

# ДЛИТЕЛЬНОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ И ПОСТОЯННАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ.

- 1) R. Ladenburg. Die quantentheoretische Deutung der Zahl der Dispersionselektronen, ZS. f. Physik, 4, 451, 1921.
- 2) R. Ladenburg u. F. Reiche. Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie. „Die Naturwissenschaften“, 11, H. 27, 587, 1913.
- 3) R. Tolman. Duration of molecules in upper quantum states. Physical Review, 23, 693, 19-4.

В теории Бора атом или молекула после поглощения кванта энергии будут оставаться в течение некоторого времени  $\tau$  в неизменном стационарном состоянии; среднее статистическое значение этого времени для большого числа молекул должно быть постоянным, независимо от плотности окружающей монохроматической лучистой энергии. Столкновение с другими молекулами может, однако, вызвать „преждевременное“ его возвращение в нижнее стационарное состояние, при этом энергия иногда обращается в кинетическую, излучения не происходит. Обзор экспериментальных приемов определения  $\tau$  мы предполагаем дать в особой статье, здесь же приводим один из способов теоретического расчета  $\tau$  на основании применения принципа соответствия к процессу поглощения.

Расчет основан на использовании вывода закона черного излучения, предложенного Эйнштейном в 1916—1917 г. <sup>4)</sup> В виду особой простоты и значения этого вывода и помимо рассматриваемого вопроса, приводим его довольно подробно. Пусть имеется молекула, способная в равновесии с черным излучением существовать, например, в двух стационарных состояниях с энергиями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , при чем  $\epsilon_2 > \epsilon_1$ , плотность излучения частоты  $\nu$  обозначим  $u$ . Вероятность того, что при единице плотности лучистой энергии молекула перейдет из 1-го состояния во 2-ое обозначим  $B_{12}$ . Тогда из числа молекул  $N_1$ , находящихся в 1-ом стационарном состоянии, во 2-ое в единицу времени перейдут

$$N_1 u \cdot B_{12}, \quad (1)$$

молекул. В обратном направлении в то же время перейдет, во-первых, некоторое число молекул  $N_2 A_{21}$ , где  $N_2$  — число молекул во 2-ом состоянии,  $A_{21}$  — вероятность обратного возвращения, совершенно по аналогии константе радиоактивного распада и просто связанная с длительностью существования атома во 2-м состоянии. Величина  $A_{21}$  не зависит от  $u$ , как мы говорили в начале.

Но кроме этого числа  $N_2 A_{21}$ , не зависящего от плотности  $u$ , возвращаться в 1-ое состояние по гипотезе Эйнштейна должно еще некоторое количество молекул  $N_2 u \cdot B_{21}$ . Внешнее излучение способствует не только поглощению, но и излучению, „отрицательной абсорбции“. Такое „отрицательное поглощение“ должно существовать и в классической теории при подходящем соотношении фаз падающей волны и резонатора.

Если, скажем, падает плоская волна, то „отрицательная абсорбция“ должна возвращать аккумулированную энергию в запас именно этой плоской волны, а не сферической, расходящейся от резонатора. Таким образом „отрицательная абсорбция“ является своего рода данью классической теории. Следовательно, по Эйнштейну, общее число молекул, возвращающихся из 2-го состояния в 1-ое, в единицу времени

$$N_2 A_{21} + N_2 u \cdot B_{21}. \quad (2)$$

Вообще говоря, из 1-го состояния возможны переходы во 2-ое, 3-е, ...  $n$ -ое точно так же, как в 1-ое состояние возможны переходы из 2-го, 3-го, ...  $n$ -го. Условие теплового равновесия, равносильно, очевидно, тому, что число  $N_1$  атомов находящихся в 1-ом

<sup>4)</sup> A. Einstein, Verh. d. d. phys. G., 1916 u. Phys. Zeitschr. 18, 121, 1917.

состоянии должно быть неизменным, также  $N_2$  и т. д. Условием такого равновесия будет ряд равенств типа:

$$N_1 \sum_{i=1}^n n_i B_{1i} - \sum_{i=1}^n N_i A_{1i} - \sum_{i=1}^n N_i n_i B_{1i} = 0. \quad (3)$$

Однако, в черном теле при тепловом равновесии и спектральное распределение лучистой энергии должно быть неизменным („равновесие в эфире“). Всякий переход по основному постулату теории Бора сопровождается излучением характеристической частоты  $\nu = \frac{\varepsilon_i}{h} - \frac{\varepsilon_k}{h}$ . Вследствие этого, вместо суммарного условия (3) для теплового равновесия в черном теле должны выполняться более простые соотношения типа:

$$N_1 n_i B_{12} - N_2 A_{12} - N_2 n_i B_{21} = 0. \quad (4)$$

По общему статистическому принципу Больцмана-Гиббса:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{kT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}}, \quad (5)$$

где  $g_1, g_2$  — априорные вероятности состояний 1 и 2. Подставляя (5) в (4), имеем:

$$n_i = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\left(\frac{g_1}{g_2}\right) \left(\frac{B_{11}}{B_{21}}\right) \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (6)$$

