связывания электрона ядром. Спектры других элементов также позволяют сделать заключения о процессе связывания. Однако непосредственные данные в этом случае не столь исчерпывающи, как у водорода. Надо думать, что у вещества с атомным номером N процесс захвата распадается на N ступеней, соответственно последовательному связыванию N электронов в поле ядра. Для каждого такого процесса захвата нужно ожидать собственный спектр. Однако только в отношении двух первых элементов—водорода и гелия—мы обладаем исчерпывающими знаниями этих спектров.

Для остальных элементов, у которых процесс образования должен быть связан со многими спектрами, на самом деле ни в одном случае мы не знаем более двух типов спектра; в связи с экспериментальными условиями наблюдения эти спектры часто обозначаются, как „дуговые“ и „искровые“ спектры. Хотя эти спектры обладают структурой значительно более сложной, чем спектр водорода (2) и спектр гелия (7), тем не менее во многих случаях возможно разыскать простые законы для частот колебания и этих спектров; эти законы очень похожи на те, которые определяют спектры водорода и гелия.

Отвлекаясь для простоты от сложной структуры большинства линий этих спектров (дублеты, триплеты и т. д.), мы можем выразить частоты колебаний линий многих дуговых спектров с большим приближением так называемой формулой Ридберга:

$$\nu = \frac{K}{(n'' + \alpha_{K'})^2} - \frac{K}{(n' + \alpha_{K'})^2}, \quad (12)$$

где n' и n'' целые числа, K —та-же самая постоянная, как и

в спектре водорода, $a_{k'}$ и $a_{k''}$ — два члена ряда постоянных характерных для данного элемента. Спектр такого строения; так же, как и водородный спектр, называется с е р и а л ь н ы м спектром, так как линии могут быть расположены в так называемые „спектральные серии“, внутри которых частоты колебаний стремятся к некоторому пределу. Такие серии выражаются, например, формулой (12), если для $a_{k''}$ и $a_{k'}$ подставить определенные значения, n'' оставить неизменным, и n' давать последовательно целые значения.

Формула (12) верна только приближенно, как мы уже говорили; однако во всех случаях частоты колебаний спектральных линий выражаются, как разность двух функций целых чисел точно так же, как и в формулах (2) и (12). Формула (12) может считаться точной, если величины a не рассматривать, как постоянные, а как представителей группы числовых рядов $a_k(n)$, характерных для данного вещества; при возрастающем n внутри каждого ряда величины a стремятся к пределу. То обстоятельство, что частоты колебаний спектральных линий всегда выражаются разностью двух членов, так называемых „спектральных термов“ (Spektraltermen), из комбинаций которых создается весь спектр, указано Р и т ц о м; Р и т ц чрезвычайно подвинул вперед изучение спектров, установив так называемый принцип комбинаций. Теория квантов дает непосредственную интерпретацию этого принципа. Условие частот, как и в случае водородного спектра, приводит к предположению, что и в этом случае линии излучаются при переходе между стационарными состояниями атома; различие заключается только в том, что в случае других элементов мы имеем дело не с одним рядом стационарных состояний, но с целой группой таких рядов. Если мы отвлечемся временно от структуры отдельных линий, то из формулы (12) мы получаем для дугового спектра сведения о ряде стационарных состояний; энергия атома в n -ом состоянии k -ого ряда может быть написана, аналогично простой формуле (3) для водорода, в такой форме:

$$E_k(n) = - \frac{K h}{(n + a_k)^2} \dots \dots \dots (13)$$

Структура „искровых“ спектров, как показывают исследования Ф о у л е р а (Fowler), определяется для многих веществ при

ближенно формулой того же типа, как и формула (12); разница в том, что вместо K фигурирует величина $4K$, аналогично тому, как мы это имеем в спектре (7) ионизованного гелия. Энергия соответствующих стационарных состояний атома для искровых спектров выразится формулой типа (13) с заменю K через $4K$.

Это своеобразное сходство между структурой названных спектров и простыми спектрами (2) и (7) просто объясняется тем, что дуговые спектры связаны с последней стадией образования нейтрального атома, т.-е. с захватом N -ого электрона. Искровой спектр излучается в предпоследнюю стадию захвата $(N-1)$ -го электрона. В этих случаях, по крайней мере в начале процесса связывания, захваченный электрон на большей части своего пути находится на таких расстояниях от ядра, которые велики в сравнении с размерами орбит ранее захваченных электронов. Электрон движется вокруг ядра и $(N-1)$ или $(N-2)$ ранее захваченных электронов, которые образуют в данном случае силовое поле, почти совпадающее с полем ядра водорода или гелия. По аналогии с тем, что мы говорили в связи с формулой (3) по отношению к стационарным состояниям водородного атома, нужно думать, что численное значение выражения в правой части равенства (13) соответствует работе, потребной для удаления последнего захваченного электрона, т.-е. электрона, захват которого сопровождается излучением дугового спектра данного элемента.

Происхождение дуговых и искровых спектров таким образом выясняется на основании простой теории докладчика относительно водородного спектра. Но только теория тонкой структуры водородных линий Зоммерфельда дала возможность понять характерное различие водородного спектра и искрового спектра гелия, с одной стороны, и дуговых и искровых спектров остальных элементов—с другой. Если мы рассмотрим захват не первого электрона, но одного из последующих, то его орбита, строго говоря, не будет замкнутым эллипсом; отклонение от эллиптичности произойдет в всяком случае в позднейших стадиях процесса связывания, когда во время своего обращения данный электрон очутится в близком взаимодействии с ранее связанными электронами. Орбита электрона станет в первом приближении центральной (*Zentralbahn*), того же типа, как в атоме

водорода, когда учитывается изменчивость электронной массы со скоростью, т.-е. получится плоское периодическое движение, на которое накладывается равномерное вращение в плоскости орбиты. В данном случае добавочное вращение будет значительно быстрее, и отклонение периодической орбиты от эллипса значительно больше, чем в случае атома водорода. Стационарные состояния для орбиты такого типа, так же, как и в теории тонкой структуры, определяются двумя квантными числами, которые мы будем ниже обозначать через n и k ; они связаны довольно просто с кинематическими свойствами орбиты. Для дальнейшего укажу только следующее. Квантное число k во всех случаях просто связано, как мы уже видели, с величиною

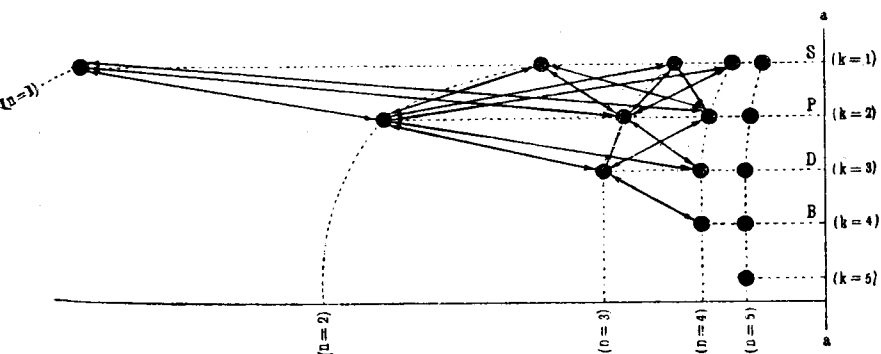


Рис. 2.

постоянного момента импульса электрона относительно центра; для определения главного квантового числа n требуется изучение всей орбиты; для произвольной центральной орбиты не существует простой связи между n и размерами орбиты в том случае, когда вращающаяся периодическая орбита значительно отклоняется от кеплеровского эллипса.

Изложенные соотношения изображены схематически на рис. 2, представляющим возникновение натронного спектра. Я уже пользовался этим чертежом в одном из предыдущих докладов (вторая статья этой книги). Горизонтальные ряды черных точек обозначают стационарные состояния, соответственно различным рядам спектральных термов. Эти ряды обозначены справа буквами S , P , D , B , соответственно спектральным сериям, возникающим из комбинации термов [резкая серия (*scharfe*), главная (*prinzipale*), диф-

фузная (diffuse), Бергманновская (Bergmann) и т. д.], согласно с обычными обозначениями спектроскопической литературы. Расстояния отдельных точек от вертикальной линии aa пропорциональны численной величине энергии атома, выражаемой формулой (13); стрелки обозначают переходы, сопровождающиеся излучением обычно наблюдаемых линий натрия.

Значения n и k соответствуют квантным числам, определяющим в теории Зоммерфельда приближенно орбиту внешнего электрона. Для наглядности состояния с одним и тем же значением n соединены кривыми пунктирными линиями, проведенными так, что их вертикальные асимптоты соответствуют членам водородного спектра с тем же значением главного квантового числа. Ход кривых показывает уменьшение отклонений от водородных членов с возрастанием k ; возрастание k в свою очередь соответствует увеличению минимального расстояния, на которое электрон во время своего обращения приближается к ядру.

В связи с этим чертежом следует теперь же заметить, что хотя теория отчетливо освещает главные черты строения спектров, тем не менее исследование электронных орбит в простом силовом поле с центральной симметрией еще ни в одном случае не дает возможности учесть деталей. Говоря так, я подразумеваю не только сложное строение различных спектральных линий; это усложнение проявляется, например, для натрия в том, что существуют два спектральных члена для каждого значения рядов P и D . Причину этой структуры, к которой мы вернемся позднее, нужно несомненно искать в небольших отклонениях от центральной симметрии силового поля внутренней системы. Благодаря этому, общий тип движения внешнего электрона будет несколько более сложным, чем простое центральное движение. В результате стационарные состояния характеризуются уже более, чем двумя квантными числами. Точно так же отклонения электронной орбиты атома водорода от чисто периодического движения, как уже говорилось, влекут за собою необходимость второго квантового числа для характеристики стационарных состояний. Для дальнейшего исследования образования атома прежде всего существенно однозначное определение квантовых чисел n и k центрального движения, соответствующих различным стационарным состояниям, о существовании которых мы узнаем по спектрам.

Уже при определении этих чисел встречаются глубокие затруднения, связанные, как мы увидим, с вопросом о своеобразной устойчивости атома. Здесь замечу только, что значения n , указанные, на чертеже, безусловно не могут считаться правильными ни для ряда S , ни для ряда P . Наоборот, в отношении значений k можно определенно утверждать, что объяснение свойств орбит, вытекающее из этих значений, верно. Точку опоры для исследования этих вопросов мы получим на основании соображений совершенно другого рода, чем те, которыми мы пользовались до сих пор; эти соображения позволяют установить близкую связь между движением в атоме и спектральными линиями.

В предыдущем изложении мы подчеркивали всюду резкое различие принципов теории квантов и наших обычных представлений о механических и электродинамических явлениях. Однако в своих работах последних лет докладчик сделал попытку базировать применения теории квантов на такой точке зрения, которая дает надежду рассматривать теорию квантов, как рациональное расширение наших обычных представлений. Из постулатов теории квантов и в особенности из условия частоты ясно, что исключена возможность непосредственной связи между спектром и движением в атоме такого же типа, как и в классической электродинамике; одновременно, однако, форма этих постулатов наводит нас на след другой своеобразной связи. Если имеется некоторая электро-динамическая система и мы задаемся вопросом на основании обычных представлений об ее излучении, возникающем от движения системы, то мы разлагаем мысленно это движение на так называемые чистые гармонические колебания; далее предполагается, что излучение состоит из некоторого числа одновременно испускаемых рядов электромагнитных волн, частоты их колебания равны частотам гармонических компонент движения, интенсивность определяется амплитудами соответствующих компонент. Исследование формальных оснований теорий квантов показывает, что вопрос об излучении, сопровождающем переход атома из одного стационарного состояния в другое, может быть сведен к изучению различных гармонических компонент в движении атома; возможность осуще-

ствления определенного перехода обусловлена наличием определенной „соответственной“ (korrespondierende) компоненты в движении. Этот принцип соответствия бросает свет и на вопрос, часто уже затрагивавшийся нами, о связи количества квантовых чисел, потребных для описания стационарных состояний атома, с типом электронных орбит. Классификация этих орбит проще всего сводится как раз к разложению движения на гармонические компоненты. Время не позволяет мне подробно изложить этот вопрос; я ограничусь, главным образом, сообщением результатов, к которым приводит принцип соответствия в отношении вопроса об осуществимости переходов между различными парами стационарных состояний; эти результаты имеют решающее значение для последующего.

Простейший пример мы имеем в атомной системе, в которой движется по периодической орбите только одна частица; стационарные состояния в этом случае характеризуются одним квантовым числом n . Такое движение может быть по теореме Фурье (Fourier) разложено в простой ряд гармонических колебаний с частотами $\tau\omega$, где τ —целое число, ω —частота обращения электрона. Оказывается, что переход между двумя стационарными состояниями с квантовыми числами n' и n'' соответствует гармонической компоненте движения для $\tau = n' - n''$. Это обстоятельство проливает свет на своеобразное различие в отношении возможности переходов между стационарными состояниями в водородном атоме и простой системе, состоящей из электрической частицы, совершающей чистые гармонические колебания около положения равновесия. В последней системе, часто называемой „осциллятором“ Планка, энергия стационарных состояний определяется известною формулой $E_n = n\hbar\omega$; из условия частоты мы получаем поэтому для излучения, происходящего при переходе между двумя стационарными состояниями, частоту $\nu = (n' - n'')\omega$. Предположение о том, что гармонический осциллятор может поглощать и излучать свет только с частотой ν , равной числу колебаний осциллятора ω , существенно не только для теории теплового излучения Планка, но также, повидимому, необходимо и для интерпретации поглощения света молекулами в инфра-красной области спектра.

Мы вынуждены, следовательно, сделать вывод, что в осцилляторе возможны только переходы между стационарными состояниями, определяемыми соседними квантными числами; с другой стороны, для объяснения формулы (2) водородного спектра необходимо было предположить всевозможные переходы между состояниями, энергия которых определяется формулой (5). Принцип соответствия непосредственно разрешает это кажущееся затруднение. В отличие от движения осциллятора эллиптическое движение электрона в водородном атоме содержит компоненты, соответствующие значениям τ , отличным от 1; пользуясь известным акустическим обозначением, можно сказать, что в движении атома водорода содержатся „обертонны“.

Другим простым примером применения принципа соответствия может служить центральное движение, к исследованию которого сводится объяснение сериальных спектров. Обратимся снова к чертежу со схематическим изображением натронного спектра; мы видим, что стрелки, соответствующие спектральным линиям, наблюдаемым в обычных разрядных трубках, соединяют только пары точек, расположенные в соседних рядах. Это своеобразное ограничение возможности комбинаций между спектральными термами может быть естественно истолковано исследованием компонент колебания в центральном движении вышеописанного типа. Подобное движение, как легко показать, может быть разложено на два ряда гармонических компонент с частотами колебаний соответственно $\omega + \sigma$ и $\omega - \sigma$, где τ —целое число, ω —число обращений во вращающейся периодической орбите, σ —частота оборотов налагающегося вращения.

Эти компоненты соответствуют только таким переходам, у которых главное квантовое число n уменьшается на τ единиц, второе же квантовое число k уменьшается или увеличивается на единицу; такие переходы как раз и изображены стрелками на чертеже. Новым подтверждением такого объяснения, как мы увидим, является открытое Штарком (Stark) и его сотрудниками наличие новых комбинаций спектральных членов сериальных спектров в присутствии внешних электрических полей.

Для водородного спектра открытое Штарком действие электрического поля состоит, как известно, в расщеплении

отдельных линий на несколько поляризованных компонент. К сожалению, у меня нет времени, чтобы изложить подробно исчерпывающее объяснение эффекта Штарка в водороде, данное Эпштейном (Epstein) и Шварцшильдом (Schwarzschild) вскоре после появления теории тонкой структуры водородных линий Зоммерфельда. Это объяснение является не только одним из наиболее изящных применений теории квантов к вопросам строения атома, но имело существенное значение и для дальнейшего развития теории. Укажу только, что определение стационарных состояний в данном случае существенно отлично от определения состояний в теории тонкой структуры; возмущения, вносимые в почти периодическую орбиту электрона действием внешних электрических сил, совершенно иного характера, чем медленное вращение орбиты, возникающее вследствие зависимости массы электрона от скорости в невозмущенном атоме; это возмущение совершенно ничтожно сравнительно с тем, которое вносится электрическими силами в опытах Штарка. В последнем случае второе квантовое число, фигурирующее при определении стационарных состояний на ряду с главным квантовым числом (определяющим в первом приближении энергию атома и большую ось возмущенной орбиты), имеет совершенно иное значение, чем число k в теории тонкой структуры. Этот пункт может быть прояснен с помощью принципа соответствия, который, как показал докладчик, дает простое толкование результатов Эпштейна и Шварцшильда на основании непосредственного исследования возмущений орбиты. В связи с применением принципа соответствия к эффекту Штарка в водородных линиях нужно особенно отметить, что изучение амплитуд отдельных компонент движения возмущенного атома позволяет, как показал Крамерс (Kramers), учесть своеобразное распределение интенсивностей между компонентами расщепления водородных линий. В спектрах других элементов мы встречаемся с существенно иными соотношениями; здесь внешние силы не могут полностью нарушить центральный характер движения соответствующего электрона, они только слегка деформируют движение. Отсюда становится понятным, почему на опыте электрические силы оказывают столь малое действие на большинство спектральных линий. В связи с теорией

сериальных спектров для нас особенно интересно наблюдение, на которое мы уже указывали, что в таком спектре, каков спектр натрия, в присутствии внешних полей возникают новые спектральные серии, соответствующие иным переходам между стационарными состояниями, чем те, которые указаны на чертеже. Это как раз отвечает тому, чего можно ожидать на основании принципа соответствия. В результате возмущений, возникших под действием внешних электрических сил, в движении электрона, кроме компонент невозмущенной центральной орбиты, появятся новые типы компонент, амплитуда которых пропорциональна величине внешних сил.

