

ДИФРАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛУЧЕЙ ОТ КРИСТАЛЛОВ

М. Н. Флерова, Ленинград

ВВЕДЕНИЕ

Согласно волновой механике, атому (или молекуле) массы m , двигающемуся со скоростью v , соответствует волна вероятности ψ , направление распространения которой совпадает с направлением движения атома. Длина волны связана со скоростью атома v соотношением де-Бройля:

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

Квадрат модуля волновой функции $(\psi)^2$ пропорционален вероятности нахождения атома в данной точке пространства. Для свободного атома, движущегося по инерции, функция ψ представляет собой плоскую волну:

$$\psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(Et - px)},$$

где

$$E = \frac{mv^2}{2}, \quad p = mv,$$

x — координата движущегося атома.

Процесс столкновения, при котором атом вступает в сферу действия силового поля кристаллической решетки или другого атома, волновой механикой рассматривается как рассеяние „волны вероятности“ от среды с переменным показателем преломления.

Грубо следует представлять себе этот процесс так. Плоская волна, попадающая в силовое поле, рассеивается отдельными элементами его. Рассеянные волны, различные по фазе и амплитуде, интерферируя между собой, дают в результате распределение вероятности рассеяния атома по различным направлениям. Такое грубое рассмотрение во многих случаях, когда точный математический анализ невозможно произвести, оказывается достаточным для выяснения основных черт явления.

Проанализируем с этой точки зрения процесс рассеяния атомного или молекулярного пучка от поверхности кристалла. Длины волн

де-Бройля для атомов или молекул легких веществ (H , H_2 , He), движущихся со средней тепловой скоростью при комнатной температуре ($T \approx 300^\circ K$), имеют тот же порядок величины, что и расстояния между узлами решетки большинства неорганических кристаллов. Благодаря этому поверхность кристалла представляет собой естественную дифракционную решетку для атомных волн (мы предполагаем, что дифрагирующие атомы не проникают в глубь кристалла, и поэтому в рассеянии принимает участие только поверхностный слой кристалла).

Атом, полетающий к кристаллу, движется в пространственно-периодическом поле, созданном атомами, расположенными на поверхности кристалла. Элементарные волны вероятности, рассеянные отдельными участками этого периодического поля, ведут себя совершенно аналогично обычным световым волнам, рассеянным узлами плоской дифракционной решетки. Интерферируя, они дают максимумы и минимумы интенсивности в тех направлениях, которые требуются простыми геометрическими условиями, определяющими разность фаз рассеянных и падающих волн.

Все эти выводы квантовой механики были блестяще подтверждены экспериментальными исследованиями дифракции атомных и молекулярных лучей от монокристаллов. Основное значение этих экспериментов заключается в том, что они указывают новый путь исследования в той запутанной области, которую представляет собой в настоящее время физика явлений, протекающих на поверхности твердого тела. Дифракция атомов дает нам непосредственный метод анализа силовых полей вблизи поверхности кристалла и геометрической структуры поверхностных слоев. Кроме того этот метод дает возможность проследить за разнообразными изменениями, которые испытывает поверхностная решетка кристалла при таких процессах, как, например, образование мономолекулярной пленки газа.

Благодаря интенсивному изучению явлений отражения и дифракции атомов в течение последних лет, удалось установить некоторые весьма важные факты, относящиеся к энергетическим свойствам частиц, адсорбированных на поверхности кристалла. Закономерности в аномалиях коэффициента рассеяния, изученные в последних работах Штерна и Фриша, указывают на существование связи между энергетическими уровнями атомов, находящихся в метастабильной связи с поверхностью кристалла, и дифракционными условиями.

Большой интерес для современной физики имеет также исследование элементарных актов когерентного рассеяния материальных частиц, т. е. процессов упругого столкновения свободных частиц (атомов и молекул) друг с другом. Когда эти процессы будут хорошо изучены, мы сможем лучше узнать характер и происхождение сил, действующих между нейтральными частицами, когда они находятся на очень близком расстоянии (порядка 10^{-8} см).

Экспериментальные исследования дифракции атомов и молекул требуют очень тонкой и сложной методики. Основной проблемой является получение интенсивных атомных и молекулярных пучков,

содержащих частицы с определенным направлением движения и желаемой средней скоростью, и измерение интенсивности этих пучков. Такие пучки обычно называются „молекулярными лучами“.

1. Получение молекулярных лучей и измерение их интенсивности

Метод получения молекулярных лучей в принципе сводится к следующему.

Возьмем сосуд A (рис. 1) и разделим его перегородками на три отдельные камеры. Проделаем в каждой из перегородок по маленькому отверстию, затем наполним первую камеру тем газом или паром, молекулярные лучи которого мы желаем получить, а вторую и третью камеры будем откачивать по отдельности мощными вакуумными насосами. Если давление в первой камере будет не слишком высоко и отверстие S_1 достаточно мало (диаметр отверстия должен

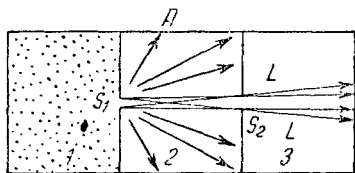


Рис. 1.

быть меньше длины свободного пробега молекул газа в первой камере), то истечение газа через это отверстие будет происходить в форме молекулярного потока. Молекулы газа, вышедшие из отверстия S_1 , на своем дальнейшем пути до стенок второй камеры практически не будут испытывать столкновений, так как длина свободного пробега во второй камере очень велика. Поэтому они будут двигаться прямолинейно по расходящимся направлениям от отверстия.

Молекулярный поток, выпускаемый отверстием S_1 , совершенно аналогичен потоку световых лучей, выпускаемых маленьким источником, который мы можем мысленно поместить на месте отверстия. С чисто геометрической стороны аналогия будет полной, что и позволяет нам назвать поток молекул, выходящих из отверстия S_1 , „молекулярными лучами“.

Отверстие во второй перегородке выделит из широкого конуса расходящихся молекулярных лучей узкий конус LL , в котором осуществлено координированное движение молекул по определенному направлению. В третьей камере будет существовать только этот изолированный пучок молекул или молекулярный луч.

Если теперь на пути луча в третьей камере поместить пластинку, на которой может происходить конденсация молекул луча с образованием видимого осадка, то на пластинке через некоторое время образуется резко очерченное пятно, размеры которого будут определяться геометрией „оптической системы“, т. е. размерами отверстий и расстояниями от пластинки до источника молекулярных лучей (отверстия S_1), и второй перегородки.

Изложенный метод был впервые осуществлен на практике Дюнуайе (1911), который использовал его в качестве изящной демонстрации правильности основных представлений кинетической теории газов.

В дальнейшем техника получения молекулярных лучей стала быстро развиваться и в руках Штерна и его учеников достигла высокой степени совершенства.

Молекулярный луч характеризуется числом молекул, вылетающих в единицу времени из отверстия первой камеры, и распределением молекул по скоростям и направлениям.

Общее число молекул, вылетающих в единицу времени из отверстия первой камеры, согласно кинетической теории газов, определяется формулой:

$$N = \frac{n\Delta s \bar{v}}{4}, \quad (1)$$

где n — общее число молекул в единице объема, Δs — площадь отверстия, $\bar{v}$ — средняя скорость молекул при данной температуре. Выражая n и $\bar{v}$ через давление и температуру газа в первой камере, получим для молекулярного потока в молях в секунду:

$$N_1 = \frac{5,83 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{MT}} p \Delta s, \quad (2)$$

где M — молекулярный вес, T — абсолютная температура и p — давление в миллиметрах ртутного столба.

Закон распределения молекул луча по скоростям будет:

$$n(v) dv = B e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv, \quad (3)$$

где α — наиболее вероятная скорость.

Зная распределение молекул по скоростям, можно определить спектральный состав молекулярного пучка, т. е. распределение по длинам фазовых волн. Пусть $\varphi(\lambda)$ функция распределения по длинам волн λ . Тогда

$$\varphi(\lambda) = B \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 \frac{dv}{d\lambda}. \quad (4)$$

Из формулы де-Бройля имеем:

$$v = \frac{h}{m\lambda}, \quad \frac{dv}{d\lambda} = -\frac{h}{m} \cdot \frac{1}{\lambda^2}.$$

Подставляя эти выражения в формулу (4), находим:

$$\varphi(\lambda) = C \lambda^{-5} e^{-\frac{\beta^2}{\lambda^2}}, \quad (5)$$

где $C = B \left(\frac{h}{m}\right)^4$ и $\beta = \frac{h}{m\alpha}$ — длина волны, соответствующая молекулам наиболее вероятной скорости α .

Длина волны $\lambda_{\max}$, которой в спектре соответствует максимальная интенсивность, получается из условия $\frac{d\varphi(\lambda)}{d\lambda} = 0$.

Это условие дает:

$$\lambda_{\max} = \sqrt{\frac{2}{5}} \beta = \frac{19,5 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{MT}} \text{ см.} \quad (6)$$

Кривая распределения по длинам волн изображена на рис. 2.

Распределение вылетающих молекул по направлениям подчиняется кнудсеновскому закону косинуса.

Интенсивность луча, идущего по направлению нормали к отверстию на расстоянии r от него, будет:

$$I = \frac{1,86 \cdot 10^{-2}}{r^2 \sqrt{MT}} p \Delta s \frac{\text{молей}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}. \quad (7)$$

Формулы (1) — (7) справедливы, однако, только при определенных условиях, об одном из которых мы уже упоминали, а именно: длина свободного пробега молекул газа в первой камере должна

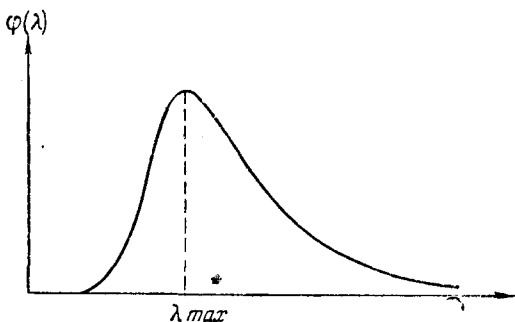


Рис. 2. Распределение молекул луча по длинам волн.

быть больше размеров отверстия. Когда отверстию придается форма узкой щели, это условие сводится к тому, что длина свободного пробега должна быть больше ширины щели. Второе условие заключается в том, что толщина стенок должна быть много меньше размеров отверстия. Однако на опыте это условие „идеальности“ отверстия не

всегда осуществляется и толщиной стенок во многих случаях нельзя пренебречь и нужно учитывать так называемый χ -фактор, т. е. отношение интенсивности пучка, выходящего из идеального отверстия, к интенсивности пучка, проходящего при равных условиях через реальное отверстие с тем же поперечным сечением. Очевидно, что χ -фактор всегда больше единицы.

В зависимости от рода газа и условий эксперимента первой камере (в немецкой литературе за ней укрепилось название „печка“, хотя это название не во всех случаях соответствует действительной конструкции) могут быть приданы различные формы.

В том случае, когда источником молекулярных лучей являются легко конденсирующиеся пары металлов (K, Na, Hg и др.) или органических веществ, испаряемое вещество помещается внутри печки, которая, таким образом, служит резервуаром испаряющихся молекул. На рис. 3 изображена печка для получения атомных

лучей ртути (Цаль и Эллет¹). Благодаря тому, что верхняя и нижняя секции печки, разделенные кварцевой прокладкой, могут нагреваться по отдельности, интенсивность атомного пучка и скорости вылетающих атомов можно менять независимо друг от друга. Сужение *C* служит для уменьшения диффузии атомов между нижней и верхней секциями печки.

