

1834

НАУЧНЫЕ
ИЗВЕСТИЯ.

АКАДЕМИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАРКОМПРОСА

53

Н

~~05.53~~
И-342

НАУЧНЫЕ ИЗВЕСТИЯ

СБОРНИК ТРЕТИЙ


ФИЗИКА

О. Д. О. В.
им. Ленина
ПЕРЕИНВЕНТАРИЗАЦИЯ
1937 г.
№ ~~2250~~

1834

Труды Московского Физического Общества
имени П. Н. Лебедева.

Зр.

ИБ ПНУС

1834

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Рабочая Библиотека
О. Г. С. П. С.

Библиотека
УЧЕБНО-НАУЧНОГО ЦЕНТРА
№ ~~7784~~

Абонанмент О.О.Д.Б.
№ ~~27142~~

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ♦ 1922

№ 328

22-7-77
10-11

(Р. Ц., Москва). 347.

Тираж 3.000 экз.

20-я типография М. С. Н. Х. (бывш. Кушнерова). Пименовская.

— 8221

14/1 марта 1922 года, в десятую годовщину

кончины П. Н. Лебедева,

**Московское Физическое
Общество**

его незабвенного имени

посвящает первое собрание своих трудов

светлой памяти своего основателя.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Большинство печатаемых здесь работ появляется в печати с большим запозданием—до 6-ти лет. Виной тому являются всем известные тяжелые условия, преодолеть которые оказалось возможным только ныне. Авторами были внесены в некоторых местах поправки и дополнения, ставшие с тех пор возможными и необходимыми. Редакция сборника была возложена на А. К. Тимирязева.

1922—III. 14/1.

СОДЕРЖАНИЕ.

	<i>Стр.</i>
С. А. Богуславский.— Основы молекулярной физики и применение статистики к вычислению термодинамических потенциалов	1
Г. Б. Порт.— Диэлектрические постоянные паров. Сообщение первое	93
А. И. Некрасов.— О волнах установившегося вида на поверхности тяжелой жидкости	128
И. И. Остромысленский.— О новых агрегатных константах коллоидов.— точки эластичности и мертвой температуры. Третье сообщение	139
Б. А. Введенский.— О скорости размагничивания железа	156
А. К. Тимирязев.— О скольжении разреженных газов вдоль поверхности твердой металлической стенки	201
Н. Е. Веденева.— Применение кристаллической пластинки с неизвестной разностью хода для измерения разности хода в другой пластинке	222
Н. А. Шилов.— Очерствение хлеба, как физико-химический процесс	232
А. Б. Млодзевский.— К вопросу о природе анизотропных жидкостей	240
Г. В. Вульф.— Особый вид интерференции света и обращения спектров поглощения	245
В. В. Шудейкин.— Об одном виде электрического разряда на поверхности изолятора	252
В. И. Романов.— Об избирательном поглощении электрических волн в диэлектриках	270
А. А. Глаголева-Аркадьева.— О применении стереометрии в рентгенографии	292
В. К. Аркадьев.— Современные задачи изучения намагничивания тела и вещества в постоянном и переменном полях	320
Н. Е. Успенский и С. Т. Конобеевский.— Исследование микрокристаллических структур помощью лучей Рентгена	343

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Рабочая Библиотека
О. П. С. П. С.

Основы молекулярной физики и применение статистики к вычислению термодинамических потенциалов.

Посвящается памяти Анны Л.

Доложено на заседаниях 27 февр. 1916 и 25 февр. 1917 г.

С. А. Богуславский.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Настоящая работа посвящается вопросу о кинетическом истолковании и вычислении термодинамических функций. На первое место выдвигается понятие о термодинамических потенциалах, как о функциях, которые способны каждая в отдельности вполне характеризовать состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии.

В первой главе, не излагая подробно учения о потенциалах, которое может считаться достаточно известным, я все же напоминаю читателю вкратце главные свойства этих функций. Становясь на точку зрения кинетической теории, я полагаю, что большинство изучаемых в термодинамике величин являются средними во времени значениями некоторых функций от молекулярных координат и скоростей. В дальнейшем, строго придерживаясь этой точки зрения, я пользуюсь и статистическими средними лишь постольку, поскольку они либо равны, либо лишь мало отличаются от среднего во времени.

В главе второй из теоремы Клаузиуса о вириале выводится для некоторых частных случаев зависимость между средней кинетической энергией и полной энергией механической системы.

В третьей главе находятся для случая периодических движений такие механические функции, которые обладают формальными свойствами функций термодинамических. Здесь показывается, что вариационные принципы термодинамики являются разновидностями механических принципов наименьшего действия. Рассуждения этой главы, отличаясь по форме от старых работ Больцмана и Клаузиуса, родственны им по своему физическому содержанию. Но такие рассуждения не решают однозначным образом вопроса о механическом истолковании термодинамических понятий. Получаются лишь известные рамки, в которые эти понятия должны укладываться. Я показываю, что формулы, определяющие теплоемкости как по классической статистической механике, так и по теории квантов, укладываются в упомянутые рамки, даваемые принципом наименьшего действия.

В четвертой главе показывается, как можно вычисление среднего во времени заменить вычислением некоторого статистического среднего. Те средние, которые служат объектом нашего наблюдения, могут вычисляться, как микроканонические средние. Микроканоническое множество Гиббса вводится, как вспомогательное построение, применимое лишь для решения определенного класса задач. Вопрос о распределении средней кинетической энергии по степеням свободы к этому классу задач не относится.

В пятой главе, напомнив основные свойства статистических множеств вообще, я перехожу от микроканонического множества к каноническому, как дающему результаты, мало отличные от первого, и вместе с тем легче поддающемуся аналитической трактовке.

Последняя, шестая глава посвящается методу вычисления термодинамических потенциалов и применениям его к ряду специальных задач. Метод Гиббса видоизменяется в двух отношениях. Во-первых, наблюдаемые внешние параметры вводятся как функции молекулярных координат, а не как величины совершенно иного порядка, чем последние.

Это и правильнее по существу, и делает метод легче применимым на практике. Во-вторых, показывается, как можно вычислять произвольно любой из потенциалов, а не один только, рассматриваемый Гиббсом. Плодотворность метода показывается затем на ряде примеров.

По господствующему в настоящее время в теоретической физике воззрению Больцмана, энтропия связывается с „вероятностью“ состояния системы. Этот „принцип Больцмана“ оказался очень продуктивным и позволил решить целый ряд задач. Но такое истолкование термодинамических функций не представляется мне удовлетворительным, потому что при ближайшем рассмотрении понятие вероятности оказывается в значительной степени произвольным и установление его а priori затруднительным. Поэтому в настоящей книжке читатель не встретит термина „вероятность“.

Москва, 7 декабря 1917.

Г Л А В А I.

Основные свойства термодинамических потенциалов.

I. Термодинамика покоится на двух основных началах:

I. энергия замкнутой системы постоянна;

II. энтропия замкнутой системы не может убывать.

Второе начало полезно разбить на два положения, из которых в целом ряде термодинамических задач приходится фактически применять только первое. Эти положения суть:

II а. существует некоторая функция состояния системы, которую мы называем энтропией;

II б. эта функция для замкнутой системы может только либо быть постоянной, либо возрасть.

Когда перед нами стоит какая-нибудь конкретная термодинамическая задача, мы можем пользоваться началами термодинамики двояким способом.

Первая возможность заключается в том, что мы можем подобрать некоторый круговой процесс, применяя к кото-

рому непосредственно начала термодинамики, мы получим решение интересующей нас задачи. Для подбора кругового процесса нужна значительная интуиция, а применение к нему начал термодинамики требует большой осторожности и напряженного внимания, чтобы избежать возможных ошибок.