Я сожалею равным образом, что время не позволяет мне остановиться подробнее на действии магнитных полей на спектральные линии; это действие открыто Зееманом (Zeeman) ровно 25 лет тому назад. Я укажу только, что принцип соответствия позволяет углубить теорию нормального эффекта Зеемана, данную Зоммерфельдом и Дебаем (Debye); в таком виде теория схожа с знаменитой теорией Лорентца, предложенной непосредственно после открытия Зеемана; сходство это станет тем более значительным, если принять во внимание большое различие классической электромагнитной теории и теории квантов. Я хочу однако вкратце коснуться одного вопроса, важного для последующего изложения и находящегося в близкой связи с проблемой воздействия магнитных полей на спектральные линии: я говорю о сложном строении линий многих сериальных спектров, на которое я уже указывал.

Нужно думать, что эта так называемая комплексная структура спектральных линий вызывается небольшим отклонением от центральной симметрии в силах, которым подвергается последний захваченный электрон во время связывания. Причину отклонения нужно искать в конфигурации орбит ранее связанных электронов. В силу этого, движение последнего захваченного электрона не будет происходить в определенной плоскости: плоскость орбиты будет постоянно менять свое положение. Такое движение можно рассматривать, как некоторое центральное движение и наложенное на него равномерное медленное вращение вокруг твердой оси. Вращение это такого же типа, как вращение, налагающееся на движе-

ние атома, по теореме Лармора (Larmor) в классической электромагнитной теории, в случае воздействия однородного внешнего магнитного поля. Кроме двух квантовых чисел n и k , с большим приближением определяющих движение электрона в стационарных состояниях атома в мгновенных плоскостях орбиты, в данном случае потребуется еще третье квантовое число. Оно определяет ориентировку плоскости орбиты относительно конфигурации ранее связанных электронов так, что результирующий момент импульса атома равняется целому кратному от постоянной Планка, деленной на 2π . В связи с вопросом о комплексной структуре спектральных линий Зоммерфельд указал, что введение третьего, не определяемого ближе „внутреннего“ квантового числа дает возможность формального истолкования результатов опыта. Далее Ланде (Landé), развивая ту же мысль, показал, что третье квантовое число, кроме указанного применения, позволяет подойти к теории так называемого аномального эффекта Зеемана, опирающейся на условие частоты. Этот эффект наблюдается у компонент комплексных линий, и „тип“ его, как известно, тесно связан с характером их структуры. Можно задать вопрос о том, какое влияние оказывает отклонение конфигурации внутренних электронов от простой радиальной симметрии на различные типы переходов между стационарными состояниями. Применяя принцип соответствия, можно ожидать, что это влияние на орбиту внешнего электрона (поскольку дело идет об изменении квантовых чисел n и k) не скажется в появлении новых типов переходов. В отличие от изменений, вызываемых, например, внешним электрическим полем, вращение плоскости орбиты, о котором мы говорили, не влечет за собою в первом приближении появления новых компонент колебания, оно вызывает только расщепление каждой компоненты центрального движения на ряд колебаний с мало отличающимися частотами; эти частоты соответствуют переходам между стационарными состояниями атома, для которых n и k изменяются одинаково, изменение же третьего квантового числа, определяющего ориентировку плоскости орбиты, различно. Отсюда понятно, что отклонения от центральной симметрии в строении атома, которые можно рассматривать, как причину комплексной структуры линий серийных спектров, не могут вызвать иных типов переходов между

стационарными состояниями, кроме тех, которые можно ожидать для чистого центрального движения. Таково же действие внешних магнитных полей, действие же внешних электрических полей, как мы видели, совершенно отлично.

[В тетради голландского журнала „Physica“, посвященной юбилею открытия Зеемана и появившейся уже после доклада, Пашен (Paschen) и Бак (Bak) сообщают о следующем интересном наблюдении: в магнитном поле появляются новые компоненты комплексной структуры, соответствующие переходам, при которых третье квантовое число меняется иначе, чем в невозмущенном атоме. Принцип соответствия дает простое объяснение этого явления, если предположить, что изменения плоскости орбиты невозмущенного атома в магнитном поле более значительны, чем простое налагающееся вращение, требуемое теоремой Лармора в классической электродинамике. О том, что это обстоятельство является подлинной причиной „аномалий“ эффекта Зеемана, говорит и другое многозначительное открытие Пашена и Бака, опубликованное в более ранней работе: явление Зеемана в спектральных линиях сложного строения испытывает при возрастающей интенсивности магнитных сил постепенное изменение такого рода, что картина расщепления все больше и больше приближается к нормальному эффекту Зеемана для простой линии. Такого результата можно ожидать в том случае, когда влияние внешнего магнитного поля на характер электронной орбиты будет того же порядка величины, как и влияние, вызываемое отклонениями конфигурации внутренних электронов от плоского центрального движения. Легко понять, что в этом случае указанные отклонения уже не будут единственным фактором, определяющим орбиту внешнего электрона по отношению к внутренней системе.

В только что появившейся интересной статье Хейзенберга (Heisenberg) делается попытка точного теоретического разбора аномального эффекта Зеемана и постепенного изменения картины расщепления при увеличивающемся магнитном поле. В отношении происхождения комплексной структуры сериальных линий (вызываемой, как мы уже говорили, отклонениями от центральной симметрии в результате воздействия внутренней системы, образованной ядром и ранее связанными электронами) Хейзенберг держится

взгляда, что причина ее в значительной мере в магнитных взаимодействиях внутренней системы и внешнего электрона. Исходя из этого воззрения, Хейзенберг пробует объяснить упомянутые выше формальные результаты Ланде о расщеплении в слабом магнитном поле так же, как и формальное истолкование (с точки зрения теории квантов) изменения характера расщепления при возрастающих полях, данное недавно Зоммерфельдом в связи с известной теорией связи (Kopplungstheorie) Фохта (Voigt) (ср. статью II, стр. 73). Хотя Хейзенберг и получил во многих отношениях благоприятные результаты, однако способ использования им теории квантов в некоторых случаях едва ли совместим с общими предпосылками, лежащими в основе применений теории квантов, с которыми мы познакомились выше и о которых будем говорить далее. Такое положение дела нельзя, однако, слишком поспешно относить к неправильности принципов теории квантов; скорее наши теперешние знания законов, управляющих магнитными свойствами атомов, недостаточны. Мы уже говорили в другом месте доклада, что не следует забывать, что постулаты теории квантов указывают на необходимость коренного изменения классического понимания магнитных свойств системы движущихся электрических частиц. Общий разбор этих вопросов и подробное обсуждение деталей дано автором в докладе, недавно прочтенном в Физическом Обществе (Physical Society) в Лондоне. Доклад будет скоро напечатан в известиях Общества.]

В связи с этими вопросами замечу, что, вопреки часто встречающемуся мнению, простое применение закона сохранения момента импульса к процессам излучения еще не в состоянии объяснить ограничение возможных переходов между стационарными состояниями, характеризующее наблюдаемые сериальные спектры, как видно из чертежа. В связи с упомянутыми выше работами Зоммерфельда и Ланде мы должны предполагать, что „комплексность“ спектральных членов, соответствующих различным значениям n и k , сказывающаяся в структуре спектральных линий, должна приписываться стационарным состояниям с различными значениями полного момента импульса атома; плоскость электронной орбиты у этих стационарных состояний должна быть различным образом ориентирована относительно конфигурации ранее

связанных электронов. Соображения о сохранении момента импульса во время процесса излучения, указанные докладчиком для подкрепления некоторых выводов из принципа соответствия и одновременно, независимо от этого принципа, развитые Рубиновичем (Rubinowicz), не могут, следовательно, объяснить ограничение возможных комбинаций, сказывающееся в изложенном выше простом строении сериальных спектров и изменении их под действием внешних сил. Эти соображения, представляющие сами по себе большой принципиальный интерес, могли бы быть использованы в вопросе об объяснении сериальных спектров только для ограничений возможных комбинаций, которые проявляются в своеобразных законах о числе компонент комплексных спектральных линий. В этом направлении соображения об изменении момента импульса во время процесса излучения непосредственно подтверждают следствия принципа соответствия, указанные выше.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

Доказанное соответствие между движением последнего захваченного электрона и возникновением переходов между стационарными состояниями, относящимся к различным стадиям процесса связывания, позволяет, как мы увидим ниже, сделать выбор среди чрезвычайно многочисленных возможностей, представляющихся при рассмотрении образования атома путем захвата и связывания электрона. Среди различных мыслимых процессов, которые можно ожидать внутри атома на основании постулатов теории квантов, мы в праве исключить процессы, наличие которых не согласуется с принципом соответствия.

При изучении образования атома, нам нет надобности долго останавливаться на захвате первого электрона. Конечный результат такого процесса—то состояние атома, энергия которого определяется формулой (5), если мы подставим в ней $n=1$, или, точнее, формулой (11), где нужно подставить $n=1$ и $k=1$; электронная орбита в этом случае—круг, размеры которого определяются формулой (10) при $n=k=1$. Такую орбиту мы называем одноквантовой; если главное квантовое число имеет

значение n , мы будем вообще говорить о n -квантной орбите. В применениях, когда окажется существенным различать орбиты, характеризуемые различными величинами квантного числа k , мы будем обозначать орбиту, определяемую квантными числами n и k „ n_k -ая орбита“.

Переходя к захвату второго электрона, мы встречаемся сразу с значительно более сложной задачей. Мы можем получить данные об этом процессе на основании дугового спектра гелия. В отличие от остальных простых спектров данный спектр состоит из двух систем линий, каждая из которых определяется формулами типа (12). На этом основании прежде думали, что гелий — смесь двух газов: „ортогелия“ и „паргелия“. В настоящее время мы знаем, однако, что два спектра означают только то, что связывание второго электрона может происходить двумя различными способами. Ланде (Landé) в интересной работе пытался теоретически уяснить основные черты гелиевого спектра. Он представляет себе, что спектр ортогелия излучается при переходах между стационарными состояниями, в которых оба электрона вращаются в той же плоскости и в том же направлении вокруг ядра; электрон, захваченный вторым, движется по орбите, охватывающей орбиту первого электрона. В состояниях, соответствующих спектру паргелия, по представлениям Ланде (Landé), орбиты обоих электронов образуют между собою некоторый угол. Ближайшее исследование взаимодействий двух орбит стационарных состояний атома гелия выполнено докладчиком в совместной работе с Др. Крамерсом (Kramers). Результаты нашего исследования, начатого задолго до появления работы Ланде (Landé), еще не опубликованы. Не вдаваясь в подробности, я упомяну, однако, что хотя наши выводы во многих пунктах существенно отличаются от результатов Ланде (ср. вторую статью, стр. 70), тем не менее они согласуются с общими заключениями о происхождении спектров орто-и паргелия.

В теснейшей связи с соображениями о возникновении спектра гелия стоит вопрос о конечном результате связывания второго электрона в атоме. Этот пункт выясняется важными опытами Франка (Franck) и его сотрудников. Этому исследователю удалось в последние годы, как известно, при изучении бомбардировки атомов электронами различных скоростей, осветить чрезвычайно интересно важные особенности

устойчивости атомов и возникновение спектров. Опыты показали, что атомы гелия, подвергнутые бомбардировке электронами, могут переводиться в состояние, которое Франк назвал „метастабильным“ (сверхустойчивым). Атом не может перейти из этого состояния в нормальное простым процессом, сопровождающимся излучением: переход возможен только путем, аналогичным химической реакции, так как для его осуществления требуется наличие атомов других элементов. Этот результат тесно связан с тем обстоятельством, что захват второго электрона в атоме гелия может происходить двумя способами, как мы это знаем на основании спектра. Из опытов Франка следует, что нормальное состояние атома соответствует процессу связывания электрона, сопровождающемуся излучением спектра паргелия. При этом второй электрон так же, как и первый, связывается на 1_1 -орбите. Упомянутое выше метастабильное состояние, наоборот, соответствует процессу, сопровождающемуся излучением спектра ортогелия; при этом второй захватываемый электрон в отличие от первого будет двигаться в 2_1 -орбите, в которой прочность связи приблизительно в 6 раз меньше, чем у электрона в нормальном состоянии атома.

Ближайшее рассмотрение этого поразительного на первый взгляд факта показывает, что он находит естественное объяснение и во всяком случае может быть понят на основании принципа соответствия. Легко видеть, что между обоими процессами захвата электрона существует большое различие, отчетливо проявляющееся при изучении последних стадий процесса. Рассматривая орбиты ортогелия, в котором оба электрона движутся в одной плоскости, мы видим, что орбита внешнего электрона имеет тот же характер, как и орбита электрона, движущегося в простом силовом поле, обладающем центральной симметрией: наличие переходов должно быть непосредственно связано поэтому со свойствами движения внешнего электрона. Но все это так только до тех пор, пока мы ограничиваемся орбитами с главным квантовым числом n , большим 1; ближайшее исследование показывает, что связанный класс движений, к которому принадлежат орбиты ортогелия, не содержит орбиты 1_1 . Если мы тем не менее настаиваем на существовании состояния, в котором оба электрона движутся по 1_1 -орбите в той же плоскости, то нет другой воз-

возможности (при условии, что движение сохраняет необходимые для определения стационарного состояния периодические свойства), кроме предположения, что оба электрона движутся в одной и той же круговой орбите вокруг ядра, находясь в каждый данный момент на концах диаметра. Эта простейшая „круговая конфигурация“ должна бы соответствовать, как показывает формальное применение теории квантов, самой сильной связи в атоме, и потому она и была предложена мною в первой работе о строении атома, как модель гелия. Если мы зададимся, однако, вопросом о возможности перехода от какого-нибудь из состояний ортогелия к круговой конфигурации, то мы встретимся с соотношениями, совершенно отличными от тех, которые имеются при переходах от одного состояния ортогелия к другому. Для перехода атома от такого состояния, в котором последний захваченный электрон движется вокруг первого, к состоянию, где движение обоих электронов вокруг ядра одинаково, мы не можем себе представить такого ряда простых промежуточных форм орбит для обоих электронов, при котором движение последнего захваченного электрона было бы настолько похоже на центральное движение, чтобы можно было говорить о соответствии искомого типа. Поэтому приходится предполагать, что последний захваченный электрон в том случае, когда оба электрона движутся в одной плоскости, связан не сильнее, чем в 2_1 -орбите. Рассматривая, с другой стороны, процесс связывания, сопровождаемый излучением спектра паргелия, при котором электроны в стационарных состояниях движутся в плоскостях, образующих некоторый угол одна с другою, мы встречаемся с существенно отличными соотношениями. Здесь нет нужды в коренном изменении взаимодействий первого и второго электрона для сохранения равноправности их движений; мы можем поэтому представлять себе, что последняя стадия процесса связывания протекает так же, как и предыдущие стадии, которым соответствуют переходы между орбитами, характеризующимися большими квантовыми числами n и k .

Нужно думать, что в нормальном состоянии атома гелия оба электрона движутся в эквивалентных 1_1 -орбитах. В первом приближении эти орбиты могут рассматриваться, как круги, плоскости которых образуют угол в 120° , в согласии с условием, которое по теории квантов накладывается на

момент импульса атома. Вследствие взаимодействия электронов, орбиты медленно вращаются вокруг твердой оси импульса.