При работе с трудно конденсируемыми газами (H_2 , He, Ne, Ar) печке придают совсем другую форму. Так, во всех работах с исследованием отражения и дифракции молекулярных лучей, произведенных Штерном и его сотрудниками, печка имела форму узкой длинной трубочки (рис. 4), соединенной с резервуаром, содержащим

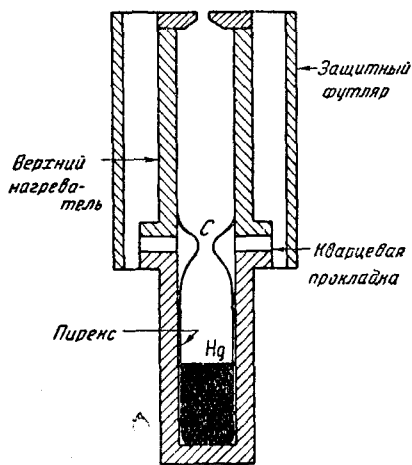


Рис. 3. Печка для получения атомных лучей ртути.

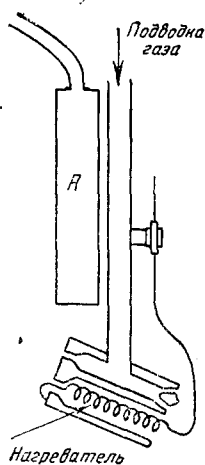


Рис. 4. Печка для получения молекулярных лучей He и H_2 .

исследуемый газ при надлежащем давлении. Конец трубочки мог нагреваться при помощи спирали, показанной на рисунке. Трубка могла также охлаждаться, приходя в соприкосновение с сосудом *R*, в который наливался жидкий воздух. Таким образом можно было менять температуру молекулярного потока, т. е. среднюю скорость молекул луча.

Для измерения интенсивности молекулярного луча, выделенного отверстиями в обеих перегородках, могут служить приемники различного типа. Для подавляющего большинства случаев важны только относительные значения интенсивности молекулярного луча, выраженные в условных единицах. Благодаря этому проблема создания приемников — измерителей для молекулярных лучей — значительно упрощается.

В тех случаях, когда требуется получить простое качественное доказательство существования молекулярного луча, можно пользо-

ваться приемниками конденсационного типа, принцип действия которых заключается в следующем. Молекулярный луч направляется на стеклянную или металлическую пластинку, температура которой достаточно низка для того, чтобы каждая молекула, попадающая на пластинку, адсорбировалась на ее поверхности. Адсорбированные молекулы, накапливаясь, образуют осадок, который может быть видимым непосредственно, или же стать видимым после „проявления“, т. е. специальной химической обработки подходящими реактивами.

Применение приемников конденсационного типа для опытов с дифракцией атомов очень выгодно, так как при помощи этих приемников можно получить сразу всю дифракционную картину с максимумами и минимумами интенсивности, т. е. всю геометрию явления.

Конденсационные приемники обладают очень большой чувствительностью, однако, несмотря на это, они непригодны для точных количественных измерений, так как процесс образования осадка является очень сложным и мало изученным, и могут дать только самое грубое представление о числовых соотношениях интенсивностей отдельных молекулярных пучков.

Существуют также приемники, основанные на химическом действии молекулярных лучей. Падающие на пластинку молекулы луча вступают в химическую реакцию с веществом пластинки. Продукт реакции должен давать хороший цветовой контраст с поверхностью пластинки, не подвергавшейся действию молекулярных лучей. Так например, атомный водород, падающий на пластинку из MoO_3 , дает голубой MoO_2 на палево-желтом фоне MoO_3 .

Для количественных измерений интенсивности молекулярных лучей в большинстве случаев применяются приемники, действие которых основано на аккумуляции молекул луча в замкнутом пространстве и измерении созданного ими давления. Молекулярный пучок попадает в щель, которая является единственным отверстием в замкнутом со всех сторон сосуде и создает в этом сосуде некоторое давление, которое растет до тех пор, пока не установится равновесие, т. е. пока столько же молекул газа не будет входить в сосуд, сколько выходит из него за одинаковый промежуток времени.

Количество газа, вытекающее за 1 сек. из щели, тем меньше и вместе с тем конечное давление тем больше, чем больше сопротивление щели вытеканию. Равновесное давление, а следовательно, и чувствительность метода можно во много раз повысить, давая приемной щели форму канала. Это не оказывает влияния на входящий пучок, так как все молекулы пучка имеют определенное направление (вдоль оси канала), но увеличивает сопротивление выходу некоординированно-движущихся молекул из сосуда. Величина равновесного давления прямо пропорциональна интенсивности молекулярного луча, т. е. числу молей, падающих в секунду на 1 см^2 , прямо пропорциональна κ -фактору щели приемника (отношению сопротивления вытеканию действительной и идеальной щели — см.

выше) и не зависит от поверхности щели (если поперечные размеры пучка больше поверхности щели) и объема приемника.

Так как в скорости откачки имеются флуктуации (до 10%), то в зависимости от этого мы имеем флуктуации давления в приемнике. Элиминировать влияние этих флуктуаций можно, применяя компенсационный прибор, измеряющий давление, который был бы как можно более идентичен с приемником. Этот компенсационный прибор соединяется с обсервационной камерой (камерой третьей, см. рис. 1). За меру интенсивности молекулярного пучка берется разность показаний приемника и компенсационного прибора. Таким образом флуктуации автоматически исключаются.

Так как в приемниках рассматриваемого типа измеряется, в конечном счете, давление, созданное молекулярным лучом в некотором замкнутом объеме, то их можно назвать „манометрами“. Различие между ними заключается только в методах измерения давления.

В опытах с дифракцией молекулярных лучей легких газов измерение интенсивности производится обычно при помощи манометра Пирани.²

Иногда для измерения интенсивности молекулярных лучей пользуются ионизационным манометром, который особенно удобен для исследований с тяжелыми газами.³

Перечисленные выше приемники обладают тем недостатком, что каждым из них можно пользоваться только для узкой группы веществ, кроме, может быть, ионизационного манометра. Только в последнее время Штерну и Эстерману⁴ удалось разработать конструкцию ионизационного манометра, который можно назвать универсальным. Этот манометр реагирует с достаточной чувствительностью и на легкие газы, и на пары металлов, и на пары органических соединений. В нем для измерения давления использовано явление компенсации отрицательного объемного заряда, образующегося вблизи катода при термоэлектронной эмиссии, положительными ионами газа.*

Большим достоинством манометра Штерна и Эстермана является быстрая установка равновесного давления. Практически оно устанавливается за несколько сотых секунды. Благодаря этому чувствительность можно еще значительно повысить путем применения остроумного метода Тыкочинского-Тыкочинера. Этот метод заключается в том, что при помощи сектора, вращающегося с определенной частотой, молекулярный луч попеременно то открывается, то закрывается, и получающиеся при этом периодические пульсации тока в манометре селективно усиливаются при помощи лампового усилителя.

Чувствительность манометра по отношению к измерению давления, созданного молекулярными лучами ртути, порядка 10^{-11} мм Hg. При оптимальных условиях изменение давления в манометре на

* Это явление впервые было исследовано Кингдоном, который показал, что оно может быть использовано для очень точного измерения низких давлений.

10^{-6} мм Hg соответствует изменению тока эмиссии на несколько миллиампер. Эта чувствительность, как указывают Штерн и Эстерман, может быть еще значительно повышена.

При работе с атомными пучками щелочных металлов часто применяется приемник, действие которого основано на явлении поверхностной ионизации. Лангмюир и Кингдон показали, что каждый атом щелочного металла (K, Rb, Cs), падая на поверхность раскаленной вольфрамовой проволоки ($T > 1600^\circ\text{K}$), теряет электрон и испаряется в виде положительного иона. Это происходит благодаря тому, что ионизационный потенциал этих атомов меньше работы выхода электронов из вольфрама. Если окружить проволоку отрицательно заряженным цилиндром, то положительный ионный ток на цилиндр будет прямо давать число атомов, падающих в единицу времени на поверхность проволоки. Сделав на поверхности цилиндра вырез и поместив всю систему на пути пучка, можно, зная диаметр проволоки, измерить абсолютную интенсивность пучка, т. е. число атомов, проходящих в единицу времени через 1 см^2 .

Этот метод был разработан Тейлором⁵ в лаборатории Штерна. Он отличается чрезвычайно высокой чувствительностью. Если проволока имеет диаметр 0,05 мм, длина выреза в цилиндре 4 мм, то при интенсивности молекулярного луча, равной $2 \cdot 10^{14} \frac{\text{атомов}}{\text{сек/см}^2}$, на нить падает в секунду $4 \cdot 10^{11}$ атомов. Если считать, что каждый атом испаряется затем как положительный ион, то соответствующий положительный ионный ток будет равен $6 \cdot 10^{-8}$ А.

Поверхность вольфрамовой проволоки должна быть, как указывает Тейлор, очень чистой. Пары замазки, находящиеся в приборе, должны быть выморожены жидким воздухом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФРАКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛУЧЕЙ ОТ КРИСТАЛЛОВ

Для получения резкой дифракционной картины необходимо прежде всего, чтобы длина волны, связанная с падающим атомом или молекулой, была того же порядка величины, что и параметр поверхностной решетки кристалла. При очень малых длинах волн вся дифракционная картина стягивается вокруг направления зеркально отраженного луча, и разделить отдельные дифракционные максимумы практически невозможно. Кроме того при малых длинах волн должно сильнее сказываться влияние неровностей, имеющих на поверхности кристалла, и связанное с этим уменьшение интенсивности дифракционных максимумов. Второе, не менее важное, условие для получения дифракционной картины требует, чтобы молекулы или атомы исследуемого газа не могли конденсироваться на поверхности кристалла.

Оба указанные условия хорошо удовлетворяются для молекулярных лучей легких газов — He, H₂ и H. Для них, как это следует

из опытов Штерна и его сотрудников, действительно существует когерентное рассеяние. Длины волн де-Бройля для атомов гелия и водорода при комнатной температуре того же порядка, что и параметры решеток обычно применяемых кристаллов (для NaCl параметр решетки равен $3,03 \text{ \AA}$). Действительно, из формулы (6) следует для наиболее вероятной длины волны при $T = 300^\circ \text{ K}$:

$$\lambda_{\text{He}} = \frac{19,5 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{4 \cdot 300}} \approx 0,57 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$\lambda_{\text{H}_2} = \frac{19,5 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{2 \cdot 300}} \approx 0,82 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Вследствие этих свойств гелия и водорода основные и наиболее полные исследования дифракции молекулярных лучей произведены именно с этими газами.

Отчетливость дифракционной картины зависит не только от природы молекулярных лучей, но также и от свойств кристаллической поверхности. Для воспроизводимости результатов необходима тщательная очистка поверхности кристалла от адсорбированных газов. Штерн и его сотрудники показали, что наиболее подходящими кристаллами для исследования дифракции молекулярных лучей являются LiF и NaCl, особенно первый. Произведенные ими многочисленные исследования основаны почти все на применении в качестве рассеивателя обезгаженной длительным прогреванием естественной плоскости скола LiF.

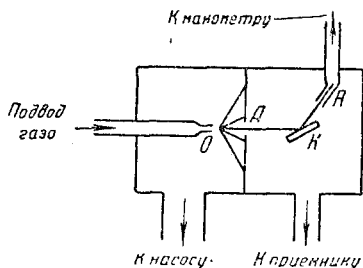


Рис. 5. К — кристалл, R — приемник, O — капилляр, подводящий газ.

Экспериментальное устройство в принципе одинаково для всех работ в этой области (рис. 5). Различие, определяемое специфическими условиями эксперимента, сводится, главным образом, к выбору специальных типов манометров и конструкции механических приспособлений для поворота и передвижений приемника и кристалла в вакууме.