Но есть другой способ, а именно, способ термодинамических потенциалов. Можно указать раз навсегда определенное правило, по которому из энергии, энтропии и других переменных, характеризующих состояние системы, можно образовать функции, носящие название потенциалов. Каждому данному выбору независимых переменных, которыми мы характеризуем состояние, соответствует свой вполне определенный потенциал. Выбор независимых переменных всегда непосредственно вытекает из характера задачи, которую предстоит решить. Из первого и второго начал вытекают основные свойства потенциалов. Этих свойств два, и они являются следствием тех двух положений, на которые мы разбили второе начало. Первое свойство:

а) Существует некоторый термодинамический потенциал, как функция от избранных независимых переменных, зная который, мы можем путем простых аналитических операций определить все свойства системы, если она однородна и находится в состоянии термодинамического равновесия. Это свойство вытекает из первого и одной первой половины второго начала. Если же принять во внимание и вторую половину второго начала, то получится и второе основное свойство потенциалов.

б) Значение потенциала замкнутой системы либо не может возрастать, либо не может убывать (в зависимости от того, с которым из потенциалов мы имеем дело). Максимум или минимум потенциала определяет, таким образом, устойчивое состояние системы.

В дальнейшем для нас будет особенно важно первое свойство потенциалов.

С точки зрения экономии мысли способ потенциалов представляется очень выгодным. Поясним это общеизвестным примером.

Мы знаем, сколько труда положено экспериментаторами на определение уравнений состояния газа. Цель такого исследования определить одну функцию двух переменных, например, — зависимость давления от объема и температуры:

$$p = p(v, \vartheta).$$

Положим, что вид этой функции найден. Знаем ли мы тогда все свойства газа? Нет, ибо мы не в состоянии ничего сказать про его удельную теплоту, его внутреннюю энергию и т. д. Иное дело, если нам удалось определить другую функцию тех же двух переменных, а именно свободную энергию (как Гельмгольц назвал один из потенциалов). Пусть она равна

$$\phi = \phi(v, \vartheta).$$

Зная эту функцию, мы можем ответить на все вопросы, которые могут возникнуть относительно нашего газа, поскольку только он находится в состоянии термодинамического равновесия. Простым дифференцированием получим уравнение состояния:

$$p = - \frac{\partial \phi}{\partial v}.$$

Двукратным дифференцированием по ϑ и умножением на $-\vartheta$ получим удельную теплоту при постоянном объеме:

$$c_v = - \vartheta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \vartheta^2}.$$

Полную энергию газа найдем по формуле

$$\epsilon = \phi - \vartheta \frac{\partial \phi}{\partial \vartheta}$$

и т. д.

В виду этой способности потенциала вполне характеризовать данную систему, мы и будем в дальнейшем всегда выдвигать понятие о потенциале на первое место.

2. Положим, что мы имеем однородную систему, находящуюся в состоянии равновесия. Это может быть газ, жидкость, твердое тело или даже просто часть пространства, наполненная лучистой энергией. Такая система называется

фазой. Состояние фазы характеризуется известным числом параметров, поддающихся наблюдению.

Возьмем для примера твердую фазу. Характеризующие ее параметры суть:

Температура и энтропия.

Упругие напряжения и деформации
(6 величин) (6 величин).

Электрическое поле и электрическая поляризация
(3 величины) (3 величины).

Магнитное поле и магнитная поляризация
(3 величины) (3 величины).

Мы насчитали уже 13 пар параметров, но для нас несущественно, насколько исчерпывающ этот перечень. Задача термодинамики—найти все зависимости, существующие между перечисленными параметрами.

Задача эта разрешается следующим единственным положением. Мы можем взять за независимые переменные по одному параметру из каждой пары и найти такую функцию этих параметров, такой термодинамический потенциал, что остальные параметры будут производными функциями этого потенциала по независимым параметрам (с положительным или отрицательным знаком).

Который из двух параметров каждой пары следует, принять за независимый, зависит от условий задачи. Берут тот, который по условиям опыта может быть или произвольно задаваем, или непосредственно измеряем. Представляется, таким образом, широкий простор для выбора. При тринадцати парах имеем $2^{13}=8192$ возможности. Соответственно этому в этом примере существуют 8192 различных потенциала. Задача термодинамики разрешена, когда известен один из них, как функция соответствующих ему независимых переменных.

Простейшей фазой является часть пустого пространства, содержащая лучистую энергию в состоянии термодинамического равновесия. Здесь мы имеем только два параметра.

Температуру (θ) и энтропию (η).

Один только независим. Если мы выберем за таковой

энтропию, то соответствующий потенциал есть энергия (ε) лучистой теплоты, и температура находится соотношением

$$(1) \quad \vartheta = \frac{d\varepsilon}{d\eta}.$$

Заметим, что нужно знать энергию именно как функцию от энтропии. Знать энергию, как функцию от температуры, недостаточно. Если же мы желаем принять температуру за независимую переменную, то нам нужно знать второй из двух существующих в данном случае потенциалов, а именно свободную энергию. Имеем из (1):

$$(2) \quad \begin{aligned} d\varepsilon &= \vartheta d\eta \\ d\phi &= d(\varepsilon - \vartheta\eta) = -\eta d\vartheta. \end{aligned}$$

Здесь ϕ есть свободная энергия. Зная ее, как функцию от температуры, имеем

$$-\eta = \frac{d\phi}{d\vartheta}.$$

Знать свободную энергию, как функцию энтропии, бесполезно.

Следующим по простоте примером является газ. Здесь, кроме температуры и энтропии, имеем еще пару параметров объем v и давление p . Возможности выбора независимых переменных—4, и потому существуют четыре потенциала следующих свойств:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\eta, v): \quad \vartheta &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}, \quad -p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}, \\ \chi(\eta, p): \quad \vartheta &= \frac{\partial \chi}{\partial \eta}, \quad v = \frac{\partial \chi}{\partial p}, \\ \phi(\vartheta, v): \quad -\eta &= \frac{\partial \phi}{\partial \vartheta}, \quad -p = \frac{\partial \phi}{\partial v}, \\ \zeta(\vartheta, p): \quad -\eta &= \frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta}, \quad v = \frac{\partial \zeta}{\partial p}. \end{aligned}$$

Между этими четырьмя потенциалами существуют зависимости

$$(3) \quad \chi = \varepsilon + vp, \quad \phi = \varepsilon - \vartheta\eta, \quad \zeta = \varepsilon + vp - \vartheta\eta.$$

Через ε мы опять обозначили энергию фазы, через ϕ — свободную энергию, через ζ — термодинамический потенциал

в узком смысле этого слова, через γ — потенциал, не имеющий особого названия, но могущий тоже с пользой применяться на практике.

3. Если от газов перейти к системам, характеризуемым большим числом параметров, то уже нет возможности различать потенциалы особыми именами. Аналогично формулам (3) и в общем случае между всеми возможными потенциалами существуют простые зависимости. Допустим, что мы избрали параметры x_1, x_2, \dots, x_n за независимые переменные и знаем соответствующий им потенциал φ . Тогда мы имеем для остальных n параметров выражения

$$(4) \quad y_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}.$$

(Очевидно, мы можем условиться измерять величины y_i так, что все производные будут браться с положительным знаком). Теперь допустим, что мы желаем переменить независимые переменные, а именно вместо x_1, x_2, \dots, x_k взять y_1, y_2, \dots, y_k , так что новая система независимых переменных будет

$$y_1, \dots, y_k, x_{k+1}, \dots, x_n.$$

Мы можем сейчас же написать потенциал, соответствующий этим переменным. Действительно, по (4)

$$d\varphi = \sum_{i=1}^n y_i dx_i.$$

Вычитая из этого равенства тождество

$$d \sum_{i=1}^k x_i y_i = \sum_{i=1}^k (y_i dx_i + x_i dy_i),$$

получаем

$$(5) \quad d(\varphi - \sum_{i=1}^k x_i y_i) = - \sum_{i=1}^k x_i dy_i + \sum_{k+1}^n y_i dx_i.$$

Введя обозначение

$$(6) \quad \varphi' = \varphi - \sum_{i=1}^k x_i y_i,$$

мы рассматриваем эту величину, как функцию от новых переменных, для чего решаем систему уравнений (4) относительно $x_1, \dots, x_k, y_{k+1}, \dots, y_n$ и подставляем в (6). Определенное таким путем φ' есть новый потенциал, так как из (5) следует, что

$$-x_i = \frac{\partial \varphi'}{\partial y_i}, \quad y_i = \frac{\partial \varphi'}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k; \quad j = k + 1, k + 2, \dots, n).$$

Таким образом, переход от одного какого-нибудь потенциала к любому из других всегда возможен.