В последнее время Кэмбл (Kemble), исходя из оснований, существенно отличных от тех, которые развиты выше, предложил аналогичную модель атома гелия. Одновременно он указал (в отношении тонких взаимодействий электронов) на возможность типа движения с ясно выраженной симметрией такого типа, что электроны во все время их движения занимают симметричные положения относительно твердой оси. Кэмбл не исследовал, однако, это движение ближе математически. Еще до появления этой работы Др. Крамерс начал производить точный расчет именно этого типа движения, предполагая учесть таким образом прочность связи электронов в атоме гелия, которая может быть измерена на основании так называемого ионизационного потенциала. Прежние измерения этого потенциала приводили к величине, которую можно ожидать для описанной выше круговой конфигурации электронов. Работа, потребная для удаления электрона в этом случае равна $17/8$ работы, нужной для извлечения электрона в нормальном состоянии водорода. Теоретическое значение этой последней работы, которую мы будем обозначать W_k соответствует ионизационному потенциалу в 13,53 вольта; следовательно, для круговой модели гелия нужно ожидать ионизационного потенциала в 28,8 вольт. Новые более точные измерения ионизационного потенциала дали величину, значительно меньшую, около 25 вольт. Уже одно это обстоятельство, независимо от изложенных выше соображений, делает совершенно неприемлемой круговую конфигурацию электронов гелия в нормальном состоянии. Точное исследование пространственной конфигурации электронов, в отличие от соотношений при круговой плоской конфигурации, требует большой расчетной работы, еще не законченной Крамерсом. С тем приближением, с которым эти расчеты выполнены до настоящего времени, они заставляют надеяться на согласие с опытными результатами. Окончательный результат представит значительный интерес, так как он даст возможность проверить на простейшем мыслимом примере те исходные пункты, с помощью которых делается попытка установить стационарные состояния атомов с числом электронов, большим одного¹⁾.

1) Ср. Добавление IV. *Прим. перев.*

Водород и гелий образуют первый период системы элементов, как ясно из таблицы на стр. 85 Гелий — первый благородный газ. Большая разница в химических свойствах водорода и гелия зависит от разницы в прочности и типе электронной связи, о которой мы знаем из исследования спектров и ионизационных потенциалов и которая, повидимому, вполне учитывается теорией квантов. Гелий обладает наивысшим ионизационным потенциалом из всех элементов; в водородном атоме, с другой стороны, электрон связан настолько слабо, что мы в состоянии понять склонность водорода в водных растворах и химических соединениях делаться положительным ионом. Детальное рассмотрение этого вопроса требует, однако, сравнения типа и прочности электронных конфигураций атомов других элементов.

Переходя теперь к рассмотрению строения атомов веществ, содержащих в нейтральном состоянии более двух электронов, мы предположим, во-первых, что все сказанное об образовании атома гелия имеет силу, в основных чертах, для захвата и связывания двух первых электронов всякого атома. Мы предполагаем, следовательно, что в нормальном состоянии атома эти электроны движутся по эквивалентным орбитам, обозначаемым 1_1 . Задаваясь вопросом о связи третьего электрона, мы получаем непосредственные сведения об этом, исследуя спектр лития. Этот спектр указывает на существование группы рядов стационарных состояний, в которых прочность связи последнего захваченного электрона почти та же, как и при образовании атома водорода. Кроме этих рядов стационарных состояний, для которых $k \geq 2$ и в которых третий электрон движется совершенно вне области движения первых двух электронов, спектр лития указывает еще на ряд состояний, для которых $k=1$ и энергия значительно отличается от энергии соответствующих состояний атома водорода. К числу таких состояний принадлежит и нормальное состояние атома, как это явствует из опытов над поглощением паров лития. В этих состояниях последний захваченный электрон приближается один раз за время своего оборота к ядру на расстояние того же порядка величины, как размеры орбит первых двух электронов, хотя, быть может, в большей части

своего пути он и находится на больших расстояниях от ядра. На основании этого электрон в таких состояниях связан значительно сильнее, чем в водороде при стационарных состояниях с тем же значением n . В нормальном состоянии, где, как это явствует из спектра, работа, требующаяся для удаления электрона от атома, составляет всего $0,396 W_n$ (W_n — ионизационный потенциал водорода), электрон движется по 2_1 -орбите; при этом связь приблизительно в полтора раза больше, чем в случае водородного электрона, находящегося на 2_1 -орбите, где работа, требующаяся для извлечения электрона, — $0,25 W_n$. Переход от состояний, указываемых спектром лития, к состоянию, характеризующему движением третьего электрона на 1_1 -орбите, исключается по основаниям, аналогичным тем, с которыми мы встретились при интерпретации метастабильного состояния гелия. Ближайшее исследование возможных движений показывает следующее. Переход, который должен привести к стационарному состоянию атома с третьим электроном, как равноправным участником во взаимоотношениях всех трех электронов лития, был бы совершенно иного типа, чем переходы, сопровождающиеся излучением действительного спектра лития; в противоположность этим последним переходам в предполагаемом процессе не было бы соответствия гармоническим компонентам движения атома. Мы получаем, таким образом, картину образования и строения лития, которая дает естественное объяснение большим отличиям химических свойств лития от гелия и водорода. Мы имеем основание для понимания того факта, что связь последнего захваченного электрона в атоме лития приблизительно в пять раз слабее, чем связь электронов в гелии, и более чем в два раза слабее, чем в атоме водорода.

Нужно предполагать, что все сказанное имеет силу не только для образования атома лития, но вообще для связывания третьего электрона всякого атома; третий электрон будет двигаться, следовательно, в 2_1 -орбите в противоположность первым двум электронам, движущимся в 1_1 -орбите. Аналогичное можно предполагать для связи четвертого, пятого и шестого электрона. Я не буду здесь ближе останавливаться на тех представлениях, которые можно составить о последовательном захвате и связывании этих электронов. Укажу только, что причина того, что захват первого из на-

званных электронов не препятствует включению следующих электронов в двухквантные орбиты, лежит в том, что эти орбиты не круговые, а сильно эксцентричные. Поэтому третий электрон, например, не может удерживать дальнейшие электроны в удалении от внутренней системы в отличие от действия двух первых захваченных электронов лития, препятствующих включению третьего электрона в одноквантную орбиту. Мы должны на основании этого ожидать, что 4-й, 5-й и 6 электрон, так же, как и 3-й, в некоторых точках своего пути будут проникать в области, где движутся первые два электрона. Нельзя, однако, думать, что эти посещения внутренней системы четырьмя электронами происходят одновременно; весьма вероятно, что четыре электрона проходят около ядра по очереди через одинаковые промежутки времени. В более ранних работах о строении атома обыкновенно полагали, что электроны в различных группах атома движутся в отдаленных одна от другой областях, при чем внутри каждой группы, в каждый данный момент, электроны находятся в конфигурации, обладающей симметрией такого же рода, как правильные многоугольники или многогранники; одним из следствий этого было предположение, что электроны одновременно находятся в таких точках их орбит, в которых они ближе всего расположены к ядру. Можно сказать, что такое строение атома характеризуется тем, что движения электронов в отдельных группах связаны независимо от взаимодействия различных групп. Характерной чертой излагаемого здесь строения атомов является, наоборот, предположение о тесной связи электронных орбит различных групп, определяемых различными квантными числами, и значительная независимость типа связи электронов одной и той же группы, определяемой одним и тем же квантным числом. Подчеркивая последнее обстоятельство, я подразумеваю не только относительно малое влияние, оказываемое на прочность связи позднейшего электрона ранее захваченными электронами той же группы. Существенно также, что движения электронов внутри каждой группы отражают независимость тех процессов захвата отдельных электронов, в результате которых образовалась группа или же реорганизовалась в результате перемещений различных электронов, вызванных возмущениями внешних сил. К последнему вопросу мы вернемся в связи с

толкованием происхождения и структуры рентгеновских спектров. Теперь же мы перейдем к дальнейшему исследованию строения атомов.

Изложенные соображения дают возможность понять тот факт, что элементы, следующие за литием — бериллий и бор — действуют в соединениях с другими веществами электроположительно с двумя или тремя валентностями. Последние захваченные электроны в этих элементах, так же, как третий электрон лития, связаны значительно слабее, чем два первые электрона. Одновременно нам становится понятным, почему электроположительный характер этих элементов менее выражен, чем у лития. Электроны двуквантных орбит этих элементов движутся в более сильных полях и потому они сильнее связаны у бериллия и бора, чем в атоме лития. В следующем элементе — углероде — мы встречаемся с новыми отношениями; это вещество в своих типичных химических соединениях выступает, как нейтральный атом, а не как ион. Это обстоятельство связано не только с большей прочностью электронных связей, но существенно зависит и от симметричных свойств электронной конфигурации.

Нужно думать, что при захвате четвертого, пятого и шестого электрона на 2_1 -орбиты относительная конфигурация орбит сопровождается возрастающей пространственной симметрией. При захвате шестого электрона орбиты четырех последних электронов должны образовать чрезвычайно симметричную конфигурацию. Нормали плоскостей орбит принимают при этом одна относительно другой почти то же положение, как линии, соединяющие углы правильного тетраэдра с центром. Подобная конфигурация группы двуквантных орбит в атоме углерода, повидимому, действительно пригодна для понимания строения органических соединений. Я не буду, однако, здесь ближе останавливаться на этом вопросе: его разрешение требует основательного изучения взаимодействий электронных движений в атомах, присутствующих в молекуле. В связи с этим следует только указать, что типы молекулярных моделей, к которым приводят изложенные соображения, существенно отличны от тех моделей, которые докладчик предлагал в первых своих работах. В этих работах „валентные связи“ предполагались соответствующими „электронным кольцам“ того же типа, как электронные группы в отдельных

атомах. Если, не вдаваясь в такие вопросы, тем не менее возможно дать представление о химических свойствах элементов на основании изучения их атомов, то причина этого в следующем. Рассмотрение молекулярных образований такого типа, как соединение нескольких атомов того же элемента, или многие органические соединения, не играет для нас такой роли, как анализ соединений, в которых отдельные атомы проявляются, как электрически заряженные ионы. Соединения последнего типа, часто называемые „гетерополярными“ (к их числу принадлежит большинство простых неорганических соединений), значительно типичнее, чем „гомэполярные“ соединения, и в значительно большей мере обладают индивидуальными свойствами. Поэтому в дальнейшем главная задача будет заключаться в рассмотрении пригодности электронных конфигураций различных атомов к образованию ионов.

Прежде чем окончить с вопросом о строении углеродного атома, я должен указать, что модель, в которой конфигурация орбит четырех слабо связанных электронов обладает ясно выраженной „тетраэдрической симметрией“, была уже предложена Ланде. Учитывая экспериментальные данные о величине атома, он также предположил, что соответствующие электроны движутся по 2_1 -орбитам. Между вышеприведенными основаниями и соображениями Ланде есть, однако, существенное различие. У Ланде обоснование характерных свойств углеродного атома построено на исследовании простейших пространственно-симметричных форм движения, которые могут совершать четыре электрона. Наши рассуждения сводятся к рассмотрению устойчивых свойств всего атома; предположения об орбитах электронов основаны на исследовании взаимодействий вновь захватываемых электронов с захваченными ранее. Различие существует в предположениях о связи электронов в двух группах эквивалентных орбит и о взаимодействии движений внутри каждой группы. Динамические свойства нашей модели существенно отличны от модели Ланде.

Переходя к свойствам следующих элементов, мы встречаемся прежде всего с задачей об особой устойчивости конфигурации 10 электронов в нейтральном атоме неона. Обыкновенно в основу решения этой задачи кладется предположение о том,

что свойства такой конфигурации обусловлены взаимодействием 8 электронов, движущихся по эквивалентным орбитам вокруг ядра, и внутренней группы из двух электронов аналогичной соответствующей группе нейтрального атома гелия. Мы увидим, однако, что решение нужно искать, повидимому, в другом направлении. Задаваясь вопросом о захвате седьмого электрона, мы не можем ожидать, что этот электрон будет связан также в 2_1 -орбите, эквивалентной орбитам предыдущих четырех электронов. Появление пяти подобных орбит безусловно нарушило бы симметрию взаимодействия электронов. Нельзя себе представить, чтобы такой процесс присоединения пятого электрона был аналогичен, согласно принципу соответствия, с процессом, связанным с излучением спектра. Приходится предположить, что четыре электрона с их необычайно симметричной конфигурацией орбит удерживают новые электроны вдали, так что они связываются в орбитах другого типа.

Орбиты, появляющиеся при связывании седьмого электрона в атоме азота и 7-го, 8-го, 9-го и 10-го электронов в следующих элементах, — круговые орбиты типа 2_2 . Диаметр этих орбит значительно больше диаметра орбит двух внутренних электронов, но, тем не менее, они лежат внутри области, в которой движутся четыре следующие электрона. Вытянутые участки эксцентричных 2_1 -орбит должны поэтому несколько выступать за круговые 2_2 -орбиты. Я не предполагаю останавливаться ближе на вопросе о последовательном захвате и связывании новых электронов, для этого требуется точное исследование взаимодействий в движении электронов по двум типам двуквантных орбит. Укажу только, что в атоме неона, где необходимо предположить существование четырех 2_2 -орбит, плоскости этих орбит обладают не только высокой степенью пространственной симметрии одна в отношении к другой, но образуют гармоническую конфигурацию и в отношении к четырем эллиптическим 2_1 -орбитам. Взаимодействие такого рода без совпадения плоскостей орбит осуществимо только при конфигурации орбит в обеих подгруппах с систематическим отклонением от тетраэдрической симметрии. Электронная группа с двуквантными (2_1 и 2_2) орбитами в атоме неона будет поэтому обладать только одной простой осью симметрии; совпадающей, как это необходимо предположить, с осью сим-

метрии конфигурации внутренней группы двух электронов на одноквантных орбитах.

В отношении объяснения ясно выраженного электроотрицательного характера кислорода и фтора, элементов, предшествующих неону и имеющих атомные номера 8 и 9, нужно подчеркнуть следующее. Стремление нейтральных атомов этих элементов образовать путем захвата новых электронов отрицательные ионы, обладающие строением подобным нейтральному атому неона, нужно приписать не только большей симметрии и увеличивающейся поэтому прочности электронной конфигурации. Существенно также то, что новые захваченные электроны расположатся внутри области 2_1 -орбит. Это обстоятельство обуславливает разницу элементов второй и первой половины второй группы периодической системы: в первой половине названных элементов существует только один тип двухквантных орбит.

Мы переходим к вопросу о строении атомов элементов третьего периода системы элементов и сталкиваемся прежде всего с задачей о способе связывания одиннадцатого электрона в атоме. Отношения здесь подобны тем, с которыми мы встретились при исследовании захвата седьмого электрона. Так же, как и в атоме углерода, конфигурация атома неона была бы существенно или совершенно искажена захватом нового электрона на орбиту 2_2 . Как и в случае 3-го и 7-го электрона, можно ожидать, что 11-й электрон расположится на орбите нового типа 3_1 . Электрон, движущийся по такой орбите, будет находиться большей частью вне конфигурации десяти первых электронов; в некоторые моменты пути он, однако, проникает не только в области 2_1 и 2_2 -орбит, но даже и в области, где его расстояние от ядра будет меньше радиуса одноквантных орбит двух первых захваченных электронов. Это обстоятельство, чрезвычайно важное для понимания устойчивости атома, приводит к такому интересному результату. В атоме натрия электрон во внешних частях орбиты будет двигаться в поле, мало отличающемся от поля вокруг ядра атома водорода; тем не менее размеры соответствующих частей орбиты 11-го электрона натрия существенно отличаются от размеров 3_1 -орбиты атома водорода. Причина этого в том

что хотя 11-й электрон находится в области орбит десяти первых электронов в течение очень короткого времени, тем не менее данная часть пути существенна для определения главного квантового числа; движение электрона для внутренней части пути очень мало отличается от движений ранее связанных электронов на 2_1 -орбитах.