Интерпретация основных результатов экспериментального исследования дифракции атомных и молекулярных пучков должна основываться на руководящих принципах квантовой механики. Однако в этом направлении далеко пойти нельзя, так как сложность процесса взаимодействия свободного атома (или молекулы) с поверхностью кристалла не позволяет произвести точный математический расчет вероятности рассеяния для какого-нибудь конкретного случая. Для полного решения задачи необходимо знать потенциальную энергию атома в поле поверхностной решетки кристалла. В настоящее время мы знаем только, что потенциальная энергия атома в поле кристалла обладает периодичностью того же типа, что и периодичность поверхностной решетки кристалла и с теми же

периодами, и что она практически обращается в нуль уже на очень малом расстоянии от поверхности кристалла. Так как медленные атомы или молекулы пучка, обладающие тепловыми скоростями, не могут проникать в глубь кристалла, свободно двигаться внутри него и не теряя своей скорости выходить наружу, то объемную интерференцию для молекулярных лучей следует считать исключенной.

Хотя эти сведения относительно вида потенциальной функции совершенно недостаточны для того, чтобы можно было, пользуясь ими, рассчитать абсолютные величины вероятности рассеяния атома по различным направлениям, однако они позволяют сделать некоторые заключения относительно геометрии явления, а именно установить условия, определяющие положение дифракционных максимумов.

Рассматривая поверхность кристалла как систему рассеивающих центров, расположенных в узлах решетки, можно по аналогии с оптикой получить дифракционные условия чисто геометрическим путем, определяя разности фаз отдельных лучей. В том случае, когда поверхностная решетка кристалла представляет собой прямоугольную сетку с параметрами d_1 и d_2 , дифракционные условия будут иметь вид:

$$d_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = m\lambda,$$

$$d_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = n\lambda,$$

где α_0 , β_0 , α и β — углы, составляемые направлениями падающего и рассеянного атомов с осями x и y , которые расположены по главным осям решетки, λ — длина волны, связанная с атомом, m и n — любые целые числа.

Эти уравнения совершенно тождественны с уравнениями, определяющими положение дифракционных максимумов для отражения лучей света от плоской решетки (см., например, Зоммерфельд, Строение атома и спектры, стр. 136).

Первые опыты с отражением атомов от кристалла были произведены Эллетом и Ольсоном,⁶ которые исследовали отражение ртути, кадмия, натрия и водорода от поверхности скола NaCl. Атомный пучок падал на пластину NaCl, рассеивался ею и попадал на охлаждавшуюся жидким воздухом поверхность, образуя осадок. О распределении рассеянных атомов по углам можно было судить по пространственному распределению плотности осадка. Эллет и Ольсон нашли, что ртуть и кадмий испытывают зеркальное отражение от чистой поверхности NaCl. Отраженные атомы давали на охлаждаемой жидким воздухом поверхности осадок с резко очерченными краями под углом зеркального отражения, тогда как остальная часть поверхности оставалась чистой. Угловая расходимость отраженного пучка была того же порядка, что и угловая расходимость первичного. Периодические вариации плотности осадка, которые давали бы указание на существование дифракции, не были наблюдаемы, вероятно, вследствие малой разрешающей силы кристалла, а также, возможно, вследствие недостаточной чистоты условий опыта.

Если кристалл не был предварительно обезгажен нагреванием в вакууме, то и зеркальное отражение не имело места. Осадок получался на всей полусфере приемной поверхности, обращенной к кристаллу, причем более плотной в направлении нормали к кристаллу, как следовало ожидать для процесса адсорбции с последующим испарением. Иногда максимум плотности осадка был сдвинут от направления нормали к направлению зеркального отражения, вероятно, благодаря тому, что часть атомов все же испытывала правильное отражение.

Попытки обнаружить зеркальное отражение натрия и атомного водорода от NaCl не удалась.

Опыты Эллета и Ольсона являются первым шагом на пути экспериментального доказательства волновой природы молекулярных лучей и исследования обусловленных ею явлений отражения и дифракции атомов и молекул. Показывая, что существует зеркальное отражение атомов от поверхности кристалла, опыты эти не дают еще, однако, указаний на существование дифракционных явлений для атомных лучей. Эти явления были впервые обнаружены и детально исследованы в работах Штерна и его сотрудников, наряду с отражением молекулярных лучей от кристаллов. Мы переходим теперь к изложению этих работ, начатых Штерном с 1927 г. еще до опубликования первых опытов с дифракцией электронов.

В первой работе (Штерн и Кнауер)⁷ исследовалось отражение молекулярных лучей H_2 и He от хорошо отполированных металлических поверхностей и от поверхностей скола различных кристаллов (главным образом NaCl). Здесь мы впервые встречаем указания (правда еще довольно неясные) на существование дифракции молекулярных лучей от поверхности кристалла.

Опыты с отражением He и H_2 от оптически полированных поверхностей производились при помощи зеркала, наклон которого по отношению к направлению молекулярного луча можно было менять с помощью винта. Было найдено, что для хорошо отшлифованных поверхностей (имеющих неровности порядка 10^{-5} — 10^{-6} см) имеет место зеркальное отражение при очень малых углах скольжения порядка 10^{-3} . Этот результат находится в согласии с теорией де-Бройля. Если молекулярный пучок падает на зеркальную поверхность, то правильное отражение будет иметь место только при такой величине угла скольжения, при которой проекция высоты неровностей поверхности на направление падающего молекулярного пучка будет по крайней мере в несколько раз меньше длины волны де-Бройля, соответствующей молекулам пучка. Это ясно из рассмотрения грубо схематического рис. 6. Пусть d — высота выступа на поверхности зеркала, на которое падает молекулярный пучок. Разность хода лучей 1 и 2, равная разности хода лучей 2 и 3, будет:

$$BC + BC' = 2 AC \sin \alpha = 2 d \sin \alpha.$$

Для существования правильного отражения необходимо, чтобы

$2d \sin \alpha < \frac{\lambda}{2}$, т. е. $d \sin \alpha < \frac{\lambda}{4}$. Так как для водорода и гелия $\lambda = 10^{-8}$ см, а неровности на поверхности зеркала $10^{-5}—10^{-6}$ см, то угол скольжения, при котором зеркальное отражение делается заметным, должен быть порядка 10^{-3} , как это в действительности и имело место.

Интенсивность отражения молекулярного пучка измерялась манометром Пирани, причем для количественного ее определения

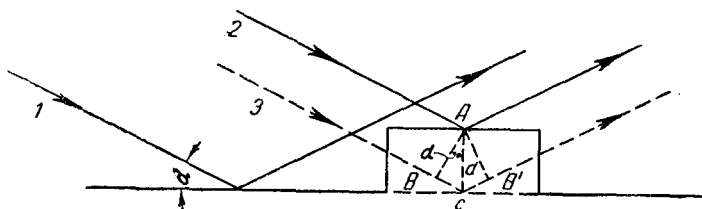


Рис. 6.

из величины интенсивности, полученной с зеркалом, вычиталась величина интенсивности, измеренная при отсутствии зеркала (фон). Наличие этого фона объясняется отчасти присутствием рассеянных молекул пучка, отчасти же тем, что передняя щель сама благодаря высокому давлению в пространстве печки служила источником молекулярных лучей. Применялись зеркала из стекла, стали и зеркального металла, причем последнее давало наибольший коэффициент отражения.* Интенсивность отраженного луча резко уменьшалась с увеличением угла скольжения (см. табл. 1). Увеличение длины волны (достигавшееся понижением температуры молекулярного пучка) вызывало увеличение коэффициента отражения, что давало возможность работать при больших углах скольжения.

ТАБЛИЦА 1
Отражение H_2 от зеркального металла

Угол скольжения	Коэффициент отражения в %
$1 \cdot 10^{-3}$	5
$1,5 \cdot 10^{-3}$	3
$2 \cdot 10^{-3}$	$1\frac{1}{2}$
$2,25 \cdot 10^{-3}$	$\frac{3}{4}$

жения. Все эти результаты находятся в полном согласии с представлением о волновой природе молекулярных лучей.

Была сделана также попытка получить дифракцию He и H_2 от оптической линейчатой решетки, потерпевшая неудачу. Трудности заключались в следующем: дифракционные максимумы, лежащие близко к отраженному лучу, нельзя было заметить из-за размытости последнего, а дифракционные максимумы, далеко отстоя-

* При данной конструкции прибора (см. рис. 7) можно было исследовать только дифракционные спектры, лежащие в плоскости падения.

щие от отраженного луча, не могли быть измерены ввиду их малой интенсивности.

Для исследования дифракции и отражения молекулярных лучей от кристаллов Штерн и Кнауер пользовались прибором, изображенным на рис. 7. Здесь O — щель печки, к которой через трубочку a подводится газ. Газ можно охлаждать около щели до температуры жидкого воздуха или нагревать до $500—600^\circ$, в зависимости от требований эксперимента. Ab — отображающая щель, Kr — кристалл, укрепленный на столике, который можно вращать извне с помощью S_2 . Отражающая поверхность параллельна оси вращения. Кристалл можно по желанию подогревать или охлаждать. Af — приемная щель. Приемник можно вращать с помощью шлифа S_1 вокруг той же оси, что и кристалл. Приемник соединен с манометром Пирани трубкой R_1 . Перед приемной щелью находится электромагнитный клапан Kl , переграждающий или открывающий доступ пучку в приемник. Трубка R_2 , выходящая через шлиф S_1 , ведет к компенсационному манометру. Юстировка щелей и кристалла производилась сначала оптически, а затем с помощью самого молекулярного пучка.

Давление в пространстве печки составляло $2 \cdot 10^{-4}—4 \cdot 10^{-4}$ мм Hg, давление в пространстве излучения — $1 \cdot 10^{-5}$ мм Hg.

Опыты производились с кристаллами каменной соли, кальцита и свинцового блеска и с газами H_2 , He, Ne, Ar, CO_2 , причем хорошие результаты получились только при отражении He и H_2 от NaCl. Основные исследования были произведены с гелием. Удалось получить резкое зеркальное отражение, причем интенсивность отраженного пучка составляла 80% интенсивности первичного.

Было найдено, что коэффициент отражения в сильной степени зависит от состояния поверхности кристалла. Перед измерениями кристаллы тщательно обезгаживались нагреванием в вакууме, благодаря чему коэффициент отражения заметно повышался. Коэффициент отражения зависит также от абсолютной температуры кристалла, — он тем выше, чем ниже последняя. Кроме того, если вращать отражающую поверхность кристалла в ее плоскости, оставляя угол падения неизменным, то коэффициент отражения меняется. Были исследованы два случая ориентации поверхности кристалла NaCl по

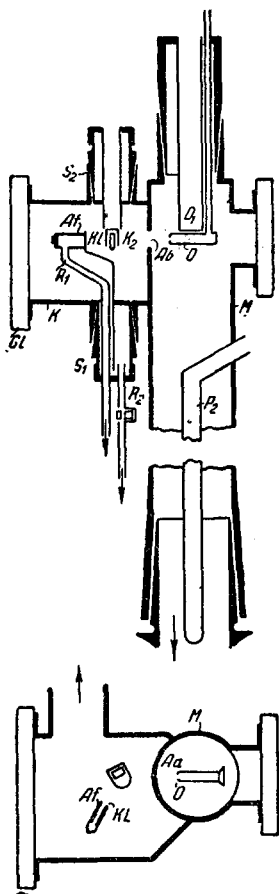


Рис. 7.