4. В параграфе 2 мы расположили термодинамические параметры попарно. Если оставить в стороне первую пару, температуру и энтропию, о характере которых мы пока ничего не можем сказать, то остальные распадаются на две группы существенно различного характера. Одна группа состоит из такого рода величин, которые по представлению кинетической теории определяются конфигурацией системы, при чем под словом „конфигурация“ мы подразумеваем совокупность координат, которыми определяется положение частиц в пространстве. Например, расположением газовых молекул определяется объем, занимаемый газом. Расположение атомов твердого тела определяет его деформации. Расположение электрических зарядов характеризует плотность заряда, как пространственного, так и поверхностного, а также электрическую поляризацию. Если частицы содержат магнитные моменты, то совокупность координат, определяющих направление молекулярных магнитных моментов в пространстве, определит и общий, измеряемый нами, магнитный момент системы.

Вторая группа термодинамических параметров имеет характер сил, действующих в направлении параметров первой группы. Сюда относятся: давление, упругие напряжения, электрическое поле, магнитное поле и т. д.

Некоторые авторы распространяют эту классификацию и на термические параметры и рассматривают энтропию, как параметр первой группы, а температуру, как параметр второй группы, т.е. как некоторую силу.

5. Иногда употребляют термин „потенциал“ в несколько более широком смысле, чем делаем это здесь. Мы требова-

ли, чтобы производная от потенциала по температуре равнялась энтропии, производная по параметру первой группы (измеряющему конфигурацию) равнялась параметру второй группы (измеряющему силу), взятыми со знаком плюс или минус, или же наоборот, чтобы производная по энтропии равнялась температуре и т. д. Если же требовать только, чтобы производная от потенциала по какой-либо переменной была равна какой-нибудь известной функции от величин, характеризующих состояние, то можно указать и другие функции, при помощи которых можно вполне характеризовать систему. Так, например, если мы знаем объем газа, как функцию от его энергии и энтропии, то мы имеем

$$(7) \quad dv = \frac{\partial}{\partial p} d\eta - \frac{1}{p^2} d\varepsilon$$

и потому

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial p}, \quad \frac{\partial v}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{p}.$$

Пользование такими функциями, вообще говоря, не представляет больших удобств. Но в дальнейшем для нас будет важна с теоретической точки зрения одна такая функция, а именно энтропия, как функция от энергии и параметров первой группы (конфигурации). В случае газа мы имеем один такой параметр—объем. Написав равенство (7) в виде

$$d\eta = \frac{1}{\partial} d\varepsilon + \frac{p}{\partial} dv,$$

имеем

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\partial}; \quad \frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{p}{\partial}.$$

6. Учение о потенциалах дает стройную схему, в которую должны укладываться все физические законы, поскольку они согласны с обоими началами термодинамики. Но не следует упускать из вида, что это лишь схема с очень скудным физическим содержанием. Схема эта будет заполнена, и задача термодинамики разрешена, когда для всех возможных фаз будет возможно найти один из потенциалов, как функцию от соответствующих ему независимых переменных.

К задаче нахождения потенциалов можно подходить двумя различными путями. Первый из них, в известном смысле более надежный,—путь феноменологический и индуктивный. Мы не можем непосредственно измерять значение потенциалов. Но мы можем мерить величины, являющиеся некоторыми частными производными от потенциалов по независимым переменным (например, давление и удельную теплоту газа, как функции от температуры и объема). Если из опыта найдены эмпирические формулы для этих производных, то путем квадратур нетрудно найти и самые потенциалы. Полученный таким путем потенциал является синтезом наших знаний о системе, полученных путем опыта. Все результаты опыта находятся здесь в сконцентрированном виде, и мы можем в любой момент при помощи этой единственной функции воспроизвести результаты опытных исследований, легших в основу определения потенциала. С точки зрения экономии мысли разыскание значения потенциала таким путем очень ценно. Но мы не должны упускать из вида, что определенный таким образом потенциал будет содержать ровно столько практических сведений, сколько мы вложим в него при вычислении его. Он может служить для целесообразного описания явлений уже наблюдаемых. Те физики, которые считают, подобно Кирхгофу, что задача теории—только описывать природу, будут удовлетворены таким методом нахождения потенциалов.

Но те, кто ищет более наглядного объяснения явлений, для кого, подобно лорду Кельвину, понять явление—значит представить себе механизм, объясняющий его, те постараются стать на точку зрения кинетической теории материи и спросят, что же представляют собой потенциалы с этой точки зрения и как находить их, исходя из определенного представления о молекулярных механизмах. На последние вопросы еще нельзя дать исчерпывающего ответа. Но многое в этом направлении уже достигнуто. Существуют определенные кинетические методы определения потенциалов, которыми нетрудно пользоваться и о которых будет речь впереди.

Г Л А В А II.

Некоторые следствия теоремы о вириале.

7. С точки зрения кинетической теории материи, состояние системы характеризуется координатами материальных частиц, из которых она состоит, и их скоростями. Но число этих величин чрезвычайно велико, и они не могут служить объектом нашего изучения. Те величины, которыми мы в действительности характеризуем состояние системы, суть некоторые функции молекулярных координат и скоростей. Значения этих функций, по представлению кинетической теории, быстро колеблются, так как благодаря тепловому движению колеблются значения молекулярных координат и скоростей. Эти колебания настолько быстры, что не поддаются наблюдению. Нам кажется, что, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия, наблюдаемые величины постоянны. Но это кажущееся постоянство является следствием лишь того, что измерять мы можем не самые значения измеряемых функций, а лишь их средние во времени. Аналитическое выражение среднего значения некоторой функции f за промежуток времени между t_0 и t_1 будет:

$$\bar{f} = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} f(t) dt.$$

8. Клаузиус ¹⁾ установил важную теорему относительно средних значений некоторых механических функций.

Пусть нам дана механическая система, состоящая из n материальных точек. Обозначим массы этих точек через m_i , их Декартовы координаты через x_i , y_i , z_i , а скорости через \dot{x}_i , \dot{y}_i , \dot{z}_i . Предположим, что движение этой системы устойчиво в том смысле, что как бы долго мы ни наблюдали его, все координаты и скорости сохраняют конечное значение. Мы имеем тождественно:

$$(I) \quad \sum_1^n m_i \frac{d}{dt} (x_i \dot{x}_i) = \sum_1^n m_i \dot{x}_i^2 + \sum_1^n m_i x_i \ddot{x}_i.$$

¹⁾ R. Clausius, Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz. Pogg. Ann. 141, p. 124. 1870.