В связи с этим находится неопределенность, существующая до сих пор в отношении определения квантовых чисел стационарных состояний таких спектров, как разобранный выше спектр натрия (ср. стр. 94). Вопрос этот поднимался неоднократно. Например, Рождественский, на основании формального сравнения спектральных термов различных щелочных спектров с термами водородного спектра полагал возможным сделать вывод, что нормальное состояние соответствует 2_1 -орбите, а не 1_1 -орбите, как можно было бы думать. Такая интерпретация соответствует, например, численным значениям n на схематическом рис. 2 на стр. 94, указывающим стационарные состояния атома натрия. В связи с попыткой объяснить большую разницу S термов, с одной стороны, и P , D термов щелочных спектров—с другой, сказывающуюся в величинах постоянных α_k уравнения (12), Шредингер (Schrödinger) приходит к такому же результату. Он предполагает, что „внешний“ электрон в состояниях, в отличие от P и D состояний, находится во время своего обращения частью внутри области орбит внутренних электронов. В особенности последнее исследование содержит много существенных указаний. Нам придется, однако, предполагать, как увидим, что соотношения у различных щелочных спектров существенно разнятся. В спектре лития первые термы S и P рядов соответствуют 2_1 - и 2_2 -орбитам, наоборот, у натрия приходится предполагать, что первый спектральный терм в S ряду соответствует 3_1 -орбите; более точное изучение показывает, что даже первый терм P серии соответствует не 2_2 -орбите, как указано на чертеже, а 3_3 -орбите. Интерпретация, положенная в основу черт. 2, приводит в частности к тому следствию, что P термы должны быть меньше, чем водородные термы, соответствующие тому же главному квантовому числу. Для объяснения этого обстоятельства пришлось бы рассматривать среднее действие внутренних электронов, как отталкивание, большее, чем то, которое производилось бы в случае соедине-

ния общего электрического заряда в центре атома. Мы не можем ожидать этого на основании представлений о строении атома, подобных развиваемым здесь. Последний захваченный электрон будет временами пробегать внутри орбит ранее захваченных электронов; для малых значений k это обстоятельство приведет к тому, что действие внутренних электронов в общем будет соответствовать некоторому фиктивному отталкиванию, значительно меньшему, чем то, которое вызывалось бы соединенным зарядом внутренних электронов. Вместо кривых, проходящих сверху справа вниз налево, на чертеже 2, между точками, которые должны представлять стационарные состояния с тем же главным квантовым числом,

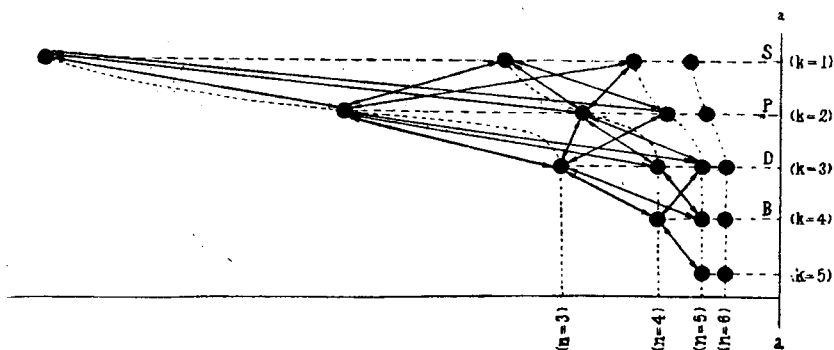


Рис. 3.

мы получаем теперь кривые, проходящие слева направо приблизительно так, как это изображено на рис. 3; квантовые числа, соответствующие стационарным состояниям, указаны на основании новой интерпретации.

Сравнивая оба чертежа (рис. 2 и 3), мы видим, что в первой интерпретации спектр натрия описывается просто, как искаженный спектр водорода; на рис. 3 изображено такое „искажение“ водородного спектра, в котором исчезло несколько термов с низшими порядковыми числами. В связи с вопросом об объяснении спектра натрия на основании изложенной модели атома, можно указать, что эта модель не только объясняет величину термов натронного спектра, но дает естественное толкование комплексности P и D рядов, как следствия отклонения конфигурации первых десяти связанных электронов от чистой центральной симметрии. Этот недостаток сим-

метрии вызывается конфигурацией двух внутренних электронов и распространяется к периферии атома потому, что 2_1 -орбиты часто проникают в область этих электронов.

Изложенные соображения о возникновении спектра натрия дают одновременно объяснение его электро-положительных свойств. Спектр атома показывает, а модель атома делает понятным, что последний электрон в атоме натрия связан еще слабее, чем последний электрон атома лития. В связи с этим можно указать, что уменьшение прочности связи валентного электрона в семействе щелочных металлов с повышением атомного номера позволяет понять одновременное возрастание атомного объема. На основании своих работ о рентгеновских спектрах Зоммерфельд держался прежде мнения, что возрастание атомных объемов подтверждает предположение о возрастании главного квантового числа, связанного с орбитой валентного электрона, на единицу при переходе от одного щелочного металла к следующему; такое предположение совпадает с нашими воззрениями. Позднее, однако, в связи со своими исследованиями о сериальных спектрах, Зоммерфельд решительно отказался от своего предположения, которое приводит на первый взгляд к возрастанию атомных объемов, значительно большему, чем это наблюдается. Это обстоятельство просто объясняется, если принять во внимание, что орбита валентного электрона частью пробегает в области внутренних конфигураций; „эффективное квантовое число“ внешней почти эллиптической петли орбиты будет значительно меньше, чем главное квантовое число всей центральной орбиты. Замечу еще, что Фегард (Vegard), также опираясь на исследования рентгеновских спектров, высказал предположение о возрастании квантовых чисел для электронных орбит в группах атома, считая от ядра наружу. Основываясь на этом, он ввел предположение о связи числа электронов в атомных группах с длиной периода системы элементов. Эти воззрения представляют определенную формальную аналогию с результатами, излагаемыми ниже. Однако и соображения Фегарда не дают точки опоры для ближайшего исследования образования групп и их устойчивости, и, следовательно, отсутствует основа для полного понимания свойств элементов.

Переходя от натрия к другим веществам третьего периода системы элементов, мы имеем при захвате 12-го, 13-го и 14-го

электронов отношения, совершенно аналогичные тем, с которыми мы встретились при рассмотрении захвата 4-го, 5-го и 6-го электронов. Можно предполагать, что в нейтральном атоме кремния имеется конфигурация электронов, в которой 4 последних захваченных электрона движутся по 3_1 -орбитам; эти орбиты, подобно 2_1 -орбитам углерода, образуют столь симметричную конфигурацию, что захват нового электрона (в других атомах) на 3_1 -орбиту невозможен. 15-й электрон у элементов с более высоким атомным номером будет захватываться поэтому на орбиту нового типа. В отличие от 7-го электрона эта орбита не будет, однако, круговой, но эксцентричной вращающейся орбитой типа 3_2 . Это тесно связано с тем обстоятельством, что эксцентрическая орбита соответствует большей прочности связи электрона, чем круговая с тем же главным квантовым числом: в первом случае электрон в некоторые промежутки времени будет проникать глубоко внутрь атома. 3_2 -орбита не будет, правда, достигать областей 1_1 -орбит, однако она может приближаться к ядру на расстояния значительно меньшие, чем радиусы 2_2 -круговых орбит. Отношения для 16-го, 17-го и 18-го электронов таковы же, как и для 15-го. Мы можем ожидать поэтому для атома аргона конфигурацию, в которой 10 внутренних электронов движутся по орбитам того же типа, как и в атоме неона; восемь последних электронов движутся по четырем 3_1 - и четырем 3_2 -орбитам, при чем можно предполагать, что отношения симметрии соответствуют конфигурации двухквантовых орбит атома неона. Такое представление делает понятным качественное сходство в свойствах неона и аргона, а также элементов во втором и третьем периоде; одновременно оно открывает возможность естественного объяснения важных количественных различий в свойствах этих гомологичных элементов.

Переходя к четвертому периоду системы элементов, мы встречаем сначала вещества, аналогичные в химическом отношении с элементами начала двух предыдущих периодов. Этот факт находится в согласии с тем, чего можно было ожидать заранее. Мы представляем себе, что 19-й электрон связывается в орбите нового типа— 4_1 . Отношения, на которые мы указывали при рассмотрении захвата 11-го электрона в

атоме натрия, выступают здесь еще резче, вследствие больших значений квантовых чисел, определяющих орбиты внутренних электронов. Внутренняя петля 4_1 -орбиты почти совпадает с 3_1 -орбитой, поэтому размеры внешних частей орбиты 19-го электрона атома калия не только сильно отличаются от размеров 4_1 -орбиты водородного атома, но, как этого следует ожидать, почти совпадают с размерами водородной орбиты типа 2_1 , приблизительно вчетверо меньшей, чем размеры орбиты 4_1 . Этот результат дает сразу возможность учесть основные черты спектральных и химических свойств калия. Подобные же результаты получаются для кальция, нейтральный атом которого содержит два валентных электрона на 4_1 -орбитах. Элементы высших атомных номеров четвертого периода, однако, как известно, все более и более отличаются от соответствующих элементов в третьем периоде. Семейство железных металлов уже существенно отлично по свойствам от элементов предыдущего периода. Переходя еще к более высоким атомным номерам, мы встречаемся с рядом веществ, снова приближающихся в химическом отношении к элементам последней части предыдущего периода; атомному номеру 36 соответствует снова благородный газ криптон.

Эти соотношения соответствуют нашим ожиданиям. При рассмотрении образования и устойчивости электронных конфигураций атомов трех первых периодов, мы основывались на том, что каждый из 18 первых электронов в следующем элементе связан в орбите с тем же главным квантовым числом. Это неверно, как легко видеть, в отношении 19-го электрона. С возрастанием заряда ядра и связанным с этим уменьшением разницы силовых полей внутри и вне области орбит 18 первых захваченных электронов, размеры той части 4_1 -орбиты, которая расположена вне области внутренней конфигурации, все больше приближаются к размерам четырехквантовой орбиты, рассчитанной без учета взаимодействий электронов атома. При возрастающем атомном номере настает, наконец, момент, когда 3_3 -орбита соответствует более сильной связи 19-го электрона, чем 4_1 -орбита. Это происходит в самом начале четвертого периода.

Изучение спектра калия непосредственно показывает, что 4_1 -орбита соответствует связи, вдвое более сильной чем связь в орбите 3_3 , относящейся к первым членам D -ряда. У кальция

дело обстоит совершенно иначе. Здесь мы должны рассматривать не дуговой спектр, соответствующий связыванию 20-го электрона, а спектр искровой, относящийся к захвату 19-го электрона. Искровой спектр магния весьма похож в отношении спектральных термов различных рядов на спектр натрия, только постоянная формулы (12) вчетверо больше постоянной Ридберга.

Но в искровом спектре кальция мы встречаем своеобразные особенности: первый терм D -серии больше, чем

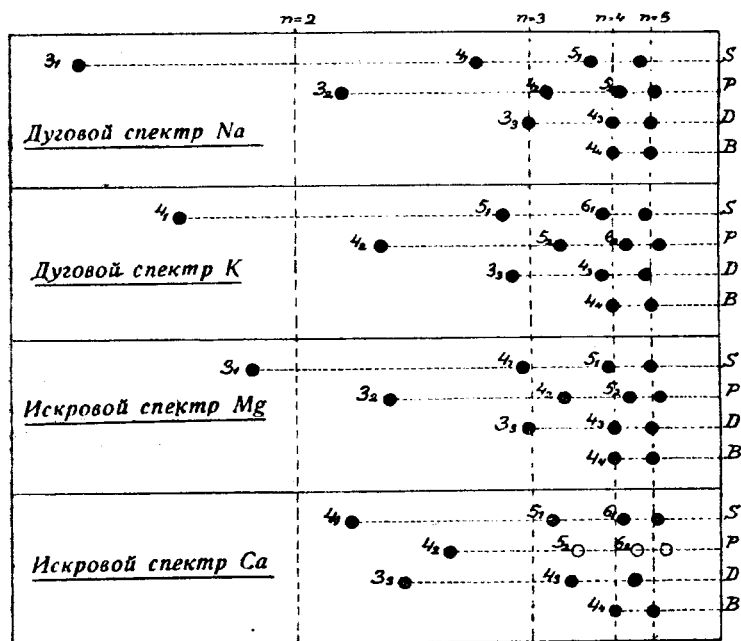


Рис. 4.

первый терм P -серии, и только немного меньше, чем первый терм S -серии, соответствующий связи 19-го электрона в нормальном состоянии. Это иллюстрируется на рис. 4, схематически изображающем стационарные состояния дуговых спектров натрия и калия и искровых спектров магния и кальция. Так же, как и на рис. 1 и 2 спектра натрия, и в данном случае, при выбранном масштабе, комплексность термов не могла быть отмечена, и числа около стационарных состояний относятся только к квантовым числам n и k . Для сравнения масштаб, в

котором нанесена энергия различных состояний, взят для искровых спектров вчетверо меньше, чем для дуговых. Таким образом перпендикулярные линии, обозначенные различными величинами n , соответствуют в дуговых спектрах термам водородного спектра, в искровых — термам искрового гелиевого спектра. Если мы проследим на чертеже изменение относительной силы связи 19-го электрона в 4_1 и 3_3 -орбитах от калия до кальция, то увидим, что нужно быть готовым к тому, что в следующем элементе — скандии — 3_3 -орбита будет соответствовать более прочной связи 19-го электрона, чем 4_1 -орбита. Но и на 3_3 -орбите связь 19-го электрона в атоме будет слабее, чем связь первых 18 электронов, как это ясно из предыдущего; это согласуется с электроположительными свойствами скандия в химических соединениях, где он выступает трехвалентным.

В следующих элементах в нормальном состоянии атома появится большее число электронов на 3_3 -орбите; число таких орбит будет зависеть от прочности связи электронов в сравнении с прочностью на 4_1 -орбите, на которой во всяком случае движется последний захваченный электрон. В отношении образования и прочности атомов мы встречаемся здесь с соотношениями, существенно отличными от тех, которые нами рассмотрены в предыдущих периодах системы элементов. В отличие от прежнего, с возрастанием атомного номера, мы имеем дело с образованием одной из внутренних электронных групп атома, в нашем случае — с группой электронов на трехквантных орбитах. Только в том случае, когда образование такой группы завершается, мы можем с возрастанием атомного номера ожидать изменения в свойствах элементов, подобного тому, с которым мы имели дело в предыдущих периодах. Анализ свойств элементов последней части четвертого периода показывает непосредственно, что соответствующая группа в ее завершенной форме должна содержать 18 электронов; мы должны думать, например, что криптон, кроме группы одноквантных, двухквантных и трехквантных орбит, имеет симметричную конфигурацию 8 электронов в четырехквантных орбитах (четыре 4_1 -орбиты и четыре 4_2 -орбиты).

Спрашивается: как представлять себе образование группы электронов на трехквантных орбитах? По аналогии со строением электронной группы на дву-

квантных орбитах можно было бы на первый взгляд ожидать, что законченная группа трехквантных орбит состоит из трех подгрупп по 4 электрона, расположенных на орбитах типов 3_1 , 3_2 и 3_3 ; общее число электронов 12 вместо 18, как это необходимо предположить для понимания свойств элементов. Ближайшее рассмотрение показывает ошибочность такого предположения. Устойчивость конфигурации 8 электронов на двухквантных орбитах в неоне объясняется не только симметрией электронных подгрупп, состоящих из электронов на 2_1 и 2_2 -орбитах, но также возможностью привести орбиты этих подгрупп в гармонические отношения одну относительно другой. В электронных группах с трехквантными орбитами дело обстоит иначе: три подгруппы по четыре орбиты не могут быть столь же просто приведены во взаимодействие. Наоборот, захват электронов на 3_3 -орбиты, нарушает гармонию конфигурации орбит двух первых подгрупп и их взаимодействия; такое нарушение произойдет во всяком случае, когда с повышением атомного номера мы дойдем до того пункта, где 19-й электрон связан уже не столь слабо в сравнении с ранее захваченными электронами в трехквантных орбитах, как в атоме скандия, но вытягивается вглубь атома, двигаясь, главным образом, в области внутренних электронов. Нужно думать, что это уменьшение гармонии „открывает“, так сказать, ранее „замкнутую“ конфигурацию электронов на 3_1 и 3_2 -орбитах, вследствие чего становится возможным захват дальнейших электронов такого типа. Что касается конечного результата, то число 18 указывает на образование группы из трех подгрупп по 6 электронов. Хотя до сих пор невозможно проследить шаг за шагом образование этой группы, тем не менее наше заключение довольно интересно подтверждается тем, что три конфигурации, каждая из 6 электронных орбит, могут быть чрезвычайно просто ориентированы одна относительно другой. Эта конфигурация подгрупп не обладает, однако, тетраэдрической симметрией, как группы двухквантных орбит углерода; здесь симметрия может быть названа тригональной. Несмотря на большое различие в свойствах рассматриваемых элементов, можно сказать при ближайшем изучении, что завершение группы в 18 электронов в трехквантных орбитах сказывается почти так же, как и завершение группы двухквантных орбит. Мы видим, что эта завершенность определяет не только не-

активность неона, но также электроотрицательные свойства предыдущих и электроположительные свойства последующих элементов. Отсутствие благородного газа с внешней группой в 18 электронов на трехквантных орбитах объясняется просто тем, что размеры 3_z -орбиты значительно больше размеров 2_z -орбиты, устанавливающейся под влиянием того же силового поля. Следствием этого является то, что трехквантная группа не может служить внешней группой нейтрального атома, но появится только в положительно заряженном ионе. В характерном уменьшении валентности меди, сказывающемся в появлении медных ионов, мы усматриваем стремление к завершению симметричной электронной конфигурации, что подтверждается спектром меди. В отличие от сложности спектров предыдущих элементов, являющейся результатом несимметрии внутренней системы, дуговой спектр меди по своему типу близок к спектру натрия. Несомненно это сходство нужно приписать тому обстоятельству, что ион меди, подобно иону натрия, обладает простой симметричной структурой. Различие строения внешних электронных групп этих ионов сказывается, однако, в значительной разнице спектральных термов, точно так же, как и в расстоянии дублетов медного и натронного спектра. С другой стороны, соединения меди показывают, что группа трехквантных орбит меди не обладает прочностью связи двухквантной группы натрия. Только в следующем элементе—цинке, являющемся двухвалентным, электроны трехквантной группы настолько сильно связаны, что они не отщепляются при обыкновенных химических процессах.