отношению к молекулярному лучу: „прямая“ ориентация (рис. 8) и „косая“ ориентация (рис. 9). В первом случае плоскость падения луча пересекает поверхность кристалла по одной из главных кристаллографических осей. Во втором случае плоскость падения пересекает поверхность кристалла по оси $(1,1,0)$. „Косая“ ориентация получается из „прямой“ поворотом кристалла на 45° вокруг оси, перпендикулярной к отражающей поверхности. Коэффициент

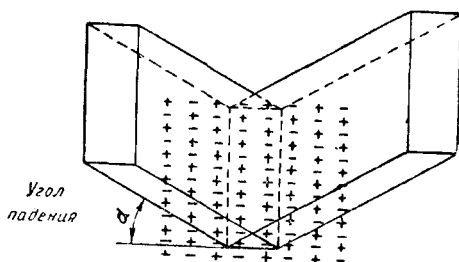


Рис. 8. „Прямое“ положение кристалла.

отражения значительно выше при косой ориентации, и поэтому исследования производились главным образом для этого случая. Как показали измерения, коэффициент отражения является также функцией угла падения и длины волны (температуры луча). Угол падения варьировался от 5 до 45° . При этом оказалось, что коэффициент отражения даже при больших углах ($\sim 30^\circ$) составляет $2-3\%$, в то время как для полированных поверхностей (стекло, зеркальный металл) он практически равен нулю уже при углах падения в $10-15^\circ$. Мы не приводим количественных данных, полученных Штерном и Кнауером, в виду их недостаточной точности.

В этой же работе исследовалась дифракция He от NaCl. При всех исследуемых углах падения были получены дифракционные максимумы.* Однако эти максимумы были выражены очень неясно, особенно в случае прямой ориентации кристалла, что не давало возможности их точно индентифицировать. Интенсивность их возрастает с увеличением угла падения.

Несмотря на важность результатов, полученных Штерном и Кнауером, эти результаты еще недостаточно убедительны в смысле количественной проверки равенства де-Бройля и не дают еще возможности разобраться в геометрии явления.

Дальнейшее развитие эти результаты получают в блестящей работе Эстермана и Штерна,⁸ в которой были подробно исследованы отражение и рассеяние молекулярных лучей водорода и гелия от LiF.

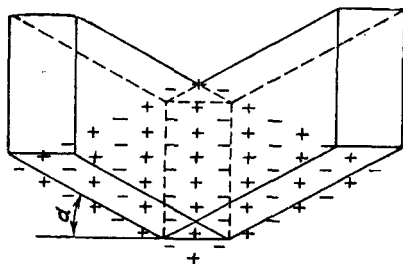


Рис. 9. „Косое“ положение кристалла.

* Под коэффициентом отражения в данном случае понимается отношение интенсивности зеркально отраженного луча к интенсивности падающего.

Устройство прибора, употреблявшегося в опытах Штерна и Эстермана, несколько отлично от устройства, применявшегося в вышеописанных опытах Кнауера и Штерна. Новая конструкция прибора дает возможность изучать рассеянные лучи, лежащие за пределами плоскости падения. Кроме того в новом приборе можно исследовать изменение дифракционной картины при изменении ориентации кристаллической решетки относительно плоскости падения.

Кристалл укрепляется на особом столике, который устроен таким образом, что можно осуществлять юстировку в вакууме, вращая кристалл вокруг двух осей, перпендикулярных оси держателя. Вращение осуществляется при помощи винтов S_1 и S_2 . Кристалл расположен таким образом, что оси вращения совпадают с осями поверхностей решетки одноименных ионов. Благодаря этому имеется возможность самых разнообразных перемещений поверхности кристалла. Приемник можно вращать вокруг оси, совпадающей с осью держателя кристалла. Высота приемной щели сделана малой ($\sim 1,5$ мм) для разделения отраженного луча и близко к нему расположенных дифракционных максимумов. Приемник не совершает никаких других движений, кроме вращения вокруг оси держателя.

Уже самые первые опыты Эстермана и Штерна с дифракцией гелия и водорода от NaCl показали, что для дифракции молекулярных

лучей в основном играет роль только решетка ионов одного знака. Оси этой решетки, как это видно из рис 10, параллельны диагоналям грани куба, представляющего собой элементарную ячейку кристалла NaCl. Параметры этой решетки в $\sqrt{2}$ раз больше параметра поверхностной решетки, образуемой ионами обоих законов. Тот же самый результат получается при исследовании дифракции He и H_2 от LiF, и в этом случае также в дифракции участвует не вся поверхностная решетка, образуемая ионами Li и F, а только решетка, составленная из одинаковых ионов.

Прежде чем излагать дальнейшие результаты опытов, необходимо выяснить картину пространственного расположения дифрагированных лучей и метод, при помощи которого она может быть экспериментально получена. Поместим начало координат в точке пересечения молекулярного луча с поверхностью кристалла и расположим оси x и y по главным осям рассматриваемой нами квадратной решетки. Пусть направление дающего луча определяется углами α_0 , β_0 и γ_0 , составляемыми им с осями x , y и z , а напра-

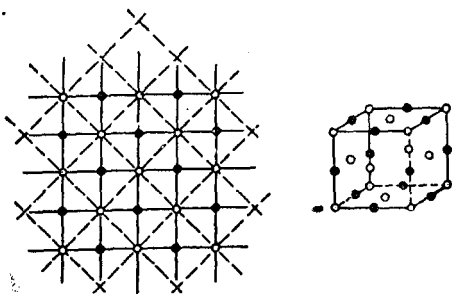


Рис. 10.

вление дифрагированного луча — соответственно углами α , β и γ . Дифракционные условия будут иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha - \cos \alpha_0 &= \frac{n_1 \lambda}{d}, \\ \cos \beta - \cos \beta_0 &= \frac{n_2 \lambda}{d}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где n_1 и n_2 — целые числа, определяющие порядок дифракционного максимума, λ — длина волны, а d — параметр решетки, т. е. расстояние между двумя соседними ионами одного знака.

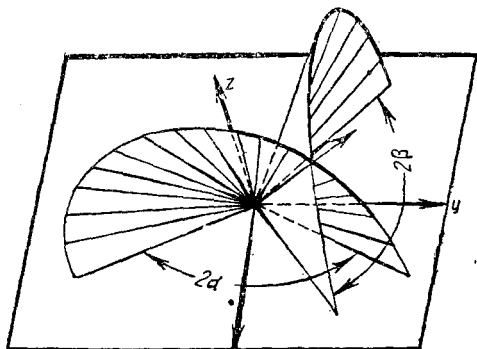


Рис. 11.

Каждый дифрагированный луч представляет собой линию пересечения двух конусов, описанных вокруг осей x и y , с общей вершиной и углами раствора 2α и 2β (см. рис. 11), где α и β — углы, удовлетворяющие равенствам (8).

Рассмотрим прежде всего тот случай, когда плоскость падения совпадает с плоскостью xz — нулевое положение („косая“ ориентация).

В этом случае второе из уравнений (8) принимает вид:

$$\cos \beta = \frac{n_2 \lambda}{d}, \quad (9)$$

Полагая теперь $n_1 = n_2 = 0$, мы получим зеркально отраженный луч, для которого

$$\alpha = \alpha_0, \quad \beta = \beta_0 = 0,$$

Этот луч лежит на пересечении конуса A с раствором $2\alpha_0$ и плоскости xz (см. рис. 12).

Наиболее интенсивные и поэтому лучше всего изученные максимумы соответствуют порядкам $(0, +1)$ и $(0, -1)$. Лучи, соответствующие обоим этим максимумам, лежат симметрично по отношению к зеркально отраженному лучу на том же конусе A .

Спроектируем линию пересечения этого конуса со сферой единичного радиуса и центром в начале координат на плоскость yz [параллельная проекция (рис. 13)]. Линия пересечения будет изображаться окружностью M , отраженный луч — прямой OP , ди-

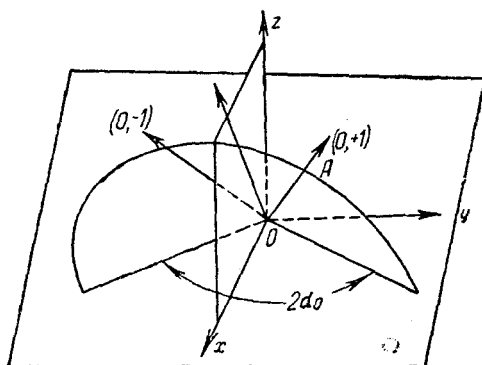


Рис. 12.

фрагированные лучи $(0, +1)$ и $(0, -1)$ — прямыми OP_1 и OP_2 .

При данном устройстве прибора приемник может вращаться только вокруг оси z . Поэтому если приведенный в плоскость падения приемник измеряет зеркально отраженный луч, то он не сможет принять дифрагированные лучи OP_1 и OP_2 , так как эти лучи образуют с поверхностью кристалла углы меньше, чем угол α_0 .

Линия, соединяющая начало координат со щелью приемника, будет при его вращении вокруг оси z чертить на нашей диаграмме (рис. 13) горизонтальную прямую SS . Если эта линия проходит через точку P , то она не коснется точек P_1 и P_2 . Так как щель приемника имеет конечную длину, то мы должны заменить линию SS плоской, изображенной на нашем рисунке пунктиром. В первых опытах Штерна и Эстермана щель была такой длины, что полоска захватывала точки P_1 и P_2 . В последующих более тщательных опытах размеры щели были уменьшены, и для исследования дифрагированных лучей кристалл поворачивался на небольшой угол

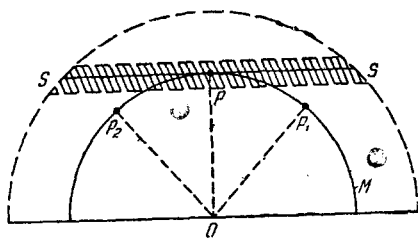


Рис. 13.

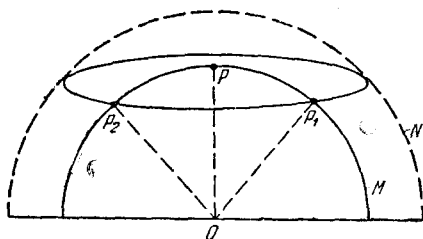


Рис. 14.

($1-3^\circ$) вокруг оси y . Рис. 14 изображает параллельную проекцию для повернутого кристалла. Система координат предполагается твердо связанной с кристаллом и вращающейся вместе с ней. При этом окружность M становится больше ввиду увеличения угла α_0 (на угол поворота вокруг оси y). Окружность, описываемая приемником, в этом случае проектируется уже не в виде прямой, а в виде узкого эллипса, который при надлежащем выборе угла поворота пересекает ее в точках P_1 и P_2 .

Таким образом, изменяя угол поворота кристалла вокруг оси y , можно добиться, чтобы приемник при своем вращении вокруг оси z мог измерять интенсивность дифрагированных лучей.

Приведенные рассуждения относятся к тому случаю, когда падающий луч содержит молекулы одной и той же длины волны. В опытах Штерна и Эстермана исследуется дифракция немонохроматизированных лучей. Распределение молекул по длинам волн определяется формулой (5). Вследствие этого каждый дифракционный максимум представляет собой результат наложения дифракционных максимумов, соответствующих отдельным монохроматическим составляющим пучка.

На диаграммах 13 и 14, изображающих (в условной форме) картину дифракционного поля, немонохроматичность пучка должна выразиться в замене точек P_1 и P_2 отрезками l_1 и l_2 на окружности M (рис. 15). Распределение интенсивности дифрагированных лучей вдоль каждого из этих отрезков соответствует распределению молекул пучка по длинам волн. Для того чтобы изучить распределение интенсивности дифрагированных лучей по углам в неискаженном виде, необходимо, очевидно, для каждого данного угла поворота приемника вокруг оси z подыскать наилучший поворот кристалла (вокруг оси y), при котором в приемник попадает максимум интенсивности дифрагированных лучей, соответствующих данному участку спектра.* Именно таким образом и поступали в своей работе Эстерман и Штерн.