Примем во внимание, что

$$m_i \ddot{x}_i = X_i$$

есть сила, действующая на i -ую массу в направлении оси x -ов, интегрируем уравнение (1) по времени от нуля до некоторого момента τ и разделяем на τ

$$(2) \quad \frac{1}{\tau} \sum m_i x_i \dot{x}_i \Big|_0^\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum m_i \dot{x}_i^2 dt + \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum x_i X_i dt.$$

При бесконечном возрастании τ левая сторона уравнения будет стремиться к нулю, так как $\sum m_i x_i \dot{x}_i$ по допущению сохраняет конечное значение. Если мы напишем еще два аналогичных уравнения, соответственно двум другим осям координат, и сложим, то получим

$$0 = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) dt + \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum (x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i) dt.$$

Здесь первый член справа равен удвоенной средней кинетической энергии, а второй — среднему значению величины $\sum (x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i)$. Последнее среднее Клаузиус назвал вириалом. Если обозначим его через V , то имеем

$$2\bar{T} = -V.$$

Удвоенная средняя кинетическая энергия равняется отрицательному вириалу. Это и есть теорема Клаузиуса.

Если движение системы периодическое, то за промежуток τ можно брать период. Тогда левая сторона (2) строго равна нулю, и для доказательства теоремы нет надобности переходить к бесконечно большому промежутку времени.

Теоремой о вириале пользуются в кинетической теории газов при вычислении давления ¹⁾. Но можно воспользо-

¹⁾ Ср., напр., L. Boltzmann, Gastheorie II, p. 139. J. H. Jeans, The dynamical theory of gases, p. 141, 1916. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik, I, pp. 114, 192, 1907 и т. д.

ваться ею еще иначе и для ряда случаев вывести из нее интересные следствия.

9. Положим, что для сил, действующих на материальные точки, существует силовая функция. Пусть

$$X_i = - \frac{\partial U}{\partial x_i},$$

где U — потенциальная энергия системы.

Предположим, как это часто случается на практике, что U — однородная функция координат x_i . Обозначим степень ее через l . (Аддитивную постоянную, содержащуюся в U , мы положим равной нулю.) Тогда по теореме Эйлера

$$\sum x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} = lU.$$

Из теоремы о вириале получаем следствие

$$2\bar{T} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} U dt = l\bar{U}.$$

При однородном U средняя потенциальная энергия пропорциональна средней кинетической, при чем множитель пропорциональности равен $2/l$. Если примем во внимание, что сумма средних потенциальной и кинетической энергии равна полной энергии, то из двух уравнений

$$\begin{aligned} 2\bar{T} - l\bar{U} &= 0, \\ \bar{T} + \bar{U} &= \epsilon \end{aligned}$$

имеем

$$(3) \quad \frac{2+l}{1} \bar{T} = \frac{2+l}{2} \bar{U} = \epsilon.$$

Примеры:

а) Гармонические колебания:

$$U = \frac{1}{2} \sum a_i x_i^2.$$

Здесь имеем $l = 2$. Равенства (3) дают, как известно

$$2\bar{T} = 2\bar{U} = \epsilon$$

Средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной.

б) Движение по кеплеровскому эллипсу вокруг неподвижного притягивающего центра:

$$(4) \quad U = -\frac{a}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

где a — положительная постоянная. В этом случае $l = -1$.

Из (3) следует

$$(5) \quad -\bar{T} = \frac{1}{2} \bar{U} = \epsilon.$$

Согласно (4) U имеет отрицательное значение. Для эллиптических орбит, как известно, и полная энергия

$$\epsilon = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{a}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

также отрицательна. то (5) абсолютное значение средней потенциальной энергии равно удвоенной средней кинетической ¹⁾.

с) Движение назлектризованных частиц, действующих друг на друга по закону Кулона (при отсутствии всяких иных сил). Пусть дано множество частиц, заряженных частью положительно, частью отрицательно. Пусть e_i есть заряд i -ой частицы. Тогда

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}}, \quad i \neq j$$

Перед двойной суммой стоит множитель $1/2$, потому что сумма содержит по два одинаковых члена. Здесь, как и в предыдущем примере, $l = -1$. Следовательно, опять имеют место равенства (5). Результат не изменится, если к выражению U мы прибавим еще новые члены (-1) -ой степени,

¹⁾ Если мы обозначим через $h\nu$ разность полных энергий для двух возможных эллиптических орбит, т.е. положим

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = h\nu,$$

то из (5) следует

$$\bar{T}_2 - \bar{T}_1 = h\nu.$$

Это замечание имеет интерес для теории модели атома, предложенной Бором.

например, если примем во внимание действие какого-нибудь неподвижного электрического ядра или введем еще ньютоново притяжение между частицами, либо к неподвижному центру. Положение притягивающего центра мы можем принять за начало координат.

10. Для применимости теоремы о вириале необходимо и достаточно, чтобы координаты и скорости сохраняли конечные значения. Не при всяком виде однородной функции U условие это будет выполняться. Если при одной степени свободы

$$U = ax^l,$$

где l — целое нечетное число, а a — положительная величина, то движение неустойчиво, так как при отрицательных x точка отталкивается от начала координат. Но и в этом случае иногда можно пользоваться этой теоремой. Можно предположить, что точка отражается от начала координат по законам упругого удара, оставаясь, таким образом, на стороне положительных x -в. Вириал, соответствующий упругой силе при отражении, равен нулю, так как сила действует в точке, координата которой равна нулю.

Примером, иллюстрирующим только что сказанное, может служить тяжелый мяч, скачущий вертикально на упругом полу. При этом мяч рассматривается, как материальная точка. Если мы будем считать координату x от пола вверх, то вириал реакции пола равен нулю и наша теорема применима. Имеем

$$U = gx$$

Так как $l = 1$, то по (3)

$$3\bar{T} = \frac{3}{2}\bar{U} = \epsilon.$$

Средняя потенциальная энергия мяча вдвое больше средней кинетической. Этот результат может легко быть проверен и непосредственным вычислением средних за период. Преимущество нашего способа в том, что он дает эти средние без всяких вычислений.

11. Если мы имеем дело с центральной силой, для которой потенциальная энергия имеет вид

$$U = ar^l,$$

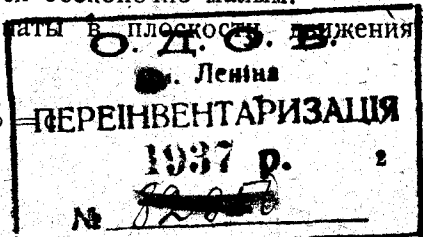
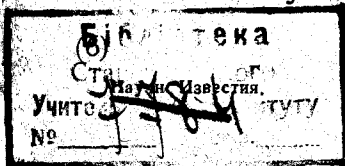
где r есть расстояние материальной точки от центра притяжения, то нетрудно указать условия применимости теоремы Клаузиуса.

Прежде всего, a , l и энергия ϵ должны иметь тот же знак. Действительно, a и l должны иметь одинаковый знак для того, чтобы было налицо притяжение, а не отталкивание. В противном случае точка уйдет в бесконечность. При положительных a и l , U тоже положительно, как и T , и, следовательно, отрицательные значения полной энергии невозможны. Если же a и l отрицательны, то U , увеличиваясь по мере возрастания r , стремится к нулю. Для того, чтобы r не могло сделаться бесконечно большим, достаточно, чтобы полная энергия была меньше потенциальной энергии в бесконечности и, следовательно, отрицательна.

Примером может служить кеплеровское движение, при котором a и l отрицательны. По нашему признаку r будет всегда конечно, когда полная энергия отрицательна. Действительно, известно, что только отрицательным значениям энергии соответствуют эллиптические орбиты. Когда энергия равна нулю, орбита—парабола, при положительной энергии—гипербола, и, следовательно, в обоих случаях точка уходит в бесконечность и теорема о вириале неприменима.

Далее, для применимости этой теоремы необходимо, чтобы и скорости оставались конечными. Посмотрим, в каких случаях кинетическая энергия может сделаться бесконечно велика. При конечном значении полной энергии это может случиться только тогда, когда потенциальная энергия принимает бесконечно большие отрицательные значения, а это может иметь место при отрицательных a и l и бесконечно малых значениях r ; остается, следовательно, определить, при каких l , r может сделаться бесконечно малым.