Развитые выше представления об образовании и строении элементов четвертого периода позволяют не только понять в общих чертах химические и спектральные свойства этих веществ, но подтверждаются рассмотрением характерных особенностей другого типа. Как известно, элементы четвертого периода отличаются в различных отношениях от веществ предыдущих периодов, именно частью магнитными свойствами, частью своеобразной окраской соединений. Конечно, парамагнетизм и окраска существуют и у веществ предыдущих периодов, но, однако, не в соединениях, где атомы являются ионами. Многие элементы четвертого периода обладают даже в диссоциированных водных растворах ясно выраженными парамагнитными свойствами и характерной окраской.

Значение этих факторов подчеркнуто, между прочими, Ладенбургом в связи с его соображениями о свойствах элементов в периодической системе, о которых мы говорили выше (стр. 89). Лэнгмюр для объяснения различия четвертого периода от предыдущих периодов системы элементов предполагает, что, кроме слоев по 8 электронов, которые служили для истолкования свойств предыдущих периодов, существует еще слой, в котором могут поместиться 18 электронов; этот слой занимается полностью только в криптоне, последнем элементе четвертого периода. В отличие от Лэнгмюра, Ладенбург представляет себе, что в четвертом периоде, по некоторой, ближе не определяемой, причине, между внутренней электронной конфигурацией, появляющейся уже у аргона, и внешней группой валентных электронов образуется некоторый „промежуточный слой“, образование которого начинается у скандия и завершается в конце семейства железных металлов. В качестве подтверждения этой гипотезы, Ладенбург приводит не только химические свойства элементов четвертого периода, он указывает также, что парамагнетизм и окраска возникают как раз у элементов, в которых постепенно развивается указанный промежуточный слой. Мы видим, что между воззрениями Ладенбурга о возникновении четвертого периода системы элементов и нашими соображениями имеется некоторое формальное сходство. Эти соображения как раз и дают возможность понять гипотезу Ладенбурга на основании непосредственного рассмотрения условий образования атома.

Обычные электродинамические представления не дают нам достаточного основания для объяснения атомного магнетизма. Этому не приходится удивляться, если вспомнить, что те же представления не могут объяснить также явлений излучения, обусловленных тесным взаимодействием электрических и магнитных сил, возникающих при движении электронов. Независимо от того, как разрешится это затруднение, можно сделать вероятную гипотезу о том, что появление магнетизма связано с отсутствием симметрии во внутреннем строении атома. Благодаря этому, магнитные силы, возникающие при движении электронов, не могут образовать системы силовых линий, замкнутых в самом атоме. В отличие от элементов предыдущих периодов, положительные или отрицательные

ионы которых обладают ясно выраженной симметрией, в веществах четвертого периода атомы содержат электроны на трехквантных орбитах в переходной стадии между симметричной конфигурацией 8 и 18 электронов, и потому ионы обладают несимметричной электронной конфигурацией. Коссель (Kossel) указал, что экспериментальные данные чрезвычайно просты; ионы соответствующих элементов с равным числом электронов имеют один и тот же магнитный момент. В согласии с предположениями о строении меди и цинка опыт показывает, что магнетизм исчезает как раз для ионов с 28 электронами, где, как мы уже указывали, существует законченная группа трехквантных орбит. В целом анализ магнитных свойств элементов четвертого периода оставляет живое впечатление о существовании здесь некоторой „раны“ в симметричном в остальных случаях строении атома; при постепенном переходе от одного элемента к другому мы становимся свидетелями возникновения и излечения этой раны. Можно надеяться, что ближайшее исследование магнетизма даст в руки путеводную нить для детального понимания процесса постепенного развития электронной группы трехквантных орбит.

Окраска ионов также подтверждает развитое выше воззрение о строении атомов четвертого периода. Согласно постулатам теории квантов, мы должны представлять себе, что как поглощение, так и излучение света происходит при переходах между стационарными состояниями. Наличие окраски, т.е. поглощение света в видимой части спектра, показывает возможность переходов в атоме, сопровождающихся изменением энергии порядка величин, наблюдающихся в оптическом спектре. В противоположность ионам предыдущих периодов с сильно связанными электронами, мы можем заранее ожидать возможность переходов указанного типа у элементов четвертой группы; образование и завершение группы трехквантных орбит протекает все время, так сказать, в борьбе с возможностью связывания электронов в орбитах с более высоким квантовым числом. Надо думать поэтому, что число появляющихся трехквантных орбит определяется тем, что электроны в этих орбитах сильнее связаны, чем в орбитах 4_1 ; связывание электронов в трехквантных орбитах должно продолжаться до тех пор, когда, так сказать, установится равновесие захвата электронов в орбиты обоих типов. Это обстоятельство

тесно связано не только с окраскою ионов, но и со склонностью элементов четвертого периода образовывать ионы различных валентностей в противоположность элементам первых периодов, где заряд ионов в водных растворах всегда постоянен для данного элемента.

По отношению к следующим элементам периодической системы наш анализ может развиваться по естественной аналогии с вышесказанным. Рассматривая первые элементы пятого периода мы должны предполагать, как это явствует из дугового спектра рублидия и искрового спектра стронция, что 37 и 38 электроны связаны в 5_1 -орбите. Искровой спектр стронция указывает, однако, на существование 4_3 -орбит; нужно думать поэтому, что в пятом периоде, содержащем, как и четвертый, 18 элементов, мы имеем дело с дальнейшей стадией образования группы четырехквантных орбит. Первой стадией этой группы можно считать криптон с симметричной конфигурацией из двух подгрупп по 4 электрона на 4_1 и 4_2 -орбитах. Дальнейшее предварительное завершение этой группы имеется в серебре в симметричной конфигурации трех подгрупп по 6 электронов на орбитах типа 4_1 , 4_2 и 4_3 . Все сказанное об образовании электронной группы трехквантных орбит сохраняет силу и для рассматриваемой стадии развития группы четырехквантных орбит, так как мы не делали предположений об абсолютных значениях квантных чисел и о форме орбит, определяя только число рассматриваемых типов орбит. Интересно, однако, в то же время отметить, что элементы пятого периода несколько разнятся от элементов предыдущих периодов, что соответствует разнице типов орбит. Отклонения от характерных для второго и третьего периода отношений валентностей наблюдаются в пятом периоде позднее, чем в четвертом; в четвертом периоде титан имеет уже определенное стремление к переменной валентности, соответствующий элемент пятого периода—циркон—постоянно четырехвалентен, так же, как углерод во втором и кремний в третьем периоде. Простое исследование кинематических свойств электронных орбит показывает, что электрон в эксцентричной 4_3 -орбите элемента пятого периода слабее связан, чем электрон в круговой 3_3 -орбите соответствующего элемента четвертого

периода; электроны же, связанные в эксцентрических орбитах типов 5_1 и 4_1 , обладают почти одинаковой прочностью связи.

В конце периода, в ксеноне, с атомным номером 54, мы можем ожидать, кроме уже указанных конфигураций 2 одно-квантных, 8 двухквантных, 18 трехквантных и 18 четырехквантных орбит, еще симметричную конфигурацию из двух подгрупп по 4 электрона на 5_1 и 5_2 -орбитах.

Для элементов с более высоким атомным номером мы должны прежде всего предположить, как показывают спектры цезия и бария, что 55-й и 56-й электроны связываются в 6_1 -орбитах; нужно быть, однако, готовым натолкнуться на совершенно новые соотношения. Можно предполагать, что при возрастании заряда ядра настанет не только момент, когда электрон в 5_3 -орбите будет связываться прочнее, чем в 6_1 -орбите, но и 47-й электрон не будет захватываться в 5_1 -орбиту, а в орбиту 4_4 , где связь электрона будет прочнее; это соответствует тому моменту в элементах третьего периода, когда 19-й электрон впервые, вместо 4_1 -орбиты, связывается в 3_3 -орбите. Дойдя до этого места, можно ожидать, что с возрастанием атомного номера мы натолкнемся на группу элементов, следующих один за другим, обладающих, подобно семейству железных металлов, почти одинаковыми свойствами. В данном случае это выступает еще сильнее, так как мы имеем дело с последовательным образованием электронных конфигураций, находящихся в глубине атома. Вы, конечно, поняли, что я имею в виду простое объяснение наличия семейства редких земель в начале шестого периода системы элементов. Из длины шестого периода мы можем непосредственно определить число электронов (именно 32), присутствующих после окончательного развития в группе электронов на четырехквантных орбитах. По аналогии с соотношениями в группе с трехквантными орбитами можно заключить, что завершенная группа содержит по восьми электронов в каждой из четырех подгрупп. Хотя нет еще возможности проследить развитие группы шаг за шагом, мы можем все же и в данном случае получить из простых соображений основания для теоретического понимания появления симметричной конфигурации, именно 32 электронов. Я укажу в связи с этим, что симметричное расположение у четырех подгрупп по шести электронов недостижимо без совпадения плоскостей орбит; та-

кое соотношение возможно, однако, между тремя подгруппами с конфигурацией, обладающей тригональной симметрией. Затруднения, с которыми мы встречаемся в этом случае, делают вероятным предположение, что симметричная конфигурация осуществима при четырех подгруппах по 8 электронов; конфигурация орбит при этом должна обладать осевой симметрией.

Так же, как и в семействе железных металлов четвертого периода, наше объяснение наличия семейства редких земель в шестом периоде подтверждается исследованием магнитных свойств этих элементов. Несмотря на большое сходство в химическом отношении, члены семейства редких земель обладают весьма различными магнитными свойствами; некоторые показывают ничтожный магнетизм, другие же обладают атомным магнитным моментом, превышающим момент всех других исследованных веществ. Точно так же окраска соединений редких земель получает простое объяснение по аналогии с элементами четвертого периода. Кроме завершения образования группы четырех квантных орбит у веществ шестого периода, мы наблюдаем вторую стадию образования группы пятиквантных орбит, проявляющуюся в семействе платиновых металлов, а также первую предварительную ступень образования шестиквантной электронной группы в радиоактивном, химически недейтельном газе нитоне, замыкающем период. В атоме этого элемента мы должны предполагать существование 2 одноквантных, 8 двухквантных, 18 трехквантных, 32 четырехквантных, 18 пятиквантных орбит и, кроме того, внешнюю симметричную конфигурацию 8 электронов в шестиквантных орбитах, состоящую из двух подгрупп по четыре электрона на 6_1 и 6_2 -орбитах.

Фундаментальное различие нашей модели от статической модели Лэнгмюра лежит в том, что мы рассматриваем конфигурации электронов, движущихся один около другого с большей скоростью, так что электроны „внешних“ групп проникают во время своего обращения в область орбит электронов „внутренних“ групп.

Независимо от этого мы видим, что порядок электронных групп атома, который мы получаем, прослеживая захват каждого электрона, существенно отличен от расположения групп в теории Лэнгмюра. Аналогично приему, примененному для объяснения различия свойств элементов четвер-

того периода в сравнении с элементами предыдущих периодов Лэнгмюр объясняет свойства элементов шестого периода тем, что в атоме, кроме слоев с 2, 8, 8, 18 и 18 электронами, — слоев, использованных для интерпретации элементов предыдущих периодов, имеется еще слой с 32 местами для электронов; слой полностью заполняется в нитоне.

[В связи с вопросом о расположении групп в атоме, затронутым в докладе, интересно указать, что недавно в „*Journal of the American Chemical Society*“ появилась работа Бэри (Bury), в которой пересматриваются химические свойства элементов на основании представлений, аналогичных взглядам Льюиса и Лэнгмюра. Бэри подчеркивает, что объяснение свойств элементов поздних периодов может быть сделано значительно проще, чем у Лэнгмюра. Нужно предположить (подобно тому, как это делает Ладенбург), что возникновение четвертого и пятого периодов связано с завершением внутренних электронных групп; появление семейства редких земель в шестом периоде также объясняется подобным же завершением внутренней группы атома. Такое воззрение уже высказывал Фегард на основании исследования рентгеновских спектров. Бэри упоминает о моей первой заметке в „*Nature*“, в которой в общих чертах излагается развиваемая здесь картина атома, однако не высказывается по вопросу о причине возникновения и устойчивости различных электронных групп в атоме].

Переходя, наконец, к седьмому и последнему периоду системы элементов, мы в праве ожидать появления семиквантных орбит в нормальном состоянии атома. В нейтральном атоме радия, кроме конфигурации электронов, соответствующей нитону, появятся два электрона на 7_1 -орбитах. Эти электроны во время своего обращения будут не только проникать в области орбит с меньшим главным квантовым числом, но и на такие расстояния от ядра, которые меньше радиусов внутренних одноквантных орбит. Свойства элементов седьмого периода очень напоминают свойства веществ пятого периода. В противоположность шестому периоду в начале седьмого нет элементов, аналогичных редким землям. В полном соответствии с тем, что мы говорили об отношении свойств элементов четвертого к элементам пятого периода, вышеприведенное обстоятельство объясняется тем, что эксцентрическая 5_4 -орбита соответствует более слабой связи 79-го электрона в атоме

седьмого периода, чем связь 47-го электрона в круговой орбите элемента шестого периода; разница в прочности связи этих электронов на 6_1 -орбите и на 5_1 остается незначительной.

Как известно, седьмой период до сих пор остается незамкнутым, так как мы не знаем элемента с атомным номером более 92; по всей вероятности, это связано с радиоактивностью последних элементов системы; повидимому, атомные ядра с зарядом бóльшим 92, недостаточно устойчивы и не могут наблюдаться в тех условиях, в которых мы изучаем свойства элементов. Довольно заманчивая задача — набросать картину строения атомов с порядковым номером больше 92, образующихся захватом и связыванием электронов в поле ядра, и отсюда определить химические свойства этих гипотетических элементов. Я не предполагаю, однако, останавливаться на этом вопросе, так как развитая мною интерпретация свойств фактически наблюдаемых веществ делает для вас и без того ясным способ подхода к решению такой задачи. Лучшей сводкой результатов наших соображений, может быть, послужит следующая таблица, содержащая символическое изображение строения атомов благородных газов, замыкающих шесть первых периодов системы элементов. Для бóльшего оттенения общей тенденции в таблице приведена также предполагаемая конфигурация электронов следующего атома, с теми же свойствами, как и остальные благородные газы.

| Элемент. | Атомный номер. | ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ НА n_k ОРБИТЕ. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----------------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|
| | | 1, | 2 ₁ | 2 ₂ | 3 ₁ | 3 ₂ | 3 ₃ | 4 ₁ | 4 ₂ | 4 ₃ | 4 ₄ | 5 ₁ | 5 ₂ | 5 ₃ | 5 ₄ | 5 ₅ | 6 ₁ | 6 ₂ | 6 ₃ | 6 ₄ | 6 ₅ | 6 ₆ | 7 ₁ | 7 ₂ | 7 ₃ | |
| Гелий . . | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Неон . . | 10 | 2 | 4 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Аргон . . | 18 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Криптон | 36 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 4 | 4 | — | — | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ксенон . . | 54 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — | 4 | 4 | — | — | — | | | | | | | | | | |
| Иттон . . | 86 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | 6 | 6 | — | — | 4 | 4 | — | — | — | — | | | | |
| ? | 118 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | — | 6 | 6 | 6 | — | — | — | — | 4 | 4 | — |

Для дальнейшей иллюстрации результатов, изложенных в докладе, на рис. 5 мы даем такое расположение периодической системы элементов, в котором делается попытка наглядного изображения связи между периодами и ступенчатым образованием электронных групп в атоме с возрастанием

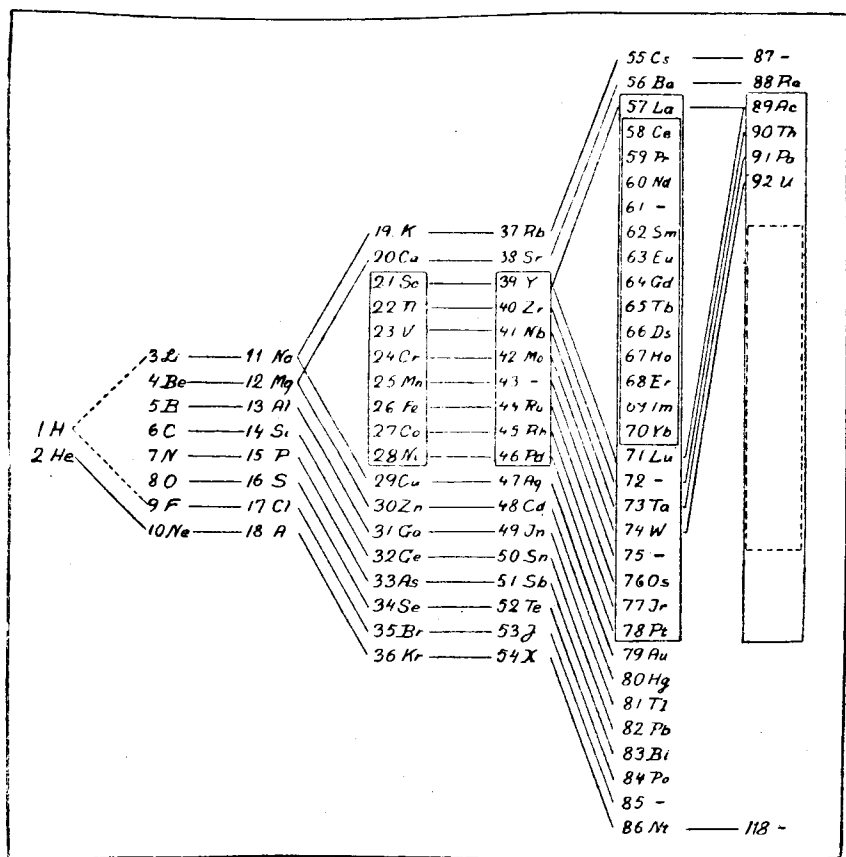


Рис. 5.