Первые опыты были произведены с дифракцией атомов гелия от поверхности скола NaCl. Результаты изображены на кривых I и II рис. 16. По оси абсцисс отложен угол поворота приемника вокруг оси z , по оси ординат — интенсивность дифрагированных лучей, выраженная (как и во всех последующих кривых)

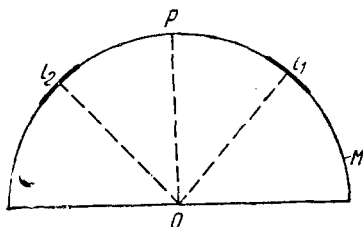


Рис. 15.

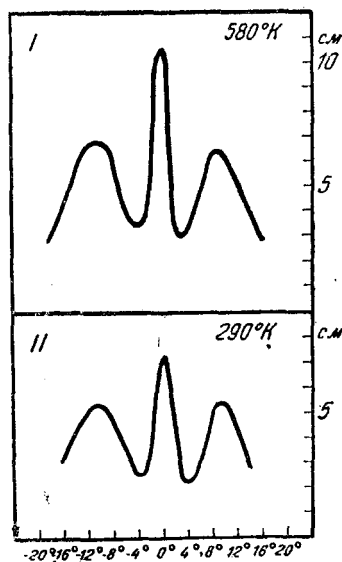


Рис. 16. Дифракция He от NaCl.

в условных единицах — в делениях шкалы гальванометра. Обе кривые сняты при косой ориентации кристалла и угле падения, равном $11,5^\circ$. На каждой кривой указана температура пучка.

Центральный максимум соответствует зеркально отраженным лучам, а боковые максимумы дифрагированным лучам порядка $(0, +1)$ и $(0, -1)$. Стрелками отмечены вычисленные из уравнения (9) положения дифракционных максимумов $(0, +1)$, $(0, -1)$, соответствующие оптимальной длине волны λ_m [см. форм. (6)].

* Таким образом различные точки одной и той же кривой дифракции снимаются при различных углах падения. Это, однако, не приводит практически к искажению результатов, так как в исследуемой области углов падения ($\alpha_0 \leq 20^\circ$) интенсивность отраженного и рассеянных лучей почти не зависит от угла падения.

Совпадение между вычисленными и найденными экспериментально максимумами удовлетворительное, поскольку оно лежит целиком в пределах ошибок наблюдения.

Еще более отчетливые результаты были получены при исследовании дифракции He и H₂ от LiF. Преимущество этого кристалла по сравнению с NaCl сказывается, во-первых, в большей резкости и интенсивности дифракционной картины и, во-вторых, в том, что значительно меньше величина диффузного фона. Результаты опытов при угле падения $11\frac{1}{2}^\circ$ приведены на кривых III, IV, V, VI (рис. 17, 18 и 19).

Эти кривые сняты при улучшенной юстировке кристалла и приемника. Точность в определении угла поворота составляет для них $0,5—1^\circ$. Для всех этих кривых, за исключением кривой VI

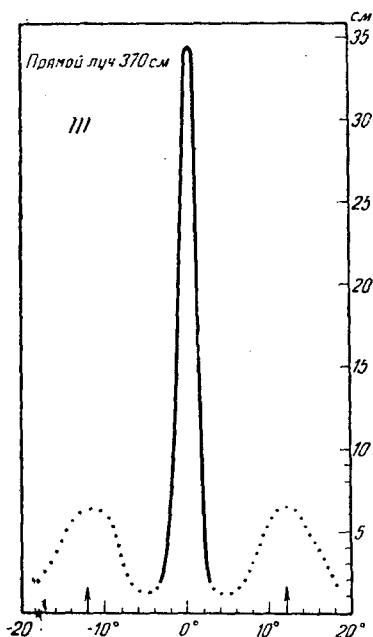


Рис. 17. Дифракция He от LiF, угол падения $11\frac{1}{2}^\circ$.

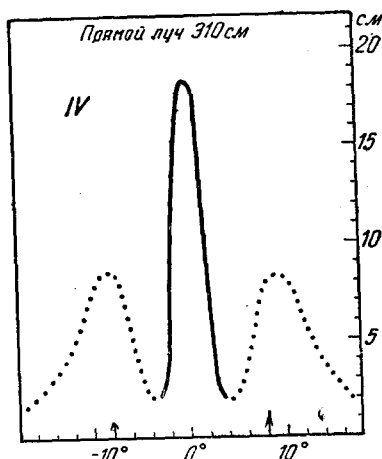


Рис. 18. Дифракция He от LiF 580° К, угол падения $11\frac{1}{2}^\circ$.

(дифракция H₂ при температуре пучка 290° К), экспериментально найденные положения максимумов совпадают с вычисленными для $\lambda = \lambda_m$ с точностью до $0,5^\circ$.

Расхождение между экспериментом и вычислением для дифракции H₂ при 290° К объясняется тем, что из-за несовершенства геометрии прибора измерение интенсивности лучей, рассеянных под большими углами к плоскости падения, становится неточным.

Результаты наиболее точных измерений положения дифракционных максимумов даны в табл. 2.

В этих опытах Штерна и Эстермана мы находим, таким образом, полное подтверждение формулы де-Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$ для молекуляр-

ных лучей. Они показывают также, что дифракция молекулярных лучей происходит от поверхностной решетки кристалла, причем объемная интерференция исключается.

Если коэффициент рассеяния не зависит от длины волны и дисперсия в пределах измеряемой области углов постоянна, то распределение интенсивности в каждом дифракционном максимуме

должно передавать распределение интенсивности в молекулярном пучке по длинам волн. Это действительно оправдывается, если внести в экспериментальные кривые необходимые поправки, определяемые геометрией прибора и учетом неодинаковой дисперсии для разных участков спектра. Последний фактор легко оценить.

Дисперсия для всей серии экспериментов, результаты которых изображены на кривых с I по VI, определяется выражением [из формулы (9)]:

$$-\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{1}{d \sin \beta},$$

где β — угол рассеянного пучка с осью у.

Угол β для данной серии опытов, в которых исследовались максимумы порядка $(0, \pm 1)$, равен $90^\circ - \varphi$, где φ — угол дифракции, т. е. угол, составляемый рассеянным лучом с плоскостью хх. Поэтому дисперсия равна:

$$\frac{1}{d \cos \varphi} \approx \frac{1}{d} \left(1 + \frac{1}{2} \varphi^2 \right).$$

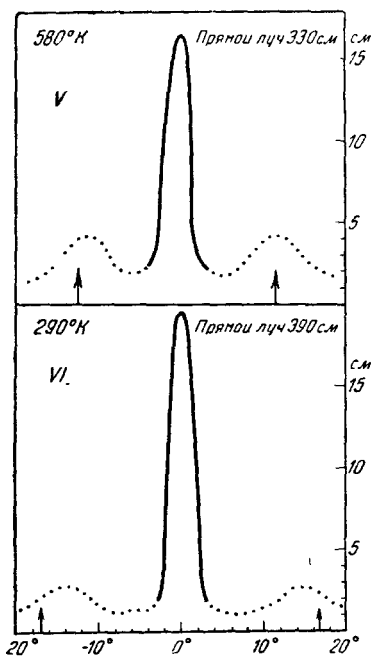


Рис. 19. Дифракция H_2 от LiF, угол падения $11 \frac{1}{2}^\circ$.

ТАБЛИЦА 2

Газ	Угол падения в $^\circ$	Температура луча в $^\circ\text{K}$	Положение максимума $(0, 1)$ в $^\circ$	
			найденное эксперимент.	вычисленное
He	11,5	290	12	11,75
He	11,5	580	8,75	8,5
H_2	11,5	580	12	11,75
He	18,5	180	14,5	15,5
He	18,5	290	11,5	12
H_2	18,5	590	9	8,75
H_2	18,5	290	17	17
H_2	18,5	580	11	12

При изменении φ от 5 до 20° она изменяется на 5%. Таким образом поправка на неодинаковость дисперсии при различных углах рассеяния φ незначительна. Вследствие этого кривая дифракции, изображающая изменение интенсивности рассеянного луча с углом φ , должна иметь тот же вид, что и кривая рис. 2, выражающая закон распределения молекул в пучке по длинам волн. Эксперименты Штерна и Эстермана подтверждают этот вывод и вместе с тем доказывают, что коэффициент рассеяния не зависит (в первом приближении) от длины волны.

Кроме спектров порядка (0, ± 1) Штерн и Эстерман исследовали также дифракционные максимумы, лежащие в плоскости падения. Неясные указания на существование этих максимумов были получены уже в работе Штерна и Кнауера.

Исследования спектров, лежащих в плоскости падения, Штерн и Эстерман производили при „прямой“ ориентации кристалла (см. рис. 15). При такой ориентации спектры порядка ($-1, -1$) и ($+1, +1$) лежат в плоскости падения.

Эти опыты были произведены с прибором первой конструкции (рис. 7), в котором был сделан ряд изменений, значительно улучшивших юстировку кристалла и приемника и повысивших точность измерения углов.

Результаты измерений этих спектров для углов падения от 10 до 70° представлены на кривых VIII—XVII (рис. 20). По оси абсцисс откладывается угол, образуемый дифрагированным лучом с направлением зеркально отраженного луча. Спектру ($+1, +1$) соответствуют положительные значения этих углов, а спектру ($-1, -1$) — отрицательные.

При малых углах падения измеренные положения максимумов совпадают с вычисленными (отмеченными стрелками) с точностью до 2—3°. При больших углах падения и для более коротких волн (температура 290° K) экспериментальные максимумы сильно расходятся с вычисленными. Это можно отнести за счет влияния неровностей на поверхности кристалла, которое сильнее сказывается, как мы видели ранее, при больших углах падения и малых длинах волн.

Кроме изучения дифракции молекулярных лучей He и H₂ Штерн и Эстерман провели ряд опытов для исследования отражения этих лучей от LiF и NaCl.

Была изучена зависимость коэффициента отражения от угла падения и ориентации кристалла.

Зависимость от угла падения изображена на рис. 21.

Точно так же, как и при отражении от искусственно полированной поверхности, коэффициент отражения молекулярных лучей от кристалла резко падает с увеличением угла падения, начиная от 10—20°.

Естественно предположить, что причиной уменьшения коэффициента отражения при больших углах падения является влияние микроскопических неровностей на поверхности кристалла. Из кривых рис. 21 следует, что эти неровности порядка 1 Å, т. е. по

порядку величины совпадают с амплитудой тепловых колебаний ионов, образующих решетку кристалла.

В пользу отождествления этих неровностей с тепловыми колебаниями решетки говорит увеличение коэффициента отражения при уменьшении температуры кристалла.

Результаты, полученные при исследовании зависимости коэффициента отражения от ориентации кристалла (по отношению к плоскости падения луча), будут изложены ниже.

Естественным дальнейшим шагом в исследовании дифракции молекулярных и атомных пучков явились опыты Эстермана, Фриша

и Штерна⁹ с монохроматическими молекулярными лучами. Значение этих опытов очевидно; только работая с монохроматическими лучами, можно получить явление

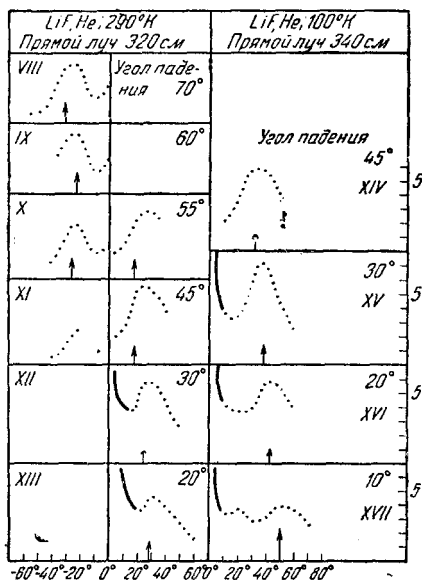


Рис. 20. Дифракционные спектры в плоскости падения.