Введем полярные координаты в плоскости движения. Согласно закону площадей



5391

Точкой мы обозначаем дифференцирование по времени. Уравнение живой силы имеет вид

$$\frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + ar^l = \epsilon.$$

Подставляя сюда $\dot{\varphi}$ из (6),

$$(7) \quad \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + \frac{c^2}{r^2} \right) + ar^l = \epsilon.$$

Согласно сказанному выше считаем a, l, ϵ отрицательными. Если мы положим $-1 < 2$, то при достаточно малом r

$$\frac{mc^2}{2r^2} > |ar^l|,$$

так что левая сторона равенства (7) положительна. Но это противоречит нашему допущению о знаке ϵ . Следовательно, при $l > -2$, r не может делаться бесконечно малым. Исключение составляет случай, когда $c = 0$. Это предельный случай, на котором мы не станем останавливаться.

Таким образом, в случае движения под действием центральной силы для применимости теоремы Клаузиуса нужны следующие условия:

- 1) a, l, ϵ одного знака,
- 2) $l > -2$.

12. Классическая кинетическая теория материи и в особенности теория газов привели в свое время к убеждению, что мерилom абсолютной температуры системы является средняя кинетическая энергия ее молекулярных движений ¹⁾.

С этой точки зрения полученная нами на основании теоремы о вириале зависимость между полной и средней кинетической энергией характеризует „удельную теплоту“ системы. Выражение ее в произвольных единицах будет, очевидно,

$$(8) \quad \frac{d\epsilon}{dT}$$

¹⁾ В настоящее время наша вера в это положение подорвана, благодаря дающему о себе знать со всех сторон явлению квантов. Поэтому термин „удельная теплота“ употребляется в настоящем параграфе лишь условно для обозначения производной (8).

Из (3) следует:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = 1 + \frac{2}{l}.$$

Мы видим, что всякий раз, когда потенциальная энергия молекулярных сил есть однородная функция от координат, „удельная теплота“ постоянна (т.е. не зависит от T). Но величина ее зависит от степени однородной силовой функции. Если взять l за абсциссу, а $\frac{d\varepsilon}{dT}$ за ординату, то зависимость эта выразится равноугольной гиперболой, асимптотами которой являются прямые $l=0$ и $\frac{d\varepsilon}{dT}=1$. Для $l < -2$ кривая эта не имеет для нас значения, так как мы убедились в предыдущем параграфе, что здесь теорема Клаузиуса неприменима. Возвращаясь к примерам, рассмотренным в §§ 10 и 11, мы видим, что для множества наэлектризованных частиц, действующих друг на друга по закону Кулона ($l = -1$)

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = -1.$$

„Удельная теплота“ отрицательна, так как частицы движутся тем быстрее, чем менее их полная энергия.

Для скачущего вертикально мяча ($l = 1$), имеем

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = 3,$$

для линейных осцилляторов ($l = 2$),

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = 2$$

и т. д.

Г Л А В А Ш.

Принцип наименьшего действия в термодинамике.

13. Если мы рассматриваем тепловую энергию тела, как механическую энергию его молекулярных движений, то перед нами становится вопрос о том, как выражаются механически те термодинамические функции, которыми мы характеризуем видимое состояние системы. Иными словами, какие механические понятия соответствуют понятиям температуры энтропии, термодинамических потенциалов? Этому вопросу посвящено очень большое число работ, но все же до сих пор он не может считаться разрешенным.

Первое и второе начала термодинамики могут быть выражены уравнениями:

$$(1) \quad \delta'Q = \delta\varepsilon + \delta'W = \vartheta\delta\eta$$

где $\delta'Q$ есть теплота, сообщенная телу при некотором бесконечно малом изменении его состояния, $\delta\varepsilon$ —приращение его внутренней энергии, $\delta'W$ —работа, отданная им, ϑ —его температура, а η —энтропия. Предполагается, что изменение состояния происходит бесконечно медленно. Акценты при знаке δ означают, что мы имеем дело не с вариацией некоторой функции состояния тела, а просто с малой величиной. Иными словами, что количество теплоты, сообщенной телу, и отданная им работа при переходе из начального состояния в конечное не определяются однозначным образом этими состояниями, а зависят от пути, по которому произошло изменение состояния.

Наша задача сводится к тому, чтобы выразить величины, входящие в уравнения (1), через функции молекулярных координат и скоростей. Задачу эту удобно разбить на несколько ступеней, чтобы яснее видеть, как далеко мы можем идти уверенно в механическом объяснении термических явлений, а где начинаются затруднения.

Первое из уравнений (1), выражающее первое начало, не задает при этом никакого труда. Здесь $\delta\varepsilon$ является измене-

нием суммы потенциальной и кинетической энергий молекулярных движений системы, а δW выразится, как работа внутренних сил, действующих в направлении некоторых параметров a_i , причем только мы должны принять во внимание, что по представлению кинетической теории при постоянных a_i наблюдаемые силы являются лишь средними значениями этих сил, тогда как мгновенные значения их быстро колеблются вследствие теплового движения. Самое же уравнение, выражающее первое начало, является по смыслу кинетической теории определением понятия δQ . Это уравнение не доказывается, а служит аксиомой, на которой строится механическая теория теплоты.

Иначе обстоит дело со вторым из уравнений (1), выражающим второе начало. Согласно этому уравнению δQ является произведением температуры на вариацию энтропии. Перед нами становится, таким образом, задача выразить величину δQ , механический смысл которой определяется первым из уравнений (1), произведением одной функции молекулярного состояния системы на вариацию другой. Мы увидим в настоящей главе, что и эта задача разрешается вполне, по крайней мере для тех молекулярных движений, которые протекают периодически. Действительно, можно показать, что количество сообщенной теплоты может быть представлено в виде

$$\vartheta \delta \eta'$$

где ϑ и η' суть некоторые функции от молекулярных координат и скоростей системы. Согласно второму началу, имеем

$$(2) \quad \vartheta \delta \eta = \vartheta' \delta \eta'$$

Но этим задача механического обоснования термодинамики еще не исчерпана. Уравнение (2) еще не дает механического определения температуры и энтропии, а дает лишь некоторые рамки, в которые должны, согласно законам механики, укладываться эти понятия. Из уравнения (2) следует, что энтропия есть некоторая неизвестная нам функция H от η' , а температура равна функции ϑ' , деленной

на производную от H по η' . Действительно, если мы положим

$$(3) \quad \begin{cases} \eta = H(\eta'), \\ \delta\eta = H'(\eta')\delta\eta', \\ \vartheta = \frac{\vartheta'}{H'(\eta')}, \end{cases}$$

то уравнение (2) удовлетворено независимо от вида функции H . Определение вида этой функции и составляет последний этап задачи. Этот этап представляет наибольшие трудности, и здесь окончательное решение еще не найдено. Все неясности и противоречия с опытом, на которые наталкивается современная теория, относятся, как мы увидим ниже, именно к вопросу об определении вида функции H .

В настоящей главе мы ставим себе целью найти пару функций ϑ' , η' , удовлетворяющих уравнению

$$(4) \quad \vartheta'\delta\eta' = \delta\varepsilon + \delta'W.$$

Эти функции мы будем для краткости называть температурой и энтропией, хотя из только что сказанного и явствует, что отождествлять их с действительными температурой и энтропией мы не имеем права: они связаны с этими термодинамическими функциями соотношениями (3), содержащими произвольную функцию H и родственны им по формальным свойствам, удовлетворяя равенству (4). Такая терминология оправдывается, таким образом, формальными свойствами искоемых функций и делает более ясным смысл и цель приводимых механических соображений. Но с другой стороны, акценты в формулах должны напоминать, что мы имеем дело с функциями лишь родственными температуре и энтропии, но, может быть, не совпадающими с ними. Мы введем также функцию

$$(5) \quad \psi' = \varepsilon - \vartheta'\eta',$$

которую мы будем по аналогии называть свободной энергией системы. Для вариации ее из (4) и (5) следует

$$\delta\psi' = -\eta'\delta\vartheta' - \delta'W.$$

Эта формула по физическому содержанию равнозначна

с (4), и на ней мы сосредоточим в дальнейшем наше внимание.