атомного номера. Это развитие электронных групп отмечается на таблице рамками, в которые заключается ряд элементов, в атомах которых постепенно образуется „внутренняя“ электронная группа. В четвертом и пятом периодах имеются, например, простые рамки, указывающие на полное завершение группы электронов в трехквантовых орбитах и на предпослед-

ную ступень развития группы четырехквантных орбит. В шестом периоде понадобилось ввести две рамки, охватывающие одна другую; внутренняя рамка соответствует последней ступени развития группы четырехквантных орбит, сказывающейся в появлении редких земель; это происходит в том месте системы, где начинается уже третья ступень развития группы пятиквантных орбит, отмеченная внешней рамкой. В связи с этим нужно отметить, что число элементов, заключенных во внутреннюю рамку, короче, чем общее число элементов, считааемых за редкие земли. Относительно конца этого семейства, как известно, существует неопределенность, проистекающая от того, что элемент с атомным номером 72 с уверенностью неизвестен.*) Теория, однако, позволяет заключить, как это и отмечено на чертеже, что электронная группа с четырехквантными орбитами полностью сформирована уже у лютеция (атомный номер 71). Этот элемент должен быть поэтому последним в ряду веществ с аналогичными свойствами в первой половине шестого периода; на месте 72 следует ожидать элемента гомологического по своим физическим и химическим свойствам циркону и тору. Этот пункт указан уже Бэри в связи с его соображениями, изложенными выше (стр. 130). В седьмом, незаконченном периоде рамка, начерченная сплошной чертой, указывает на третью ступень развития электронной группы с шестиквантными орбитами, начало которой в актинии. Пунктирная рамка отмечает предпоследнюю ступень развития группы с пятиквантными орбитами, не наблюдавшуюся до сих пор, но относительно которой можно предполагать, что она начинается вскоре после урана, если уже не в самом уране. Линии, соединяющие элементы различных периодов, указывают на сходство химических и физических свойств соответствующих элементов. Подобное изображение периодической смены свойств элементов предложено еще больше, чем 20 лет тому назад, Юлиусом Томсеном (Julius Thomsen); такой прием представляет большую свободу сравнения свойств элементов с представлениями о строении атомов, чем обычные способы изображения.

Исключительное положение элементов, заключенных в рамки, в отношении гомологичности отмечается на рис. 5 тем, что

*) Добавление V. *Прим. перев.*

ни одна соединительная линия не проведена между такими веществами, которые занимают неодинаковое положение относительно рамок, несмотря на большое сходство многих из таких веществ в различных отношениях. В обычных начертаниях периодической системы, например, отмечается прямо или косвенно большое сходство в химическом отношении алюминия и скандия: оба элемента определенно электроположительны и трехвалентны. Это объясняется схожим строением трехвалентных ионов этих элементов; на основании наших более детализированных представлений о строении атомов, следует, однако, ожидать существенной разницы во многих физических свойствах алюминия и скандия, так как характер связи трех последних электронов в обоих случаях весьма различен. Таким образом, например, непосредственно объясняется большое различие сериальных спектров алюминия и скандия. Несмотря на то, что спектр скандия еще недостаточно разобран, можно утверждать, что указанное различие значительно более резко, чем, например, между дуговыми спектрами натрия и меди; эти последние спектры обладают совершенно аналогичным строением, если только не обращать внимание на абсолютное значение спектральных членов, как это уже ранее отмечено в докладе.

По этому случаю интересно указать, что при сравнении спектров двух элементов поздних периодов, занимающих различные положения в рамках или расположенных внутри одной и той же рамки, нужно ожидать характерных отклонений от различных простых правил, описывающих изменения структуры спектров в пределах первых трех периодов системы. Интересные данные по этому вопросу содержатся в статье Каталана (*Catalan*), недавно появившейся в *Proceedings of Royal Society*. Ему удалось обнаружить как в дуговых, так и в искровых спектрах марганца системы серий с отклонениями от тех законов, которые имеют силу для остальных, разобранных до сих пор, спектров. Подобные отклонения и следует ожидать на основании тех соображений, которые приведены для объяснения происхождения железной группы в четвертом периоде; наличие этих отклонений можно рассматривать, как веское подтверждение развитых воззрений¹⁾.

¹⁾ Добавление VI. *Прим. перев.*

Прежде чем оставить вопрос об истолковании химических свойств элементов на основании нашей модели атома, я очень хотел бы еще раз напомнить, что изложенные соображения основаны на изучении с помощью теории квантов тех процессов, которые связаны с образованием атома путем последовательного захвата электронов. Исходная точка зрения, положенная в основу этого исследования, находит свое выражение в так называемом принципе соответствия. Этот принцип позволяет подозревать за применениями теории квантов наличие внутренней связи того же типа, как внутренняя связь классической электродинамики, несмотря на обширность области применения электродинамики; она не в состоянии объяснить устойчивость атома, проявляющуюся в свойствах элементов. Возможно, конечно, углубить изложенные мною соображения во многих пунктах дальше. Но мы не можем еще утверждать, что результаты вышеприведенной таблицы должны рассматриваться во всех деталях, как единственный возможный результат применения принципа соответствия. С другой стороны, изложенные соображения настолько объясняют эмпирические данные, что едва ли возможна существенно отличная интерпретация свойств элементов на основании постулатов теории квантов. Сказанное относится не только к сериальным спектрам и их тесной связи с химическими свойствами элементов, которую мы получили, рассматривая образование атомов, но также в высокой степени и к рентгеновским спектрам, анализ которых приводит к изучению внутриатомных процессов совершенно иного рода. Надо думать, как мы уже говорили, что излучение рентгеновских спектров связано с процессами реорганизации сформированного атома, происходящими в результате возмущений, вызываемых внешними силами внутри атома.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

Точно так же, как и в сериальных спектрах, частоты колебаний отдельных линий рентгеновских спектров возможно рассматривать, как разности (комбинации) ряда спектральных термов, характерных для данного вещества. Согласно общему условию частоты (1) теории квантов, мы можем считать, что

каждая рентгеновская линия излучается при переходах между двумя стационарными состояниями атома. Значение энергии, соответствующее стационарному состоянию атома, часто называется „уровнем энергии“ (Energieniveaus) рентгеновских спектров. Имеется, однако, большое различие в происхождении рентгеновских спектров и сериальных спектров, как мы об этом говорили в начале доклада; разница сказывается в различии законов, управляющих поглощением излучения в рентгеновской и оптической области спектра. В оптической области абсорпция невозбужденных атомов связана с такими линиями сериального спектра, которые получаются комбинацией двух спектральных термов, один из которых является наибольшим термом данного спектра; поглощение приходится поэтому связывать с таким процессом, который переводит электрон из орбиты нормального состояния в атоме в орбиту, соответствующую одной из ранних стадий процесса связывания. С другой стороны, абсорпция рентгеновских лучей относится не к самим линиям рентгеновского спектра, а к определенным спектральным областям, как это в особенности следует из исследований Вагнера (Wagner) и де Брoльи (de Broglie). Эти области начинаются у так называемых „абсорпционных кантов“, частоты колебаний которых соответствуют, во всяком случае с большим приближением, термам, комбинация которых дает линии спектра излучения. Приходится поэтому думать, что атом при поглощении может быть выведен из нормального состояния в любое из стационарных состояний, соответствующее указанным выше уровням энергии, между которыми происходят переходы, сопровождающиеся излучением рентгеновских линий. Мы увидим, что изложенное выше представление о строении атомов позволяет дать простое толкование этих соотношений. При этом мы поставим следующий вопрос: какие изменения в состоянии атома могут вызываться поглощением, и какие процессы излучения могут подготавливаться такими изменениями?

Возможность изменения движения внутреннего электрона в атоме при освещении связана прежде всего самым тесным образом с характером взаимодействия электронов внутри каждой группы. Мы определили эти группы, изучая возможное образование атома путем последовательного связывания электронов. В отличие от форм движения, в которых положения

электронов в любой момент обладают симметрией многоугольника или многогранника, характер движения в наших группах таков, что, вообще говоря, каждая гармоническая компонента движения электронов сказывается в общем электрическом моменте атома. Благодаря этому, имеется возможность отделить движение электрона от влияний других электронов той же группы при процессе, обладающем необходимым соответствием с нашими обычными представлениями о процессе поглощения. Исходная точка зрения, положенная нами в основу интерпретации развития и завершения электронных групп при образовании атома, приводит далее к выводу, что изменение состояния атома, происходящее при поглощении или излучении света, не может привести к включению нового электрона в какую-либо завершённую группу атома. Это значит, что при поглощении электрон внутренней группы может перейти только к ещё незаконченной группе, или же попадет на такую орбиту, в которой электрон большую часть своего пути находится в значительном удалении от других электронов (мы не говорим о случае полного удаления электрона из атома). На основании своеобразных условий устойчивости, управляющих незаконченными группами внутри атома, энергия, потребная для перевода электрона в одну из таких групп, будет всегда очень мало отличаться от той энергии, которая необходима для совершенного удаления электрона из атома. Поэтому уровни энергии, соответствующие абсорпционным кантам, дают возможность в первом приближении определить работу, необходимую для полного извлечения из атома электрона внутренней группы. Наша исходная точка зрения позволяет также понять наблюдения, относящиеся к линиям излучения рентгеновских спектров, появляющимся при переходах между состояниями атома, соответствующими указанным уровням энергии. Вышеописанный тип взаимодействия электронов в группах атома влечет за собою, так сказать, готовность каждого электрона в атоме, независимо от остальных электронов той же группы, воспользоваться всякой возможностью более прочной связи и перейти в группу с меньшими значениями главного квантового числа. Такая возможность осуществляется при удалении электрона из внутренней группы, как это следует на основании наших воззрений о строении атома.

Таким образом наша картина атома приводит к естественной интерпретации явления излучения и поглощения в рентгеновском спектре; эта интерпретация вполне согласуется с воззрениями, на основании которых Коссель пытался формально истолковать результаты наблюдения. Кроме того, просто объясняются количественные соотношения для частот колебания рентгеновских линий, установленные Мозелем и Зоммерфельдом. Как мы уже говорили, эти исследования выяснили наличие глубокого сходства рентгеновского спектра данного элемента и спектра, сопровождающего связывание одного электрона атомным ядром. Это сходство станет нам непосредственно понятным, если вспомнить, что в нормальном состоянии атома имеются орбиты, которые с некоторым ограничением соответствуют всем ступеням такого процесса связывания; при удалении электрона с первоначального места, в возмущенном атоме могут произойти процессы, не противоречащие переходам, дозволяемым принципом соответствия, между указанными ступенями. Эти обстоятельства сразу устраняют те кажущиеся затруднения, которые возникают при попытке воспользоваться нашей картиной атома для объяснения рентгеновских спектров. Эти затруднения чувствовались столь сильно, что, например, Зоммерфельд предполагал, что уже в невозбужденных атомах того же элемента электронные конфигурации могут быть различными. В отличие от наших представлений Зоммерфельд предполагает, что все электроны в главной группе движутся по эквивалентным орбитам; поэтому придется принимать, что уже в нормальном состоянии атомы сформированы по разному, соответственно различным возможным типам орбит. Нам кажется, однако, что такая гипотеза несовместима с определенным характером физических и химических свойств элементов; кроме того, она явно противоречит тем соображениям об условиях устойчивости, которые положены в основу нашей картины строения атома.

В связи с этим интересно указать, что распределение электронов на группы, которое мы кладем в основу интерпретации периодической системы и классификации линий рентгеновских спектров, сказывается совершенно различным образом в химических свойствах и в рентгенопетроскопических явлениях. Характерные изменения химических свойств с изменением атом-

ного номера обусловлены постепенным развитием и завершением электронных групп с наиболее слабой связью. С другой стороны, характерная неспособность, так сказать, рентгеновских спектров дать хотя бы какое-нибудь указание о периодических изменениях с возрастанием атомного номера вызывается тем, что соответствующие электронные конфигурации образуют законченные группы, неизменно повторяющиеся при возрастании атомного номера; в равной мере это связано с тем, что незаконченные группы развиваются, по нашим воззрениям, постепенно; с того момента, как данный тип орбиты появился в нормальном состоянии атома, он остается и при возрастании атомного номера, при чем прочность связи равномерно увеличивается. Развитие групп в атоме, определяющее химические свойства, сказывается в рентгеновских спектрах непосредственно только в появлении новых спектральных линий, соответствующих постепенному нарастанию новых типов электронных орбит в атоме. Подобная связь между периодической системой и рентгеновскими спектрами указана уже Свинне (Swinne) в связи с теорией Косселя. Вообще говоря, только для тех рентгеноспектроскопических явлений, для которых приходится непосредственно принимать во внимание соотношения на „поверхности“ атома, можно ожидать близкой связи с химическими свойствами вещества. Мы можем уяснить себе в согласии с нашими представлениями факты, относящиеся к поглощению рентгеновских лучей в элементах с небольшими атомными номерами, изученные в физической лаборатории в Лунде; нам становится понятным, почему положение и структура абсорбционных кантов зависят в некоторой степени от физического и химического состояния, в котором находится вещество, и почему такой разницы не обнаруживается в характеристических линиях излучения рентгеновских спектров.

При попытке более детального объяснения наблюдений на основании наших представлений о строении атома, мы встречаемся с вопросом о влиянии других наличных электронов на прочность связи электрона в данной орбите. Непосредственно ясно, что такое влияние будет наименьшим во внутренних областях атома, где притяжение электрона ядром больше, чем отталкивание со стороны остальных электронов.

В связи с этим нужно напомнить, что в то время, как относительное влияние других электронов на прочности связи будет убывать с возрастающим зарядом ядра, действие на прочность связи, вызываемое зависимостью массы электрона от скорости, будет сильно возрастать с зарядом ядра, как следует из формулы (11) Зоммерфельда. Для уровней энергии, соответствующих удалению электрона из самых внутренних областей атома, мы можем получить хорошее согласие, применяя простую формулу (11); для вычисления же, хотя бы приближенного, уровней энергии, относящихся к извлечению электрона из внешних групп атома, необходимо учитывать влияние остальных электронов. Но это обстоятельство, с другой стороны, дает возможность получить на основании рентгеновских спектров данные о конфигурации электронов во внутренних частях атома. Этот вопрос разбирается в многочисленных, обстоятельных исследованиях Зоммерфельда и его учеников, а также Дебая, Фегарда и прочих. В связи с этим следует указать, что де-Броули и Довийе (Dauviller) в недавно появившейся работе полагают, что они получили экспериментальные подтверждения предположений о числе электронов в атомных группах, к которым пришел Довийе на основании соображений о периодической системе, подобных воззрениям Лэнгмюра и Ладенбурга. При вычислениях, производимых в связи с этими исследованиями, предполагается, что электроны различных групп атома движутся в различных отделенных областях; действие электронов внутренних групп на движение внешних электронов в первом приближении сводится к простому „затенению“ (Abschirmung) притяжения, исходящего из ядра. По нашим соображениям о строении атома соотношения будут существенно иными: для вычисления прочности электронной связи недостаточно учитывать только то, что электроны слабо связанных групп в большей части своего пути находятся вне орбит сильно связанных электронов; приходится принимать во внимание, что, вообще говоря, на некотором участке пути электроны глубоко проникают в области орбит сильно связанных электронов. На основании последнего обстоятельства, с влиянием которого мы уже познакомились при рассмотрении сериальных спектров, нельзя уже рассчитывать на то, что „поправка на затенение“ дает воз-

возможность определить прочность связи электрона; эта поправка сводилась бы к вычету постоянной величины из N в формулах (5) и (11). Кроме того, при расчете работы, соответствующей уровням энергии, приходится учитывать не только взаимодействие электронов в нормальном состоянии атома, нужно принимать во внимание также изменения в конфигурации и взаимодействии остальных электронов, происходящие автоматически, без излучения, при удалении данного электрона с его места. Хотя подобные вычисления и не производились еще с достаточной точностью, однако предварительное исследование показывает, что на основании наших предположений о свойствах электронных конфигураций можно приближенно истолковать экспериментальные результаты.