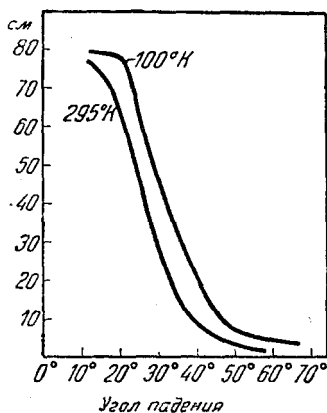


Рис. 21. Коэффициент отражения He от LiF.

дифракции в чистом виде; пользуясь обычным немонохроматизированным пучком молекул, мы должны получить при дифракции суммарный эффект, в котором многие существенные детали явления не могут проявиться.

Монохроматизация молекулярных лучей может быть осуществлена двумя методами:

Первый метод в принципе сводится к следующему: обычный немонохроматизированный молекулярный луч, падая на поверхность кристалла, дает дифракционный спектр, из которого при помощи щели выделяется луч определенного направления, а следовательно, и определенной длины волны.

Второй метод основан на применении вращающихся зубчатых колес, при помощи которых (по аналогии с опытами Физо по определению скорости света) чисто механическим путем из молекуляр-

ного пучка выделяется группа молекул определенной скорости.

Остановимся сначала на монохроматизации путем дифракции от кристалла.

Этот метод может иметь несколько различных вариантов. Разница между ними заключается в способах, которыми осуществляется взаимное передвижение отдельных частей прибора (кристаллы, щели и приемник), необходимое для исследования пространственной картины дифракции. Наиболее простой вариант, приводящий к наименьшему числу передвижений в вакууме, был использован в работе Эстермана, Фриша и Штерна. Примененное ими устройство изображено на рис. 22.

Здесь A — кристалл, служащий монохроматором, B — диафрагма, выделяющая монохроматический луч, C — кристалл, с которым производятся исследования дифракции, D — приемник, измеряющий интенсивность лучей, рассеянных вторым кристаллом. Ось x (рис. 22) — главная ось поверхностной решетки одноименных ионов. Диафрагма B расположена по отношению к кристаллу A таким образом, что при косой ориентации кристалла она пропускает зеркально отраженный луч. Если теперь вращать кристалл A вокруг оси x , то через эту диафрагму последовательно пройдет весь дифракционный спектр, лежащий на конусе $\alpha = \alpha_0$ (α_0 — угол, образуемый падающим лучом с осью x).

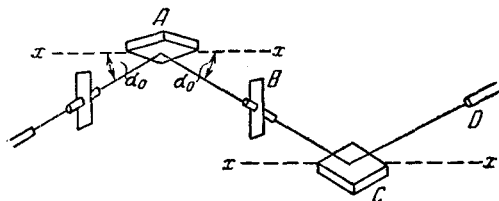


Рис. 22.

Чтобы определить длину волны лучей, пропускаемых диафрагмой при некотором определенном повороте кристалла, заметим прежде всего, что для рассеянных лучей, попадающих в диафрагму, $\beta + \beta_0 = 180^\circ$ (сохраняя прежние обозначения). Поэтому из уравнения (9) следует:

$$2 \cos \beta_0 = \frac{n_2 \lambda}{d},$$

откуда

$$\lambda = \frac{2 d \cos \beta_0}{n_2}.$$

Угол β_0 связан с углом поворота кристалла φ (φ отсчитывается от того положения кристалла, когда плоскость падения проходит через ось x) соотношением:

$$\cos \beta_0 = |\sin \varphi| \sin \alpha_0,$$

следовательно:

$$\lambda = \frac{2 d |\sin \varphi| \sin \alpha_0}{n_2}.$$

Для наиболее интенсивных спектров порядка $(0, \pm 1)$ мы имеем

$$\lambda = 2 d |\sin \varphi| \sin \alpha_0. \quad (10)$$

Монохроматизированный луч, пройдя диафрагму B , падает на поверхность кристалла C , который также может вращаться вокруг оси x . Приемник расположен по отношению ко второму кристаллу так же, как диафрагма B к первому. При вращении кристалла C приемник D регистрирует все дифракционные максимумы порядка

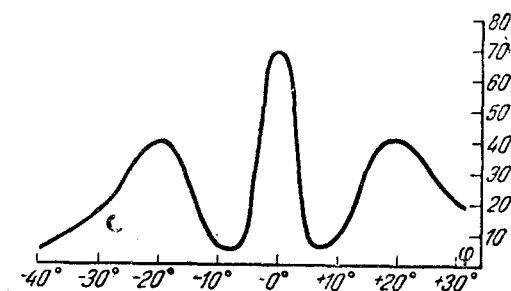


Рис. 23.

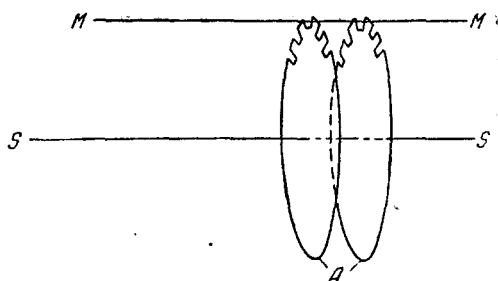


Рис. 24.

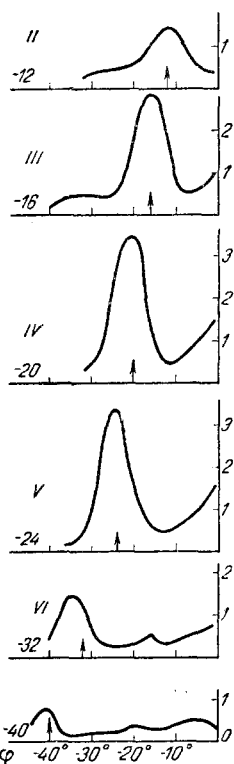


Рис. 25.

$(0, \pm n)$, соответствующие данной длине волны λ , выделенной первым кристаллом и щелью.

Кривая I (рис. 23) представляет собой результаты измерений дифракции от первого кристалла при удалении второго (она снята с помощью компенсационного приемника). По оси абсцисс откладывается, как и во всех кривых, угол поворота кристалла φ . Центральный максимум соответствует зеркально отраженному лучу, а максимумы, расположенные по обе стороны от него, дифракции порядка $(0, \pm 1)$.

Дифракционные кривые, полученные при вращении второго кристалла вокруг оси x , изображены на рис. 25. Каждая кривая дает половину дифракционной картины. По оси абсцисс откладывается угол поворота второго кристалла. Слева всюду отмечен угол поворота первого кристалла, при котором снята кривая. Угол φ , соответствующий дифракционному максимуму на кривой дифракции, должен, очевидно, быть равен углу поворота первого кристалла. Это действительно имеет место, как показывают кривые. Различие между этими кривыми и кривую *I* (рис. 23) заключается в том, что дифракционные максимумы значительно резче и уже при монохроматизированном луче. На кривых *II* и *III* заметно появление второго максимума, который следует приписать порядку (0,2). При больших углах поворота (кривые *VI* и *VII*) появляется промежуточный максимум, который, повидимому, соответствует лучу с длиной волны в 2 раза меньшей, чем длина волны, соответствующая основному максимуму. Этот луч также может пройти через диафрагму, если он рассеивается первым кристаллом во втором порядке.

Обращает на себя внимание то, что на кривых дифракции, полученных с монохроматизированными лучами, максимумы порядка (0,1) обладают более высокой интенсивностью, чем зеркально отраженный луч.

Механическая монохроматизация осуществляется при помощи устройства, изображенного на рис. 24 (схематическом). Здесь *A* — пара дисков, вращающихся на общей оси *S*. Каждый из дисков имеет на своем ободе большое число вырезов (одинаковое для обоих дисков). Вырезы одного диска расположены точно против вырезов другого. Направление молекулярного пучка отмечено линией *MM*.

Когда диски находятся в покое, то все молекулы, прошедшие через вырез в первом диске, пройдут также через противоположный вырез второго диска. При вращении дисков молекулы, обладающие малыми скоростями, пройдя через вырез первого диска, попадут при своем дальнейшем движении на зубец второго. Чем большее число оборотов имеет вращающаяся система, тем меньшее число молекул сможет пройти через вырезы, расположенные друг против друга. Однако часть молекул может пройти через следующий вырез второго диска. Чем больше скорость вращения дисков, тем больше скорости молекул, проходящих систему дисков по такому пути. Скорость этих молекул будет, очевидно, равна $\frac{l}{t}$, где l — расстояние между дисками, а t — время, за которое диск поворачивается на один зубец. Если число вырезов на ободе диска равняется z и число оборотов в секунду равно ν , то

$$t = \frac{1}{\nu z}$$

и

$$v = lz\nu.$$

(11)

Последняя формула справедлива только в том случае, если можно пренебречь шириной выреза по сравнению с расстоянием между соседними вырезами. Благодаря тому, что вырез имеет конечную ширину, выделяется группа молекул, скорости которых лежат внутри некоторого интервала, определяемого геометрией системы.

Кроме выделенного таким образом монохроматического пучка молекул мы имеем также пучок более быстрых молекул, прошедших через вырезы, расположенные друг против друга. При малых скоростях вращения интенсивность этого пучка может быть значительно больше интенсивности пучка молекул, выделенных указанным выше способом.

При больших скоростях вращения, т. е. когда v , вычисленное из (11), больше оптимальной скорости, соответствующей максимуму на максвелловской кривой, интенсивность этого пучка наиболее быстрых молекул мала и его влиянием можно в первом приближении пренебречь.

С другой стороны, при большой скорости вращения возможно прохождение лучей, содержащих молекулы со скоростями равными $\frac{v}{2}$, $\frac{v}{3}$ и т. д. Действительно, если молекула со скоростью v проходит путь между дисками за время поворота их на один зубец, то молекула со скоростью $\frac{v}{n}$ ($n=2,3$) пройдет тот же путь за время поворота на n зубцов и попадает в $n+1$ вырез.

Интенсивность лучей, содержащих эти молекулы, при больших значениях v (спадающая часть максвелловской кривой) будет значительно выше интенсивности основного луча (содержащего молекулы со скоростью v).

Таким образом оказывается, что механическая монохроматизация, осуществляемая при помощи вращающихся дисков, не является по сути дела настоящей монохроматизацией, так как не дает одного монохроматического луча, а целый спектр с длинами волн, кратными одной определенной длине волны, и кроме того еще участок сплошного спектра, содержащий очень малые длины волн. Это, очевидно, осложняет картину дифракции. На дифракционные спектры второго, третьего и т. д. порядков будут накладываться спектры первого порядка, соответствующие „дополнительным“ лучам с длинами волн в 2, 3... раза больше, чем длина волны основного луча. В чистом виде получатся только дифракционные максимумы первого порядка ($0, \pm 1$), ($1, \pm 1$) и т. д.

Для того чтобы подвергнуть формулу де-Бройля возможно более тщательной проверке, Штерн, Эстерман и Фриш произвели особенно точное измерение положения дифракционных максимумов вблизи оптимальной (т. е. соответствующей максимуму кривой распределения по длинам волн) длины волны. В этом случае и дифракционные максимумы получаются особенно резкими. Результаты измерений изображены на рис. 26. Центральный максимум соответствует зеркально отраженному лучу, а боковые — дифракционным

порядкам $(0, +1)$ и $(0, -1)$. Углы по оси отсчитываются от условно выбранного нуля.