Мы увидим, что второе начало термодинамики тесно связано с началом наименьшего действия. Из последнего начала мы и будем исходить в наших рассуждениях.

14. Рассмотрим механическую систему, которой потенциальная энергия U есть функция от координат q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) и параметров a_i ($i = 1, 2, \dots, k$), а кинетическая энергия T — квадратная функция от скоростей \dot{q}_i , коэффициенты которой могут содержать как координаты q_i , так и параметры a_i . Под последними мы подразумеваем объем, компоненты электрического момента и тому подобные функции состояния системы, поддающиеся непосредственному наблюдению.

Классическая механика построена на вариационном принципе

$$(A) \quad \delta \int_{t_1}^{t_2} (U - T) dt = 0,$$

причем предполагаются заданными начальная и конечная конфигурации системы, а также промежуток времени

$$(6) \quad t_2 - t_1 = \text{Const.},$$

в течение которого система переходит из первой конфигурации во вторую.

Гамильтонова форма (A) принципа наименьшего действия не является единственной возможной. Другая форма его, связываемая обыкновенно с именем Мопертюи, будет

$$(B) \quad \delta \int_{t_1}^{t_2} 2T dt = 0.$$

Здесь вместо условия (6) система подчиняется условию

$$(7) \quad \varepsilon = U + T = \text{Const.}$$

С другой стороны, в термодинамике, если мы обозначаем через

$$\phi = \varepsilon - \theta \eta$$

свободную энергию системы, законы термодинамического равновесия следуют из принципа

$$(A') \quad \delta\phi = 0,$$

причем предполагаются заданными внешние параметры a , а также температура

$$(7) \quad \vartheta = \text{Const.}$$

Но и здесь форма (A') не единственная возможная; другой формой является принцип максимума энтропии

$$(B') \quad \delta\eta = 0,$$

причем вместо условия (7) на систему налагается условие

$$\epsilon = U + T = \text{Const.}$$

С первого взгляда бросается в глаза аналогия между принципами (A) и (A') с одной стороны и (B) и (B') с другой. Можно попытаться формулировать принцип наименьшего действия так, чтобы он давал ответ на вопросы не только механические, но и термодинамические.

15. Остановимся на принципах (A) и (A') и постараемся связать свободную энергию с гамильтоновым действием

$$(8) \quad \int_{t_1}^{t_2} (U - T) dt.$$

Так как всякое решение дифференциальных уравнений движения имеет форму

$$q_i = q_i(a_1, a_2, \dots, a_{2n} + t, a_1, a_2, \dots, a_k),$$

где через a_i обозначены произвольные постоянные, входящие при интегрировании, то интеграл (8) может зависеть, вообще говоря, от $2n + 1 + k$ аргументов

$$a_1, a_2, \dots, a_{2n} + t_1, a_{2n} + t_2, a_1, a_2, \dots, a_k.$$

и является, таким образом, функцией от верхнего и нижнего пределов t_1 и t_2 . Попытаться связать значение интеграла (8) с свободной энергией мы можем, когда имеется некоторый промежуток времени $t_2 - t_1$, характерный для

данного вида движения. Такой характерный промежуток налицо, когда движение протекает периодически. Поэтому ограничимся рассмотрением периодических движений.

Очевидно, что без ущерба общности мы можем положить $t_1 = 0$. Тогда положим $t_2 = \tau$, где τ период движения. Так как интеграл (8) имеет размерность действия, а свободная энергия ψ — размерность энергии, то, чтобы согласовать размерность, мы положим

$$(I) \quad \psi' = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (U - T) dt.$$

Таким образом, мы предполагаем, что свободная энергия есть не что иное, как среднее значение функции Лагранжа

$$L = T - U,$$

взятой с обратным знаком:

$$\psi' = -\bar{L}.$$

Так как полная энергия

$$\epsilon = U + T$$

не зависит от времени, то (I) может быть также написано

$$\psi' = \epsilon - \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} 2T dt,$$

откуда по определению (5) свободной энергии вытекает

$$(9) \quad \theta' \eta' = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} 2T dt = 2\bar{T},$$

так что произведение температуры на энтропию равно удвоенной средней кинетической энергии.

16. Состояние термодинамического равновесия определяется минимумом свободной энергии, когда заданы температура и значения параметров a_i . Если же последние по

условиям задачи неизвестны, а заданы внешние силы A_i , действующие в направлении этих параметров, то равновесие определяется из условия минимума термодинамического потенциала

$$\delta\zeta = 0,$$

где

$$(10) \quad \zeta = \varepsilon_1 - \sum_{j=1}^k a_j A_j - \vartheta\eta.$$

Здесь через ε_1 обозначена внутренняя энергия системы, а через A_i —сила действующая извне в направлении a_i .

Можно положить аналогично (I)

$$(II) \quad \zeta' = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (U - T) dt,$$

причем здесь, в отличие от (I), в U и T входят не параметры a_i , а силы A_i . Кроме того в выражении потенциальной энергии надо принять во внимание члены, соответствующие присутствию внешних сил. Так, например, если мы изучаем газ, находящийся в сосуде под поршнем, на который действует извне сила P , то, обозначая через h высоту поршня, мы должны будем к выражению внутренней потенциальной энергии газа прибавить член

$$- hP$$

и при образовании среднего во времени рассматривать P как постоянное, а h —как переменное.

Вместо потенциалов ψ' и ζ' можно изучать и смешанные потенциалы, беря за независимые переменные частью параметры, частью силы, напр.

$$a_1, a_2, \dots, a_h, A_{h+1}, \dots, A_k.$$

17. Если мы рассмотрим два бесконечно близких состояния движения нашей системы, из которых второе получается из первого, если параметрам и постоянным дать беско-

небольшими малыми приращениями δa_i и $\delta \alpha_i$, то мы можем доказать соотношение.

$$(II) \quad \sum_{i=1}^k \frac{\partial(U-T)}{\partial q_i} \delta q_i \Big|_0^{\tau} = 2T \Big|_0^{\tau} \delta \tau,$$

где слева стоит разность значений суммы в моменты τ и 0 , справа — значение кинетической энергии в момент τ , а $\delta \tau$ — разность периодов обоих движений ¹⁾.

18. Если в принятое нами выражение свободной энергии (I) мы подставим на место q_i и p_i значения их, удовлетворяющие дифференциальным уравнениям движения, то получим некоторую функцию от параметров a_i и произвольных постоянных α_i .

Но из термодинамики мы знаем, что, так как работа, отданная системой, выражается через

$$\delta'W = - \sum_{i=1}^k A_i \delta a_i,$$

то для вариации свободной энергии следует

$$(12) \quad \delta\phi = -\eta\delta\theta + \sum_{i=1}^k A_i \delta a_i.$$

Таким образом, свободная энергия содержит $k+1$ независимый аргумент: θ, a_1, \dots, a_k .

Можно показать, что функция ϕ' , определяемая (I) тоже содержит $k+1$ аргумент, так как для вариации ее получается выражение

$$(13) \quad \delta\phi' = \frac{\delta\tau}{\tau^2} \int_0^{\tau} 2T dt + \sum_{i=1}^k \frac{\delta a_i}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\partial(U-T)}{\partial a_i} dt.$$

Но мы видим и больше. Сумма, стоящая в (13), действительно представляет собой работу внешних сил, так

¹⁾ Доказательство соотношения (II) излагается в статье автора „К термодинамике периодических движений“ Ж. Р. Ф.-Х. О. т. XLIX, физический отдел, § 6 стр. 144. В этой статье содержатся дополнения и вычисления, относящиеся к §§ 16, 17, 18, 21 настоящей работы.