Независимо от развития определенных представлений о строении атома, формальное применение теорий Косселя и Зоммерфельда позволило в самое последнее время детально разобрать большой экспериментальный материал, собранный в последнее время Зигбаном (Siegbahn) и его сотрудниками при точных измерениях рентгеновских спектров. В разборе материала, кроме Зоммерфельда и его учеников, принимали участие Смекаль (Smekal) и Костер (Coster). Для тяжелых металлов в результате имеется уже почти полная классификация уровней энергии, относящихся к рентгеновским спектрам, основанная на формальном отнесении к типам орбит, характеризуемым двумя квантовыми числами n и k ; одновременно получается возможность установить определенные правила возможных комбинаций между классифицированными таким образом уровнями. Отсюда получаются многие весьма интересные выводы, существенные для детального понимания возникновения рентгеновских спектров. Прежде всего возможно не только найти уровни, соответствующие в определенных границах всем возможным парам чисел n и k , но также, вообще говоря, каждой такой паре чисел подчинить несколько уровней. Такой результат может на первый взгляд показаться крайне удивительным; для нашей модели строения атома он получает, однако, при ближайшем рассмотрении простое истолкование. Нужно помнить, что уровни энергии обусловлены не только строением атома в нормальном состоянии, они зависят также от конфигурации электронов, слагающейся после удаления одного из внутрен-

них электронов; в отличие от нормального состояния эти конфигурации совершенно не имеют однозначно законченного характера. Если мы имеем дело с процессом, при котором один из электронов удаляется из своей группы (или подгруппы), то можно ожидать, что оставшиеся электроны расположатся друг к другу в некоторой измененной конфигурации; при этом возможно несколько конфигураций, удовлетворяющих условиям теории квантов относительно стационарных состояний. Такая интерпретация „комплексности“ уровней позволяет также, как показывает ближайшее рассмотрение, учесть изменчивость расстояний уровней в зависимости от атомного номера. Уже С м е к а л ь, не пытаясь составить определенное представление о строении атомов, разбирал возможности интерпретации многообразия наблюдаемых уровней энергии. Он указывает на возможность того, что отдельные электроны различных групп атома движутся не в эквивалентных орбитах, в согласии с тем, что развивается нами. Далее С м е к а л ь предлагает ввести три квантовых числа для описания электронных конфигураций в различных группах атома; он не указывает, однако, являются ли эти квантовые числа признаком комплексности в строении групп нормального состояния, или же соответствуют тем незаконченным группам, которые возникают в атоме, когда под действием внешней силы из группы удаляется электрон.

В новой статье К о с т е р а, появившейся в последнее время в журнале „Philosophical Magazine“, ему удается установить для большого числа элементов детальную связь структуры рентгеновских лучей с воззрениями о строении атома, развитыми в настоящем докладе. Прежние измерения спектров тяжелых элементов привели К о с т е р а и, независимо от него, В е н т ц е л я (Wentzel) к дополнению классификации рентгеновских линий, которая иллюстрируется диаграммой для нитона на рис 6. Вертикальные стрелки этого чертежа обозначают наблюдаемые линии, соответствующие комбинации уровней энергии, символически представленных горизонтальными линиями; для наглядности при нанесении горизонтальных линий, относительные разницы энергии изображались не точно. Цифры, поставленные слева около уровней энергии, определяют тип орбиты n_k в нашем обычном обозначении. Буквы a и b отмечают упомянутые выше правила возможных комбинаций между уров-

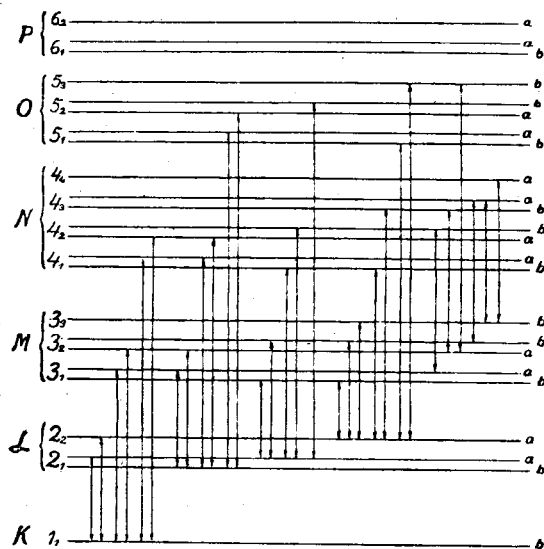


Рис. 6. Диаграмма рентгеновского спектра свинца.

ниями. Эти правила так ограничивают возможные комбинации: 1) исключаются комбинации между уровнями, у которых k отличается более, чем на единицу, 2) комбинации могут происходить только между одним из уровней a и одним из уровней b . Вентцель дал несколько отличную формулировку

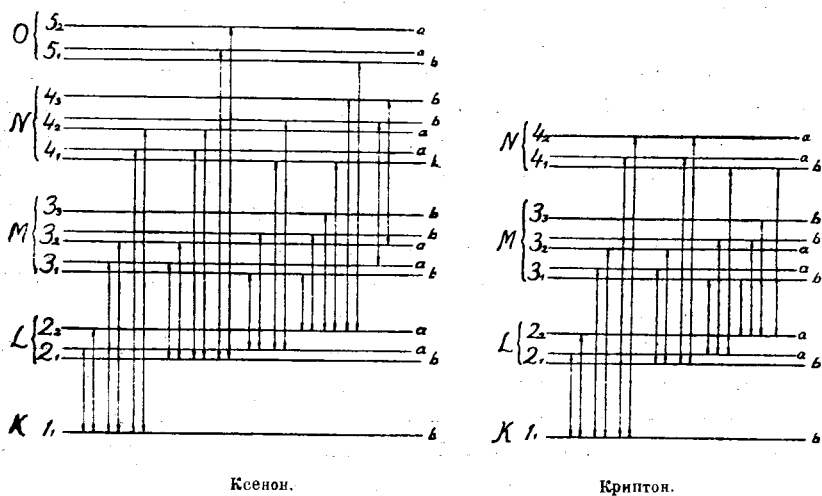


Рис. 7.

последнего правила, основанную на формальном введении третьего квантового числа. Костер в новой работе, охватывающей измерения большого числа веществ, получил соответствующую классификацию и для легких элементов. Результаты, полученные для элементов, близких к ксенону и криптону, представлены на диаграмме 7. Мы видим, что как на рис. 7, так и рис. 6 уровни соответствуют как раз тем типам орбит, которые нужно ожидать в атомах этих элементов, согласно таблице на стр. 131. Это согласие тем более существенно, что для легких элементов можно достичь некоторой полноты классификации линий, в особенности, как видно из диаграмм, в отношении линий, соответствующих комбинациям уровней с наименьшей связью. Далее Костер разыскал те места периодической системы, где возникают первый раз различные уровни, наличие которых отличает диаграммы одну от другой.

Эта часть исследования также приводит к результатам, тесно связанным с представлениями, развитыми в настоящем докладе о ступенчатом образовании электронных конфигураций в атоме при возрастании атомного номера. Изменение силы связи внешних электронных групп вблизи редких земель, где происходит завершение внутренней четырехквантовой электронной группы, обнаруживает такой ход при возрастании атомного номера, который весьма интересно подтверждает теоретические представления. Но в отношении деталей мы отсылаем читателя к обстоятельному анализу результатов в самой статье Костера. В связи с вопросом о классификации рентгеновских спектров интересно указать на новую работу Вентцеля, в которой также имеется материал для дополнения систематического обзора рентгеновских спектров. Вентцель показывает, что некоторые линии, которые некуда поместить в вышеупомянутых классификациях, сводятся весьма естественно к процессам реорганизации, возникающим при удалении более чем одного электрона из атома; эти линии в некотором отношении являются аналогами искровых линий оптического спектра.]

Изложенная здесь интерпретация комплексности уровней энергии рентгеновских лучей весьма схожа с объяснением комплексности членов сериальных спектров, изложенным выше. Между тонкой структурой рентгеновских спектров, свя-

занной с комплексностью уровней и сложным строением линий сериального спектра, имеется, однако, следующее различие: у рентгеновских спектров, в отличие от законов для оптических спектров, возникающих при обычных условиях, возможны не только комбинации между спектральными термами (уровнями), в которых k изменяется на 1, но также и в тех случаях, когда k остается неизменным. Нужно думать, что это происходит по той причине, что в рентгеновских спектрах в отличие от сериальных мы имеем дело с переходами между стационарными состояниями, при которых электрон (с изменением количества движения которого связано излучение) как до, так и после перехода находится в тесном взаимодействии с электронами на орбитах с тем же главным квантовым числом. С одной стороны, приходится поэтому предполагать такие формы взаимодействия, что, вообще говоря, компоненты движения электрона, имеющиеся при отсутствии остальных электронов, должны сохраниться в результирующемся моменте атома. С другой стороны, — однако, нужно ожидать, что взаимодействие электронов вызовет появление и новых компонент в моменте атома. Это обстоятельство объясняет, почему при поглощении излучения электрон может быть освобожден различными способами от взаимодействия с другими эквивалентно-связанными электронами той же подгруппы (комплексность уровней); кроме того, мы получаем точку опоры для истолкования наблюдаемых комбинаций уровней.

Этим я и ограничусь в изложении объяснения рентгено-спектроскопических явлений. Прежде чем закончить доклад, мне хотелось бы еще раз подчеркнуть связь этого объяснения с предыдущими соображениями о характеристических свойствах химических элементов в периодической системе. То обстоятельство, что мы пользуемся тем же применением теории квантов к условиям устойчивости атома для интерпретации обеих групп явлений, имеет огромное значение для суждения о реальности наших соображений. Утверждение о том, что основной путеводной нитью при исследовании строения атома должны служить соображения об образовании атома путем последовательного захвата электронов, могло бы показаться сомнительным, если бы оно не находило полное

подтверждение в соображениях о реорганизации атома при возмущениях, вызываемых в сформированном атоме внешними силами. Таким образом существует некоторая внутренняя связь в представлениях о строении атома, как это я пытался показать. С другой стороны, очевидна незаконченность наших соображений в двух направлениях: в отношении разработки деталей и в отношении обоснования исходных пунктов. Однако, повидимому, нет другого пути для продвижения в области изучения атома, кроме напряженного одновременного развития наших представлений в обоих направлениях.

ДОПОЛНЕНИЕ Ф.

После того, как эта книга была уже набрана, я ознакомился из статьи сэра Эрнеста Резерфорда (Ernest Rutherford) в „Nature“ с исследованиями Довийе (Dauviller), касающимися рентгеновских спектров редких земель. Из этих исследований, повидимому, вытекает, что элементом с атомным номером 72 нужно считать Келтий (Celtium), существование которого предполагалось уже Урбэном (Urbain). Наличие этого элемента во фракции, содержащей иттербий и лютеций, влечет за собою необходимость изменения в классификации элементов, изображенной на рис. 5; элемент лютеций (71) должен быть включен во внутреннюю рамку шестого периода. Изображенная классификация основывалась на том, что элемент с номером 71 имеет, кроме четырех внутренних вполне законченных групп и одной предварительно (vorläufig) законченной группы пятиквантовых орбит, еще три слабо связанных электрона, соответственно ясно выраженной трехвалентности. Из новых данных следует, однако, повидимому, что в этом элементе не закончена еще четырехквантовая группа, и в атоме имеется поэтому еще один электрон на одной из высококвантовых орбит. Это могло бы быть связано с тем, что в данном месте не иодической системы, как видно из чертежа, начинается вторая ступень развития пятиквантовых орбит. Впрочем, следует напомнить, что образование четырехквантовой эле-

*) Ср. Добавление V. Прим. перев.

ктронной группы набросано в докладе только в общих чертах. В вопросе о развитии этой группы в атоме элемента шестого периода дело идет не только о простом сравнении прочности связи двух отдельных электронов в различных типах орбит. Существенную роль в равновесии электронных связей атома играет также изменение прочности связи общей группы пяти- и шестиквантовых орбит при увеличении числа электронов четырехквантовой группы. Пользуясь случаем, я хотел бы указать еще на один вопрос. Дело идет о некоторых группах линий в дуговых спектрах элементов *Ca*, *Sr*, *Ba*, которые подробно исследованы в работе Гэтце (Götze), недавно появившейся в „*Annalen der Physik*“, на что мне любезно указал профессор Франк. Существование этой группы линий представляет особый интерес, так как на первый взгляд мы встречаемся с резким противоречием следствиям принципа соответствия. Эти линии, сообразно их поведению в магнитном поле, рассматриваются Гэтце, на основании теории Ланде, как результат комбинации двух членов с одним и тем же значением квантового числа k . Я хотел бы указать на возможность простого объяснения этой группы линий. Как следует из рис. 4, связь 19-го электрона в *Ca* отличается от связи 11-го электрона в *Mg* тем, что прочность связи первого D -терма больше, чем первого P -терма. Состояние иона кальция, при котором электрон находится в одной из 3_z -орбит, является „метастабильным“ (ср. стр. 106) в том смысле, что для атома невозможно перейти из этого состояния в то нормальное состояние, в котором электрон расположен на 3_1 -орбита. В случае нейтрализации иона кальция, при захвате 20-го электрона, возмущения, вызываемые в орбите 19-го электрона присутствием нового электрона, приведут, согласно принципу соответствия, к конечной вероятности перехода из метастабильного в нормальное состояние. Такое предположение о происхождении указанных групп линий подтверждается детальным анализом экспериментальных данных.

ДОБАВЛЕНИЯ ПЕРЕВОДЧИКА.

I (к стр. 25). Объяснение наличия высших членов серии Бальмера в спектрах небесных тел и отсутствия их в разрядных трубках не является полным и затрагивает только одну сторону явления. В первоначальной теории Бора, которая излагается в первом докладе текста, относительная интенсивность отдельных линий серии определяется вероятностью переходов из данного стационарного состояния в то или иное из остальных состояний. Эта вероятность должна зависеть от условий возбуждения свечения, которые могут быть совершенно различными в разрядных трубках и в атмосфере светил. В принципе соответствия (ср. статью вторую текста) устанавливается определенная связь между интенсивностью спектральных линий и амплитудами гармонических компонент разложения движения электрона в стационарных состояниях. Поскольку относительные значения амплитуд гармонических компонент изменяются влиянием соседних атомов, постольку и можно говорить о влиянии плотности газа на яркость отдельных линий серии. С другой стороны, влияние плотности должно сказываться прежде всего на времени невозмущенного соударениями состояния атома. Конкретной связи между этим временем и вероятностью тех или иных переходов до сих пор не установлено.

До последнего времени в лабораторных условиях удавалось наблюдать только около 12 линий серии Бальмера в то время, как в фотосфере солнца найдено 32 линии. В 1922 г. Вуду¹⁾ удалось, однако, значительно расширить пределы Бальмеровского спектра, доступного наблюдению в разрядных трубках. В длинной трубке (2 метра) в водороде с примесью водяных паров Вуд получил свыше 20 линий серии Бальмера. Препятствием для обнаружения дальнейших линий служит быстрое воссоединение атомов водорода в молекулы около стенок и электродов трубки и, кроме того, маскирующий фон образующегося при этом полосатого спектра молекулярного водорода. Вуд нашел способы воспрепятствовать ассоциации атомов водорода, благодаря чему и мог получить высшие члены серии. В этих опытах атомный водород образовывался в таких количествах, что мог отводиться в больших количествах наружу из разрядной трубки. По мнению Вуда, серия Бальмера наблюдается полнее в солнечной короне и туманностях потому, что светящийся газ в этом случае удален от поверхностей, способствующих воссоединению атомов водорода.

¹⁾ R. W. Wood Proc. Roy. Soc. 97; Phil. Mag. 43,729, 1922; 44,538, 1922.