Полагая, что при  $T = \infty$ ,  $n_i$  также становится бесконечно большой, легко найти, что

$$\frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1, \quad (7)$$

и (6) переписывается так:

$$n_i = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (8)$$

Сравнение с формулой черного излучения приводит к выводу, что:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}, \quad (9)$$

или, пользуясь (7), имеем:

$$A_{21} = \frac{8\pi h^3}{c^3} \cdot \frac{g_1}{g_2} B_{12}. \quad (10)$$

Мы рассматривали в последних строках только переход  $1 \rightleftharpoons 2$ ; если бы мы говорили о переходе  $i \rightleftharpoons k$ , то получили бы несколько выражений типа (10)

$$\left. \begin{aligned} A_{k1} &= \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{g_1}{g_k} B_{1k}, \\ A_{k2} &= \frac{8\pi h \nu_{12}}{c^3} \cdot \frac{g_2}{g_k} B_{2k}. \end{aligned} \right\} \quad (10')$$

Вероятности  $A_{k1}$ ,  $A_{k2}$ ,  $A_{k3}$ , .. соответствуют переходам взаимно исключающим друг друга, вероятность того, что молекула вообще уйдет из состояния  $k$  на какое-нибудь из нижних будет:

$$A_k = A_{k1} + A_{k2} + A_{k3} + \dots \quad (11)$$

Мы говорили, что возвращение в одно из нижних состояний происходит по закону радиоактивного распада:

$$\frac{dN_k x}{dt} = A_k N_k (1-x), \quad (12)$$

где  $x$  — доля возвращающихся молекул. Отсюда:

$$1-x = e^{-A_k t},$$

и, следовательно, обратная величина  $A_k$  равносильна „среднему“ времени распада  $\tau$ .

Величина  $B_{12}$  в формуле (10) есть вероятность того, что квант  $h\nu$  будет поглощен данной молекулой при плотности лучистой энергии равной единице. Нетрудно понять, что  $B_{12}$  по теории квантов должно быть связано с постоянной поглощения  $\alpha$ . Если интенсивность излучения  $I_\nu$ , то число молекул, поглотивших квант  $h\nu$ , будет:

$$\frac{N_1 \cdot B_{12}}{c} \cdot I_\nu d\nu = \frac{I_\nu \cdot \alpha d\nu}{h\nu}$$

в знаменателе левой части скорость света  $c$  появилась потому, что  $B_{12}$  отнесено к плотности лучистой энергии, у нас же фигурирует интенсивность на единицу площади. Отсюда

$$B_{12} = \frac{c}{N_1 h\nu} \cdot \alpha. \quad (13)$$

Если поправа поглощения конечная, но не особенно широкая, то  $\nu$  будет мало изменяться в ее пределах. Делая гипотезу, что  $B_{12}$  постоянно внутри данной полосы, придется заменить  $\alpha$  в (13) через интеграл  $\int \alpha d\nu$ , распространенный в пределах полосы поглощения, т.е.

$$B_{12} = \frac{c}{N_1 h\nu} \int \alpha d\nu. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (10), имеем:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{c}{N_1 h\nu} \int \alpha d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2 N_1} \frac{g_1}{g_2} \int \alpha d\nu. \quad (15)$$

Соответственно (10') составятся выражения  $A_{k1}$ ,  $A_{k2}$  и т. д.; при чем:

$$A_i = \sum_{i=k-1}^{i=k-1} A_{i,i} = \frac{1}{\tau}. \quad (16)$$

В классической теории <sup>1)</sup>.

$$\int \alpha d\nu = \frac{N_1 e^2 \pi}{m \cdot c},$$

где  $e$ ,  $m$  — заряд и масса электрона; подставляя это в (16), находим

$$A_k = \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^3 e^2}{mc^3} \sum \nu_i^2 \cdot \frac{g_i}{g_k}, \quad (17)$$

<sup>1)</sup> См. М. Planck. Wärmestrahlung, 2-te Auflage, 1913.

если отношение  $\frac{g_k}{g_n}$  порядка единицы и частота  $\gamma$ , получающаяся при переходе из  $k$ -го состояния в  $l$ -ое значительно больше остальных, то приближенно

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^2 e^2 \gamma^2}{mc^3} \frac{g_l}{g_k},$$

или

$$\tau = \frac{g_k}{g_l} \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \gamma^2}. \quad (18)$$

С другой стороны, в классической теории постоянная затухания свободных колебаний  $\tau_0$  в формуле  $I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ ,

$$\tau_0 = \frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \gamma^2}. \quad (19)$$

На опыте формулы (18) и (19) точно не выполняются, но дают правильный порядок величины.

Вывод (17) сделан в 1921 г. Ладенбургом. Повидимому, совершенно независимо в 1924 г. Тольман выводит уравнение (15), но при этом впадает в ошибку, не учитывая условия (11) или (16) и просто полагая для величины

$$A_{kl} = \frac{1}{\tau}.$$

В результате, прилагая этот вывод к ротационным спектрам, Тольман получает для отдельных компонент спектры  $\tau$  порядка 1 сек!

*С. Валилов.*