как измеряемая феноменологически внешняя сила A_i должна равняться среднему значению внутренней силы системы в том же направлении, взятой с обратным знаком, т.-е.

$$(14) \quad A_i = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\partial(U - T)}{\partial a_i} dt.$$

Чтобы получилось полное согласие формулы (13) с феноменологической формулой (12), остается только положить

$$(15) \quad -\eta' \delta \theta' = \frac{\delta \tau}{x^2} \int_0^{\tau} 2T dt,$$

что мы и сделаем.

19. Далее уже непосредственно вытекает из предыдущего, какие механические функции соответствуют температуре и энтропии в отдельности. Действительно, ранее мы нашли, что произведение этих двух функций равняется удвоенной средней кинетической энергии системы. Делеением (15) на (9) получим

$$(16) \quad -\frac{\delta \theta'}{\theta'} = \frac{\delta \tau}{\tau},$$

или, интегрируя

$$\lg \theta' = -\lg \tau + \lg C,$$

так что

$$(17) \quad \theta' = \frac{C}{\tau}.$$

Отсюда, в связи с (9), следует для энтропии выражение

$$(18) \quad \eta' = \frac{1}{C} \int_0^{\tau} 2T dt.$$

Этим разрешается задача найти такую пару механических функций, чтобы количество теплоты, сообщенной системе, выражалось через

$$\theta' \delta \eta'.$$

Действительно, так как найденные функции удовлетворяют равенству

$$\delta\psi' = -\eta'\delta\vartheta' - \delta'W,$$

а с другой стороны

$$\delta\psi' = \delta\varepsilon - \eta'\delta\vartheta' - \vartheta'\delta\eta',$$

то следует

$$\vartheta'\delta\eta' = \delta\varepsilon + \delta'W,$$

что по уравнению, выражающему первое начало, равняется количеству сообщенной теплоты $\delta'Q$. Отсюда имеем очевидно

$$\eta' = \int \frac{\delta'Q}{\vartheta'}.$$

Вообще, нетрудно убедиться, что функции ϑ' и η' определяемые равенствами (17) и (18), удовлетворяют всем соотношениям формальной термодинамики.

До сих пор значками δ и δ' мы обозначали мысленный переход от одного возможного состояния движения к другому бесконечно близкому, характеризуемому другими, но бесконечно мало отличными значениями произвольных постоянных a_1 и параметров a_i . Теперь предположим, что переход от одного состояния к другому совершается во времени. Это значит, что мы рассматриваем величины a_1 и a_i как функции от времени. Спрашивается, при каких условиях можно стоящие в наших формулах вариации механических функций отождествлять с приращениями, получаемыми этими функциями в течение времени. Для этого необходимо, чтобы во всякий момент можно было рассматривать движение, как периодическое. Но движение будет отличаться от периодического бесконечно мало тогда, когда величины a_1 и a_i изменяются бесконечно медленно. Если изменение их за период мало, то и отличие движения от периодического будет мало. Другими словами, формулы наши применимы лишь к изменениям, происходящим бесконечно медленно. А это опять вполне согласуется с термодинамическим содержанием этих формул. Действительно,

мы знаем, что и соответствующие термодинамические формулы применимы только к бесконечно медленным процессам.

20. После того, как установлены понятия температуры и энтропии, можно рассмотреть ближе отношение между началом наименьшего действия и минимальными принципами термодинамики.

Принципу

$$(19) \quad \delta\phi' = \delta\left(\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (U - T) dt\right) = 0$$

подчиняются явления как механические, так и термодинамические. Обе проблемы различаются между собой лишь теми побочными условиями, которыми определяются значения произвольных постоянных и параметров, входящих в решения дифференциальных уравнений движения. В механических задачах число этих условий предполагается равным числу постоянных и параметров, так что те и другие определяются из этих условий однозначным образом. Такое однозначное определение вида движения в механике необходимо, потому что предполагается, что мы можем наблюдать движения механической системы во всех деталях. Термодинамическая же система, являясь по существу тоже механической, обладает той характерной чертой, что движения ее не поддаются детальному наблюдению. Число величин, которыми мы характеризуем феноменологическое состояние термодинамической системы, меньше $2n+k$ где n — число степеней свободы, а k число параметров. Разница между механическими и термодинамическими системами является, таким образом, не объективной, а субъективной, обусловленную несовершенством наших методов наблюдения.

Случаю термодинамического равновесия соответствуют $k+1$ независимых величин, поддающихся наблюдению; например — k параметров a_i и температура (полагая, что мы можем наблюдать лишь общее содержание энергии в системе, не разлагая ее спектрально). В этом случае принцип (19) позволяет вывести с одной стороны уравнения движения системы, а с другой — средние значения внешних сил, которые должны быть приложены, чтобы удержать пара-

метры на заданных значениях, а также энтропию, соответствующую заданным параметрам и температуре.

Мы применяем принцип (19), подчиняя систему $k + 1$ условиям, по которым

$$\frac{C}{\tau}, a_i$$

должны иметь заданные значения. Для этого умножаем вариации этих величин на неопределенные множители Лагранжа, которые обозначим соответственно через

$$-\eta', -A_i$$

и прикладываем к $\delta\psi'$. После преобразований, тождественных прежним, получим

$$\delta\psi' - \eta' \delta \left(\frac{C}{\tau} \right) - \sum_{i=1}^k A_i \delta a_i = \left(\int_0^{\tau} 2T dt - C \eta' \right) \frac{\delta\tau}{\tau^2} + \\ + \sum_{i=1}^k \left(\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\partial(U-T)}{\partial a_i} dt - A_i \right) \delta a_i - \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^n \int_0^{\tau} \left[\frac{d}{dt} \frac{\partial(U-T)}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial(U-T)}{\partial q_i} \right] \delta q_i dt.$$

Приравнявая эту вариацию нулю и, принимая во внимание независимость вариаций, стоящих справа, получим $n + k + 1$ уравнения:

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \frac{\partial(U-T)}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial(U-T)}{\partial q_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \\ \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\partial(U-T)}{\partial a_i} dt = A_i, \quad (i = 1, 2, \dots, k), \\ \frac{1}{C} \int_0^{\tau} 2T dt = \eta'. \end{array} \right.$$

Первые n уравнений суть уравнения движения, следующие k определяют средние значения внешних сил и, наконец, последнее — энтропию.

21. Разберем физический смысл полученных нами соотношений. Мы говорили уже, что функции ϑ' и η' мы лишь

условно называем температурой и энтропией. В § 13 мы объяснили, почему мы не имеем права отождествлять их с термодинамическими функциями. Действительно, если бы мы сделали это, мы пришли бы к парадоксальным результатам.

Согласно формуле (17), мы назвали температурой величину, обратно пропорциональную периоду движения системы. Физический смысл такого определения тот, что всякое движение должно подчиняться закону, аналогичному закону Вина.

$$\vartheta'\tau = \text{Const.}$$

Или, если во время движения излучается электромагнитная энергия длины волны,

$$\lambda = c\tau,$$

где c — скорость света,

$$\vartheta'\lambda = \text{Const.}$$

Если мы применим эти соотношения к осциллятору, энергия которого равна

$$\frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{a}{2} x^2,$$

а период

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{a}},$$

то мы будем вынуждены утверждать, что температура его не зависит от его энергии, так как в данном случае период есть величина постоянная. Если мы имеем множество осцилляторов различных периодов, то температурное равновесие между ними невозможно.

Но тем не менее возможно, что введенные нами понятия окажутся способными пролить некоторый свет как раз на те явления, перед которыми оказывается бессильна современная термодинамика.