Сравнивая длину волны молекулярного луча, найденную из расстояния между максимумами на этой кривой по формуле (10), с длиной волны, вычисленной по формуле:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{mzlv},$$

Штерн, Эстерман и Фриш показали, что оба значения совпадают с точностью до 1%.

В этой прямой проверке основной формулы волновой механики — формулы де Бройля — заключается наиболее важный результат опытов с механической монохроматизацией молекулярных лучей.

Исследования Штерна и его сотрудников показали, что явления отражения и дифракции молекулярных лучей от поверхности кристалла имеют весьма сложный характер. Сложность этих явлений особенно резко проявляется в своеобразных аномалиях, впервые обнаруженных Штерном и Эстерманом при исследовании зависимости коэффициента отражения от ориентации кристалла. Аномалия

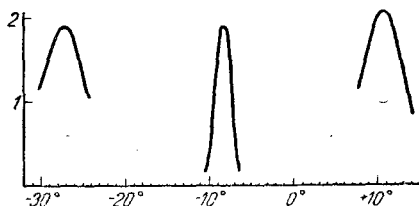


Рис. 26. Дифракция He от LiF.

в отражении заключается в том, что интенсивность отраженного луча (при заданном угле падения) изменяется в зависимости от ориентации кристалла не плавно, а проходя через ряд минимумов и максимумов.

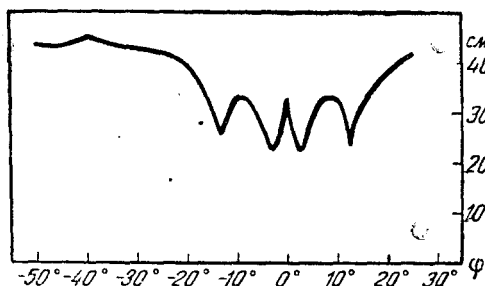


Рис. 27. Отражение He от LiF; прямой луч 370 см.

На рис. 27 изображена типичная кривая зависимости коэффициента отражения от угла поворота кристалла вокруг оси перпендикулярной его отражающей поверхности. Углы поворота отсчитываются от „косого“ положения кристалла. Кривая снята при угле падения $11,5^\circ$ и температуре пучка 290°K .

Первоначальное предположение Штерна и Эстермана о том, что такой ход кривой отражения объясняется влиянием дифракционных спектров, попадающих вместе с отраженным лучом в щель приемника, впоследствии оказалось неправильным. Оказалось, что сложность хода кривой имеет определенные закономерности. Для выяснения этих закономерностей Штерн и Фриш¹⁰ произвели недавно специальное исследование аномалий в дифракции и отражении молекулярных лучей.

Особенно полно были исследованы аномалии в отражении молекулярных лучей He от LiF. Кристалл и приемник могли вращаться вокруг оси, перпендикулярной молекулярному пучку, благодаря чему можно было менять угол падения. Кроме того кристалл мог также вращаться в своей плоскости, так что оси поверхностей решетки могли принимать различные положения относительно плоскости падения пучка.

Результаты измерений коэффициента отражения как функции ориентации кристалла при различных углах падения представлены на кривых рис. 28 и 29. На этих кривых η обозначает угол поворота кристалла в своей плоскости по отношению к „косому“ положению. Рассмотрение кривых показывает, что при больших углах падения на фоне плавного возрастания коэффициента отражения с углом η выявляются два минимума: размытый минимум при малых η и резкий минимум при углах η около $25-30^\circ$.

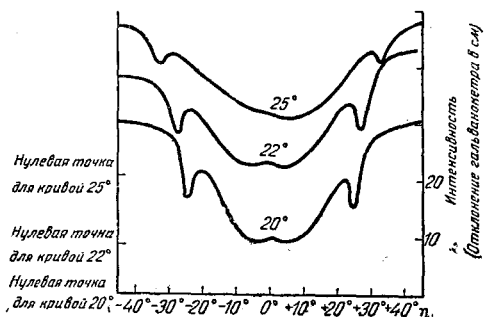


Рис. 28. Отражение He от LiF при различных углах падения.

Эти минимумы выявляются еще резче на кривых, снятых при малых углах падения (рис. 29). Особенно резким здесь становится минимум, лежащий при малых η . Резкость этого минимума при очень малых углах падения такова, что изменение угла η на 1° в данной области углов приводит к изменению коэффициента отражения в 5—6 раз.

Зависимость найденных аномалий от скорости молекул (температуры пучка) характеризуется кривыми, изображенными на рис. 30. Повышение температуры пучка не меняет формы кривой и оставляет минимумы и максимумы на своих местах. Происходят только общее падение интенсивности отражения и кроме того некоторое размытие минимумов и максимумов.

Положение минимума, лежащего в области больших значений η , определяется простым геометрическим правилом, которое можно формулировать так: при любом угле падения молекулярного пучка и любой скорости образующих этот пучок молекул, минимум коэффициента отражения соответствует такой ориентации кристалла, при которой отраженный луч лежит в „запрещенной плоскости“ M , составляющей некоторый определенный угол ψ с плоскостью xz . Для LiF и атомного пучка He этот угол равен 49° .

Угол ψ связан с углом η соотношением:

$$\frac{\sin \eta}{\operatorname{tg} \xi} = \operatorname{tg} \psi.$$

Указанное правило иллюстрируется табл. 3. При малых углах ξ наблюдаются отступления от него.

Для второго минимума, лежащего в области малых η , такое простое правило, повидимому, неприменимо.

ТАБЛИЦА 3

ξ	η	ψ
25	32,5	43,9
22	27,5	48,6
20	24,5	48,6
18	22	49,0
14	17	49,0
10	12	48,8
7	9,7	54
4,3	8	62

Эксперименты с отражением молекулярного пучка H_2 от LiF и атомного пучка He от NaF показали, что и в этих случаях имеются резко выраженные аномалии описанного выше типа.

Штерн и Фриш произвели также исследования аномалий в отражении с монохроматизированным пучком He. Эти опыты производились при помощи прибора с двумя кристаллами (см. стр. 637). В этом случае минимум коэффициента отражения, лежащий ближе к нулевому положению, обнаруживается даже при больших углах падения, в то время как при немонохроматизированном пучке он почти незаметен при $\xi > 20^\circ$.

Как показали Фриш и Штерн, в кривых дифракции также существуют резко выраженные аномалии. На рис. 31 изображена кривая дифракции He от LiF, снятая при „косой“ ориентации кристалла. Центральный максимум соответствует зеркально отраженному лучу, боковые — дифракционным спектрам $(0, +1)$ и $(0, -1)$.

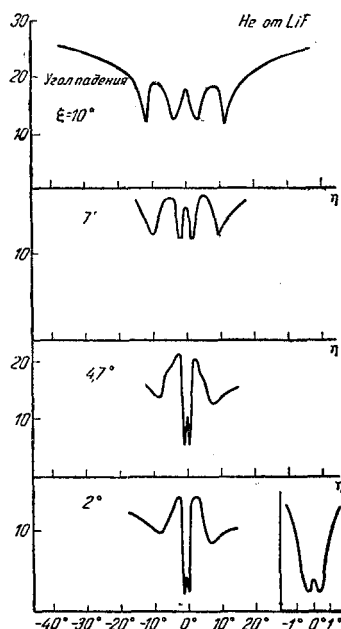


Рис. 29.

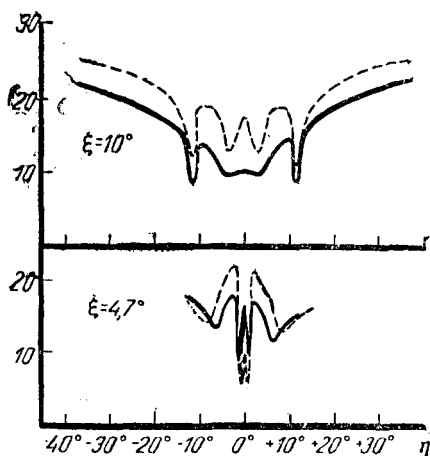


Рис. 30. Сплошная кривая — температура пучка 600° К. Пунктирная кривая — температура пучка комнатная.

Пунктирной кривой изображено теоретически ожидаемое распределение интенсивности. При работе с большим разрешением выявляются, однако, два минимума интенсивности рассеяния — слабо выраженный при $\varphi \approx 20^\circ$ (φ — угол поворота приемника) и более резкий при $\varphi \approx 26^\circ$. При изменении ориентации кристалла (поворот кристалла вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности) минимумы смещаются несимметрично по отношению к плотности падения.

Удовлетворительное объяснение аномалий в отражении и рассеянии молекулярных лучей в настоящее время отсутствует, хотя, как указывают Фриш и Штерн, „здесь дело идет об очень характерном явлении, которое должно, очевидно, подчиняться простым закономерностям“.

Для теоретического истолкования этих аномалий большое значение имеет закономерность весьма общего характера, установленная Фришем.¹¹ Прежде чем давать формулировку этой закономерности,

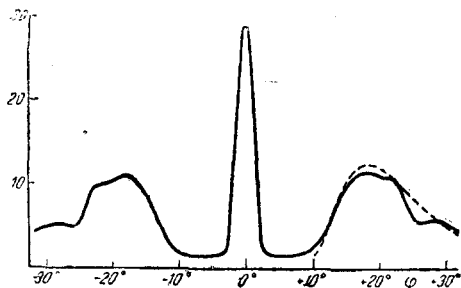


Рис. 31.

заметим, что аномалии в распределении интенсивности отраженных и дифрагированных лучей наблюдаются только в том случае, когда направление этих лучей составляет небольшой угол с одной из главных осей поверхностной решетки одноименных ионов (диагонали грани куба). Обозначая эту ось через x , перпендикулярную к ней ось поверхностной решетки — через y и нормалью к поверхности кристалла — через z , мы можем выразить установленный Фришем закон следующим образом:

Аномальное уменьшение интенсивности отраженного или рассеянного молекулярного луча имеет место тогда и только тогда, когда молекулы падающего, отраженного или рассеянного луча обладают вполне определенными значениями составляющих импульса p_y и p_z . Значение составляющей импульса p_x не играет роли.

Эта закономерность наглядно иллюстрируется кривыми рис. 32, где нанесены значения составляющих импульса p_y и p_z рассеянных и отраженных молекул, вычисленные из положения аномальных минимумов интенсивности на кривых дифракции и монохроматизированных кривых отражения He от LiF (кривой отражения мы называем кривую, изображающую зависимость коэффициента отражения от ориентации кристалла). Цифры, стоящие вблизи каждой точки, указывают значение составляющей p_x . То, что вместо звездного поля точек мы имеем на этой диаграмме две линии, вдоль которых правильно располагаются точки, подтверждает первую часть установленной Фришем закономерности — зависимость положения аномальных минимумов на кривых дифракции и отражения от p_y и p_z .

а разбросанность значений p_x говорит о справедливости второй части этой закономерности независимости аномалий от p_x .

Из всего изложенного следует, что если молекула, подлетая к поверхности кристалла или покидая ее в результате дифракции, имеет подходящие значения составляющих импульса, то вероятность выпасть из дифрагированного луча (застрять на поверхности кристалла) для нее значительно больше, чем для молекул, обладающих составляющими импульса, не укладывающимися на одну из линий, изображенных на рис. 32.