Виддингтону (Whiddington ⁴) в самое последнее время удалось наблюдать высшие члены серии Бальмера в обыкновенной разрядной трубке с накаленным катодом при очень низком давлении. Сопоставление условий опытов Вуда и Виддингтона ясно показывает, что наличие или отсутствие высших членов серии может зависеть от очень различных причин, обусловленных не только размерами орбиты электрона.

II (к стр. 41). В спектроскопии вместо частот колебаний линий серии обыкновенно пользуются так наз. „волновым числом“ $\nu = \frac{1}{\lambda}$, где λ — длина волны, отнесенная к пустоте. Волновые числа определяются разностью двух членов или „термов“. Один из термов, постоянный для данной серии, носит название предельного терма (Grenzterm), другой, меняющийся, называется последовательный терм (Folgeterm). Термы водородного спектра, если отвлечься от тонкой структуры линий, выражаются так: $\frac{k}{m_2}$, где k — постоянная Ридберга, m может принимать целые значения 1, 2, 3, . . . и носит название порядкового числа терма. Для серий остальных элементов последовательный терм m -ого порядка имеет значение

$$\frac{k}{(m + a + af' (1/m))^2}$$

и условно обозначается (m, a) , a и a' постоянные, характеризующие совокупность последовательных термов данной серии (ср. текст.)

Спектр содержит несколько серий, характеризуемых особыми рядами последовательных термов, определяемых значениями постоянных a и a' . В связи с этим различают:

1) II побоч. серию (H N. S) с термами (m, s) и характерными постоянными s, s' ; порядковые числа $m=1, 2, 3, \dots$

2) Главную серию (H. S) с термами (m, p) , постоянными p, p' , порядковыми числами 2, 3, 4, 5, . . .

3) I побоч. серию (I. N. S) с термами (m, d) , постоянными d, d' , порядковыми числами 3, 4, 5, . . .

4) Серию Бергманна (B. S) с термами (m, f) , постоянными f, f' , порядковыми числами 4, 5, 6, . . .

Отсюда получается такой прием символического изображения линий серии:

$$\nu = (m, s) - (n, p) \quad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, \dots \\ n = 2, 3, 4, \dots \end{array}$$

(случай главной серии).

Систематизированный в этом направлении опытный материал собран в следующих трудах:

1) B. Duz. Unsere Kenntnisse von den Seriengesetzen der Linienspectra. 1911.

2) A. Fowler. Report on series in line spectra. 1922.

3) W. M. Hicks. Treatise on the analysis of spectra. 1922.

4) F. Paschen u. R. Götze. Seriengesetze der Linienspektren. 1922.

⁴ R. Whiddington. Nature, 111, № 2793, p. 636, 1923.

III (к стр. 84). Теория тонкой структуры спектральных линий Зоммерфельда, основанная на применении к изменению массы электрона в зависимости от скорости формул специальной теории относительности, не подтверждается количественно именно в случае водорода. По теории Зоммерфельда ¹⁾ разность частот компонента дуплета структуры водородной линии:

$$\Delta\nu = 1,095 \cdot 10^{10}$$

Наиболее точные измерения $\Delta\nu$ для разных линий серни приводят, однако, к таким цифрам:

А в т о р. $\Delta\nu \cdot 10^{-10}$

| | H _α | H _β | H _γ |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Мейснер и Пашен | 0,865 | — | — |
| Герке и Лау ²⁾ | 0,878 | 0,890 | 0,885 |
| Герке и Лау | 0,820 | 0,850 | 0,815 |
| Вуд ³⁾ | — | — | 0,930 |
| Средн. | 0,854 | 0,870 | 0,877 |

Это расхождение до сих пор не получило удовлетворительного объяснения. Герке (Gehrcke) обращает внимание на то, что эмпирическая величина для $\Delta\nu$ хорошо согласуется с величиной $0,88 \cdot 10^{10}$, вычисляемой не по теории относительности, а по теории „твёрдого электрона“ Абрагама (Abraham)

С другой стороны, для тонкой структуры линий гелия Пашен нашел безукоризненное совпадение величины $\Delta\nu$ с вышеприведенным теоретическим значением Зоммерфельда.

IV (к стр. 108). Расчеты Крамерса, на которые ссылается Бор, в настоящее время закончены и опубликованы. Надежды Бора на то, что описанная в тексте пространственная модель атома гелия объяснит устойчивость гелия и величину ионизационного потенциала, не оправдались. Из условия равенства общего момента импульса $\frac{h}{2\pi}$ следует, что круговые орбиты двух электронов гелия образуют угол в 120°. Кажущийся произвол в выборе разности фаз вращения электронов в их орбитах Крамерс ⁴⁾ устраняет наложением следующего условия: средняя величина потенциала возмущающих сил должна быть минимумом в данной системе. Эта средняя величина потенциала в первом приближении соответствует той энергии, которую нужно добавить к энергии невозмущенной системы, чтобы получить общую энергию истинного стационарного состояния. Условием минимума среднего потенциала эквивалентно требованию устойчивости в отношении энергии. Это требование

¹⁾ A. Sommerfeld. *Atombau und Spektrallinien*, S. 588, 1922.

²⁾ E. Gehrcke und E. Lau. *Phys. Zeitschr.* **21**, 634, 1920; *Ann. d. Phys.* **65**, 564, 1921; *Ann. d. Phys.* **67**, 388, 1922.

³⁾ R. W. Wood. *Phil. M g.* **44**, 546, 1922.

⁴⁾ H. A. Kramers. *Zeitschr. für. Physik* **13**, 312, 1923.

удовлетворяется, если оба электрона будут одновременно проходить через противоположащие точки пересечения обеих круговых орбит, иначе говоря, если проекции движений электронов на неизменную плоскость системы образуют разность фаз в 180° . С этой точки зрения вышеописанная пространственная модель гелия является единственно допустимой на основании принципов теории Бора.

На основании наиболее точных наблюдений величина ионизационного потенциала гелия 24,6 вольта. Крамерс⁴⁾ весьма остроумным приемом вполне решает задачу, которая обычными способами решается только приближенно (получается бесконечный ряд, о сходимости которого нельзя сделать определенных заключений), и находит для вышеописанной модели величину ионизационного потенциала равной 20,7 вольта. Разница опытной и теоретической величины $24,6 - 20,7 = 3,9$ вольта не может быть объяснена ошибками опыта.

Далее Крамерс решает также задачу о динамической устойчивости модели Бора. Для этой цели исследуется движение электронов, несколько отклоняющееся в отношении мгновенного положения и скорости от действительного движения. В случае динамической устойчивости отклоненная система должна совершать колебания около действительных значений, в случае неустойчивости отклоненная система должна все дальше и дальше отходить от действительных избранных значений. Модель Бора оказалась в этом смысле динамически неустойчивой.

Эти результаты приобретают, конечно, первостепенное значение в связи с теорией строения атомов, изложенной в третьем докладе Бора. В этой теории система гелия входит неизменной составной частью в строение всех атомов периодической системы (за исключением, конечно, водорода), и, следовательно, остается мало надежды теоретически объяснить устойчивость атомов и их ионизационные потенциалы, пользуясь законами механики и электростатики, хотя бы и в том ограниченном размере, в котором эти законы успешно применяются в водородной системе. Для водорода (ср. статью первую и вторую) успешно применялись закон Кулона и законы механики, дополненные поправкой, вносимой теорией относительности. Если гелий построим так, как это следует из теории Бора, то нет иного выхода, кроме отказа от законов механики и закона Кулона, на что и указывает Крамерс в своей работе.

Таким образом приемы согласования принципов теории квантов и классических законов удалось провести только в отношении сериального водородного спектра. Первый же шаг в сторону в атоме гелия заставляет отказаться от этих приемов. В связи с этим следует указать, что попытка построить модель молекулы водорода H_2 , т.е. простейшей системы, состоящей из двух водородных ядер и двух электронов, кончилась такой же неудачей, как и в случае атома гелия. Единственная рациональная модель Бора-Дебая динамически неустойчива, и теплота диссоциации молекулярного водорода, вычисляемая на основании этой модели, резко расходится с опытной величиной. Мы встречаемся, следовательно, с неудачей в тех же двух пунктах, как и в атоме гелия (неустойчивость и ионизационный потенциал).

⁴⁾ Н. А. Kramers. Zeitschr. für. Physik **13**, 312, 1923.

Далее не следует забывать, что самое исходное представление теории Бора о стационарных состояниях и вытекающая отсюда прерывность поглощения света самым резким образом противоречат законам механики и электродинамики. Явление дисперсии света в материальной среде, напр., можно помирить с наличием стационарных состояний, только отказавшись от закона сохранения энергии в элементарной системе, что и признается в последнее время рядом исследователей ¹⁾. Закон сохранения энергии приобретает с этой точки зрения приблизительно такой же статистический смысл как и второе начало термодинамики.

Неожиданное обострение кризиса, протекающего за последние десятилетия в области теоретической физики, на этот раз происходит от столкновения эмпирических данных, принципов теории квантов и остатков классических представлений. Отказ от этих классических представлений тем более затруднителен, что взамен них мы пока не имеем ничего определенного. Если, например, модель гелия, вычисляемая на основании законов механики и закона Кулона дает неверную величину ионизационного потенциала и неустойчива, то мы не знаем пока на основании каких новых законов та же модель даст верные значения ионизационного потенциала и будет устойчива.

Во всяком случае неудача с моделью гелия лишает теорию Бора мощного орудия исследования—методов классической механики, и вся теория обращается почти в интуитивное угадывание истинных отношений.

Все сказанное не исключает впрочем, по словам Крамерса, возможности неверности модели гелия. Можно, например, предположить, что движение электронов в нормальном атоме гелия и движения двух первых захваченных электронов в других атомах различны в том смысле, напр., что они не равноправны, или же в группе одноквантовых орбит имеется более двух электронов. В этом случае все построение Бора относительно периодической системы требовало бы изменения. Крамерс считает, однако, такие предположения почти невероятными.

V (к стр. 133 и к стр. 146) Д.-Костеру и Хевези (Hevesy) в начале 1923 г. удалось обнаружить сначала рентгеноспектроскопическим, а затем и чисто химическим путем присутствие элемента с атомным номером 72 в цирконовых минералах ²⁾. Эти датские исследователи назвали новый элемент гафнием (Hafnium) в честь города Копенгагена, где было сделано открытие. Колебания Бора (стр. 133 и стр. 146) в отношении той группы, куда следует поместить новый элемент, решаются в пользу первого варианта,—гафний близок по своим химическим свойствам и происхождению к циркону, а не к редким землям. В настоящее время идет изучение свойств нового элемента. Французские исследователи продолжают называть элемент с атомным номером 72 попрежнему кельтием, так как честь первого рентгеноспектроскопического обнаружения следов нового элемента принадлежит Довийе, как это и указано в тексте. По поводу отнесения гафния-кельтия к группе редких

¹⁾ Напр. D. L. Webster. Phys. Rev. **16**, 31, 1920; C. G. Darwin. Nature, **110**, 840, 1922; N. Bohr. Zeitschr. f. Physik. **13**, 163, 1923; M. Born u. W. Heisenberg. Zeitsch. f. Physik, **14**, 44, 1923.

²⁾ Многочисленные короткие сообщения о гафнии появились главным образом в журналах „Nature“ (англ.) и „Comptes Rendus“ за первую половину 1923 г.

земель Бор и Костер ¹⁾ замечают следующее: „Наличие элемента между Lu (71) с наибольшей валентностью 3 и Ta (73) с наибольшей валентностью 5 с такими же химическими свойствами как у Lu представляло бы исключение из следующего общего правила: наибольшая валентность никогда не меняется более чем на единицу при переходе к следующему элементу“.

VI (к стр. 134). Приводим полную таблицу строения элементов периодической системы, заимствованную из работы Бора и Костера ¹⁾. Обозначения в этой таблице такие же, как и в таблице строения благородных газов на стр. 131.

VII. Приводим список книг и статей Бора, в которых собраны почти все основные работы этого исследователя в области теории квантов и строения атома (за исключением нескольких писем в редакцию англ. журнала „Nature“).

1) N. Bohr. *Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916*. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. Hugo Stintzing. 1921. Verlag. F. Vieweg u. Sohn.

2) N. Bohr. *On the quantum theory of line spectra part I and II* (Mémoires de l'Académie Royale des Sc. et des Lettres de Danemark, Copenhagen, 1918).

3) N. Bohr. *Die Quantentheorie der Linienspektren* (I, II u III), übers. v. P. Herz. Verl. F. Vieweg. u. Sohn. 1923.

4) N. Bohr. *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau* 1922. Verl. W. Vieweg u. Sohn.

5) N. Bohr. *On the selection principle of the Quantum Theory*. *Phil. Mag.* **43**, 1112, 1922.

6) N. Bohr. *Zur Frage der Polarisation der Strahlung in der Quantentheorie*. *Zeitschr. f. Physik* **6**, 1, 1921.

7) N. Bohr. u. D. Coster. *Röntgenspektren und periodisches System der Elemente* *Zeitschrift für Physik*, **12**, 342, 1923.

8) N. Bohr. *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau I Die Grundpostulate der Quantentheorie*. *Zeitschr. f. Physik* **13**, 117, 1923.

N. Bohr. *Quantentheorie und Atombau* *Ann d. Phys.* **71**, 228, 1923.

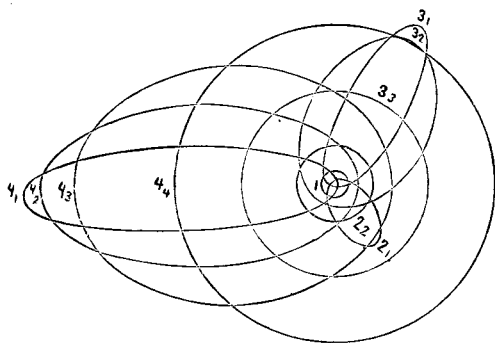


Рис. 8.

VIII (к статье второй и третьей). Второй и третий доклады Бора предполагают у читателя известными в общих чертах современные представления о квантовых соотношениях в системах с несколькими степенями свободы (главным образом, работы Зоммерфельда). Для читателя, недостаточно подготовленного в этом отношении, можем указать прекрасную популярную статью П. З. Эпштейна „Применение учения о квантах к те-

¹⁾ N. Bohr u D. Coster. Рентгеновские спектры и периодическая система элементов (*Zeitschrift für Physik*, **12**, 342, 1923).

ории спектральных серий“, имеющуюся в русском переводе Э. В. Шпольского (Успехи физич. наук, т. 2-й, вып. I, стр. 14, 1920) ¹⁾. Исчерпывающие данные и литературу по вопросу о высших квантовых числах можно найти в монографии Зоммерфельда ²⁾.

IX (к статье третьей). Характерной чертой новой теории строения атомов Бора является то обстоятельство, что приблизительно эллиптические орбиты, по которым движутся отдельные электроны, могут быть столь вытянутыми, что в течение некоторой части своего пути электрон, вообще говоря, весьма отдаленный от ядра, может подходить к нему на короткое время весьма близко. Эллиптическая орбита вполне определяется двумя квантовыми числами

n и k (как и указано в тексте). Отношение $\frac{k}{n}$ дает отношение малой и

большой осей эллипса. На рис. 8, заимствованном из статьи Панета (Paneth) ³⁾, указаны стационарные орбиты для атома водорода, соответствующие различным значениям квантовых чисел n и k . Обозначения орбит такие же как и в тексте, например, орбита 4_1 соответствует эллипсу с $n=4$ и $k=1$.

Все орбиты, для которых $\frac{k}{n} = 1$, круговые, чем k меньше, тем эллипсы более

вытянуты (при постоянном n). Нормальное состояние водорода соответствует круговой орбите 1_1 . Частоты спектральных линий водорода приближенно определяются главным квантовым числом n , второе квантовое число k требуется для определения тонкой структуры водородных линий.

¹⁾ Статья имеется и в отдельном издании: П. З. Эпштейн и Ф. Рейхе, Теория квантов. Гос. Изд. Москва. 1921 г.

²⁾ A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. 1922 3-te Auflage.

³⁾ F. Paneth. Das periodische System der Elemente (Сборник „Ergebnisse des exakten Naturwissenschaften, Vrg. Springer 1923 стр. 389).

ОГЛАВЛЕНИЕ.

| | <i>Стр.</i> |
|---|-------------|
| Предисловие переводчика | 5 |
| Предисловие автора | 7 |
| Статья первая: „О спектре водорода“ | 11 |
| Статья вторая: „О сериальных спектрах элементов“ | 30 |
| Часть первая | — |
| Часть вторая | 47 |
| Часть третья | |
| Статья третья: „Строение атомов в связи с физическими и химическими свойствами элементов“ | 76 |
| Часть первая | — |
| Часть вторая | 91 |
| Часть третья | 104 |
| Часть четвертая | 135 |
| Добавления переводчика | |