Естественнее всего представить себе это „застревание“ молекул как кратковременную адсорбцию с последующим испусканием в произвольном направлении. Так как адсорбция эта имеет избирательный характер, то следует думать, что здесь мы имеем дело со своеобразным квантованием состояний адсорбированного атома в поле кристаллической решетки. Действительно, в этом случае можно легко представить себе, что при определенных значениях импульса свободный атом переходит в квантованное состояние и в течение некоторого времени оказывается связанным в своем движении, вследствие чего нарушается необходимое для дифракции соотношение фаз. Математическая разработка этой гипотезы пока не привела к интересным результатам.

Исследованиями Штерна и его сотрудников геометрическая картина дифракции легких атомов была в основных чертах установлена. По технике выполнения и по достигнутым результатам эти исследования стоят на гораздо более высоком уровне, чем все остальные экспериментальные исследования дифракции атомов и молекул.

В связи с работами Штерна следует упомянуть также об экспериментах Джонсона¹² с дифракцией атомного водорода от LiF , интересных, главным образом, по своей методике. Распределение рассеянных атомов фиксировалось пластинкой, покрытой MoO_3 . В местах, на которые попадал водород, происходило восстановление и почернение MoO_3 ; получившиеся полосы фотографировались. Не давая никаких количественных результатов, этот метод имеет то преимущество, что на фотографической пластинке получается вся дифракционная картина. Полученные таким образом снимки, так же как и опыты Штерна, говорят о дифракции от плоской

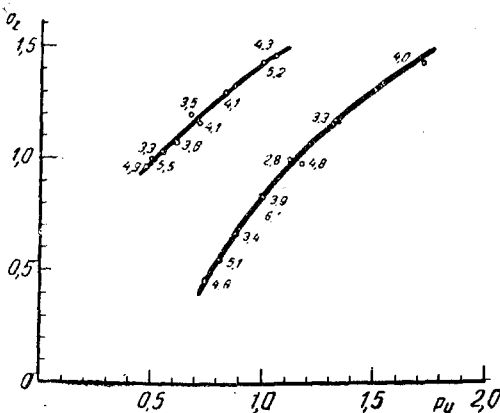


Рис. 32.

решетки. Были засняты дифракционные спектры порядков $(0, \pm 1)$ и $(\pm 1, 0)$.

Исследования дифракции и отражения тяжелых атомов (Cd, As, Zn, Hg, щелочные металлы), производившиеся, главным образом, в Америке, не привели пока к определенным результатам. Только для Ne и Ag Цабелю³ удалось наблюдать дифракцию от NaCl. Однако и в этом случае дифракционные максимумы очень слабо выражены. Кристаллы, с которыми производились исследования, получались искусственно. Дифракционные кривые снимались с помощью ионизационного приемника при косой ориентации кристалла. $\Phi = 90^\circ - \beta$, где β — угол, образуемый падающим лучом с осью у (см. выше). Постоянная решетки, вычисленная из положения максимума на кривой дифракции для неона, оказалась равной $2,05 \text{ \AA}$,

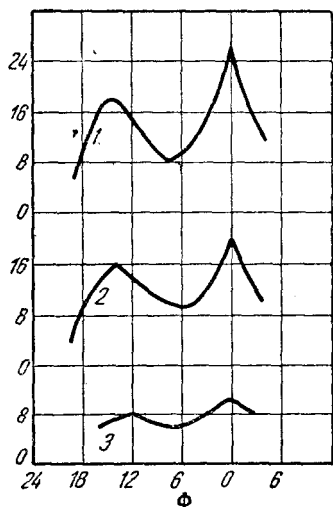


Рис. 33.

что приблизительно соответствует расстоянию между соседними рядами ионов Na и Cl, а постоянная решетки, соответствующая максимуму кривой аргона, оказалась равной $3 \text{ \AA}$. Последний результат объясняется, вероятно, тем, что дифракционный максимум кривой аргона сдвинут в сторону малых Φ вследствие быстрого уменьшения в интенсивности диффузно отраженного пучка, на который накладывается дифракционный максимум.

Цабель исследовал также влияние обработки поверхности кристалла на отражение и дифракцию Ne от NaCl. На рис. 33 дифракционная кривая 1 снята с помощью кристалла, который раскалывался в сухом водороде, кривая 2 — с кристаллом, кото-

рый раскалывался в сухом воздухе, кривая 3 — во влажном воздухе. Из этих кривых видно, что интенсивность отражения и дифракции для влажной поверхности значительно меньше, чем для сухой, и что дифракционный максимум под влиянием паров воды сдвигается в сторону меньших углов (последнее соответствует увеличению параметра решетки). Из экспериментальных данных Цабеля следует, что, когда кристалл не подвергается действию влаги, дифракция происходит от плоской решетки, образованной ионами обоих знаков, что при выбранном направлении осей (см. выше) соответствует параметру $1,99 \text{ \AA}$. На поверхности влажного кристалла, по мнению Цабеля, существуют две решетки, действие которых проявляется в дифракции, — одна с параметром $1,99 \text{ \AA}$, другая — с двойным параметром $3,98 \text{ \AA}$. Для немонохроматических лучей действие обеих этих решеток нельзя экспериментально разделить. Оно сказывается

только в кажущемся увеличении параметра, который для кристаллов, подвергавшихся действию влаги, лежит между 1,99 и 3,98 Å.

Вопрос о достоверности результатов Цабеля следует, однако, считать невыясненным, так как они явно противоречат гораздо более детальным и четким опытам Штерна и его сотрудников с дифракцией He от NaCl. Во всех своих опытах Штерн получил дифракцию He только от решеток одноименных ионов, что соответствует параметру решетки 3,98 Å.

Из остальных работ по рассеянию тяжелых атомов мы остановимся только на работе Цаля и Эллета,¹³ которые исследовали рассеяние атомного пучка ртути от кристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ. В приборе, которым они пользовались, кристалл и приемник могли вращаться вокруг общей оси, перпендикулярной к плоскости падения. Интенсивность лучей, рассеянных в различных направлениях, измерялась ионизационным манометром.

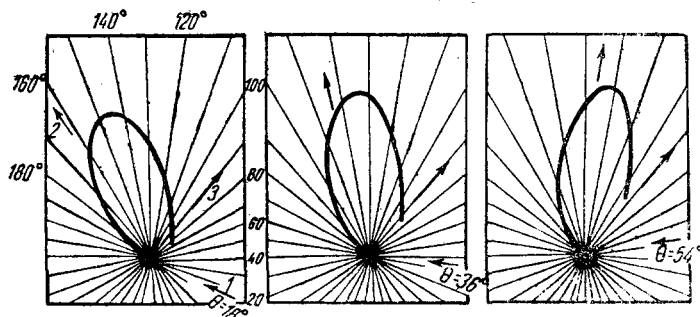


Рис. 34. Температура кристалла 350° С, температура падающего молекулярного пучка 170° К. Стрелки указывают: 1 — направление падающего пучка, 2 — направление зеркального отражения, 3 — направление нормали к поверхности кристалла.

Распределение атомов ртути, рассеянных от NaCl, KCl, KBr и KJ, изучалось как функция угла падения и температуры кристалла и падающего пучка.

Прежде всего было исследовано отражение ртути от каменной соли, как функция угла падения пучка. Полученные при этом кривые рассеяния изображены на рис. 34. Как мы видим, направление, соответствующее максимуму интенсивности на кривых рассеяния, отклонено от направления зеркального отражения в сторону нормали к поверхности кристалла. При поправке на диффузное рассеяние (см. ниже) это отклонение хотя и становится меньше, но все же имеет место. Оно увеличивается с уменьшением угла падения.

Влияние изменения температуры кристалла и температуры пучка на рассеяние ртути от NaCl показано на рис. 35. Истинные кривые рассеяния (A_2 , B_2) получаются из экспериментальных кривых (A_1 , B_1) после введения поправки на диффузное рассеяние, которое изображено кривыми A_3 , B_3 .

Из рис. 35 видно, что с уменьшением температуры кристалла и с повышением температуры пучка положение максимума интенсивности на кривых рассеяния смещается в сторону зеркального отражения. Кроме того с понижением температуры кристалла происходит сужение направленного пучка, сопровождаемое увеличением относительной величины диффузного рассеяния.

Аналогичные кривые были получены при отражении ртути от KBr и KCl. Кристалл KJ рассеивал пучок ртути вполне диффузно, следуя закону косинуса.

Изменения в кривых рассеяния в зависимости от ориентации кристалла были очень малы и находились в пределах ошибок эксперимента.

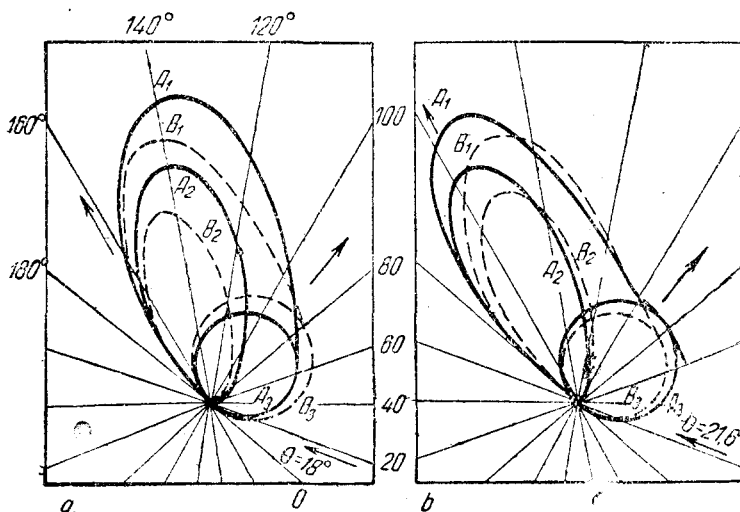


Рис. 35. *a* — кривая $A_{1,2,3}$: кристалл 350°C , пучок 170°C ; $B_{1,2,3}$: кристалл 50°C , пучок 170°C . *b* — кривые $A_{1,2,3}$: кристалл 50°C , пучок 500°C ; $B_{1,2,3}$: кристалл 50°C , пучок 170°C .

Результаты опытов Эллета и Цабеля не имеют пока достаточно обоснованного объяснения. Во всяком случае вряд ли можно согласиться с авторами, которые предполагают, что полученное распределение интенсивности рассеянных атомных лучей Hg по углам является результатом объемной интерференции. С другой стороны, вид кривых рассеяния нельзя также объяснить дифракцией от плоской решетки, так как длина волны де-Бройля для Hg очень мала, и дифракционные максимумы должны лежать поэтому настолько близко к отраженному пучку, что могут расширить его лишь очень незначительно, а не так, как это имеет место. Кроме того, если бы кривые рассеяния обуславливались дифракцией от плоской решетки, они должны бы были зависеть от ориентации кристалла, что в действительности не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ellett u. Zahl, Phys. Rev., **38**, 977, 1931.
2. Stern u. Knauer, Z. Physik, **53**, 766, 1929.
3. Zabel, Phys. Rev., **42**, 218, 1932.
4. Estermann u. Stern, Z. Physik, **85**, № 3—4, 1933.
5. Taylor, Z. Physik, **57**, 242, 1929.
6. Ellet u. Olson, Phys. Rev., **31**, 643, 1928.
7. Stern u. Knauer, Z. Physik, **53**, 779, 1929.
8. Estermann u. Stern Z. Physik, **61**, 95, 1930.
9. Estermann, Frisch u. Stern, Z. Physik, **73**, 348, 1931.
10. Frisch u. Stern, Z. Physik, **84**, 430, 1933.
11. Frisch, Z. Physik, **84**, 443, 1933.
12. Johnson, Phys. Rev., **35**, 1929, 1930, **37**, 847, 1931.
13. Ellet u. Zahl, Phys. Rev., **38**, 977, 1931.

ОБЗОРЫ

Fraser, Molecular rays.

Frisch u. Stern, Handbuch d. Physik, XXII, II.