Так, энтропию мы определили через

$$\eta' = \frac{1}{C} \int_0^{\tau} 2T dt = \frac{2\bar{T}\tau}{C}.$$

Но для линейного осциллятора удвоенная средняя кинетическая энергия равна полной энергии, так что

$$\eta' = \frac{\tau \epsilon}{C}.$$

При заданной энергии энтропия пропорциональна периоду. Это делает до некоторой степени понятным, почему в спектре черного тела при термодинамическом равновесии на долю каждой степени свободы приходится тем меньше энергии, чем меньше период: стремление энтропии к максимуму повлечет переход энергии от высоких частот к низким.

Далее, наши понятия могут быть с успехом применены к явлениям фосфоресценции. Законы термодинамики считаются неприменимыми к этому классу явлений. В теории излучения всегда делается оговорка, что все выводы теории относятся только к „температурному“ излучению. Однако самое понятие температурного излучения не поддается точному определению. Деление молекулярных движений на „тепловые“ и „не тепловые“ содержит в себе если не отрицание, то, по крайней мере, ограничение механической теории теплоты. Оно предполагает, что законы термодинамики не суть простые следствия законов механики, а заключают в себе еще нечто иное, свойственное только одному классу молекулярных движений. Подобное деление оставляет чувство неудовлетворенности уже потому, что логически ясного определения класса тепловых движений не дано. (Гипотеза элементарного беспорядка в высшей степени неясна и на практике становится трудно применима, как только мы выйдем из области учения об идеальных газах.) Но, главное, эта точка зрения противоречит основной тенденции работ, стремящихся дать чисто механическое определение термодинамических понятий, а потому мы здесь и не должны становиться на нее.

Фосфоресцирующее тело излучает свет после того, как оно само подверглось действию световых лучей. Основной закон, управляющий этим явлением, есть так называемое правило Стокса, по которому свет периода τ может излучаться фосфоресцирующим телом только тогда, когда оно

подверглось действию света, период котораго не больше τ . Если мы примем наше определение температуры, то правило Стокса является просто выражением второго начала термодинамики. В фосфоресцирующем теле энергия поглощаемого света преобразуется в энергию света излучаемого. Согласно второму началу, энергия высшей температуры может преобразоваться в энергию низшей, а не наоборот. Если же мы определим температуру, как величину обратно пропорциональную периоду, то второе начало и сведется к правилу Стокса.

22. На связь между вторым началом термодинамики и принципом наименьшего действия впервые указал еще Больцман ¹⁾ в одной из первых своих работ. Его соображения, хотя отличны по форме, по смыслу приближаются к изложенным в настоящей главе. Те же соображения, независимо от Больцмана, высказывает Клаузиус ²⁾. За этими двумя работами, следует ряд других, развивающих те же мысли в мало отличной форме. Так, Лошмидт ³⁾ излагает теорию Больцмана. К работе Клаузиуса примыкает ряд статей Сили ⁴⁾. Математически стройное, хотя и неполное изложение тех же мыслей находится в статье В. А. Михельсона ⁵⁾.

Но с тех пор кинетические теории развивались преимущественно в совершенно ином направлении. За последние десятилетия получили широкое распространение статистические методы, о которых будет речь ниже. Перечисленный же только что цикл работ сейчас не пользуется, пожалуй, той известностью, которой он заслуживает.

В перечисленных работах в отличие от нашего изложе-

¹⁾ L. Boltzmann. Ueber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Wien. Ber. 53, p. 195, 1886, Wissenschaftliche Abhandlungen I, p. 9.

²⁾ B. Clausius. Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Prinzipien. Pogg. Ann. 142, p. 483, 1871; 146, p. 585, 1872.

³⁾ Loschmidt, Wien. Ber. 59, II, p. 395, 1869.

⁴⁾ C. Szily, Pogg. Ann. 145, p. 295, 1872; 149, p. 74, 1873; Ergbd. 7, p. 74, 1876; 160, p. 435, 1878.

⁵⁾ В. Михельсон, Математический сборник 13, 1886.

ния нет речи о термодинамических потенциалах. (Теория этих функций и не была еще создана, когда Больцман писал свою первую статью.) Объектом исследования служило уравнение

$$(21) \quad \delta\delta\eta = \delta\varepsilon + \delta'W,$$

выражающее второе начало. Существенным отличием всех изложений от нашего является стремление их к общности: движение поэтому не предполагается периодическим. Но благодаря этому, во-первых, рассуждения перестают быть строгими, а во-вторых, в конечных формулах все-таки фигурирует некоторый период τ , физический смысл которого остается неясным, что делает и самую теорию недостаточно определенной. В то время авторы и не могли ограничиваться рассмотрением периодических движений, если хотели получить теорию, сравнимую с экспериментальными фактами. Лишь позднее, когда были исследованы законы излучения черного тела, термодинамика периодических движений приобрела большое практическое значение.

Температура во всех этих работах определяется как величина, пропорциональная кинетической энергии молекулярного движения. Многочисленные теоретические исследования привели, действительно, к тому результату, что если мы имеем две соприкасающиеся системы, молекулярное движение которых таково, что количество кинетической энергии, приходящейся в среднем на каждую степень свободы, в обеих системах одинаково, то длительного потока энергии от одной системы к другой не будет. А последним обстоятельством и характеризуется равенство температуры. Для того же, чтобы определить самое количество кинетической энергии, которое при данной температуре приходится на каждую степень свободы, достаточно за одну из соприкасающихся систем принять идеальный одноатомный газ, для которого это количество равно

$$\frac{k\theta}{2},$$

где k равно приблизительно $1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}}$

Не только учение о газах, но и измерения удельных теплот твердых тел подтверждали правильность этого взгляда. Действительно, из закона постоянства атомных теплот твердых тел следует, что и в этих телах при повышении температуры на один градус кинетическая энергия каждой степени свободы возрастает на постоянную величину, которая и здесь оказывается равной $k/2$. Было известно, что некоторые тела не подчиняются этому закону, но не знали еще, что при низких температурах ни одно тело ему не подчиняется.

То же определение понятия температуры перешло и в статистические теории, развившиеся впоследствии.

Это, ставшее классическим, определение укладывается в те рамки, которые определяются соображениями настоящей главы и о которых была речь в § 13. Если мы обозначим через

$$(22) \quad \sigma = \int_0^{\tau} 2T dt$$

величину, отличающуюся лишь постоянным множителем от нашей функции η' , а также примем во внимание формулу (17), определяющую ϑ' , то по (3) энтропия и температура должны выражаться следующим образом

$$(23) \quad \begin{cases} \eta = H(\sigma), \\ \vartheta = \frac{1}{\tau H'(\sigma)}. \end{cases}$$

К классической теории мы придем, если положим

$$H(\sigma) = Nk \lg \sigma,$$

где N — число степеней свободы системы. Тогда по второй из формул (23) имеем

$$\vartheta = \frac{\sigma}{Nk\tau}.$$

Но так как

$$\frac{\sigma}{\tau} = 2\bar{T},$$

то следует

$$\frac{Nk\theta}{2} = \bar{T}.$$

В высшей степени оригинальным и интересным образом трактуется механическая теория теплоты в книге Дж. Дж. Томсона ¹⁾: „Приложения динамики к физике и химии“. Несмотря на полное отличие метода Томсона от того, которым пользуемся мы, нельзя не упомянуть здесь его книги, потому что он впервые высказывает мысль, что состояние термодинамической системы вполне характеризуется средним значением функций Лагранжа. Он указывает, что в этом отношении это среднее аналогично термодинамическим функциям, введенным Массиё и Гиббсом, хотя сам он методом потенциалов и не пользуется. А основным допущением, из которого мы исходили в §§ 15 и 16, и было как раз, что потенциал только знаком отличается от упомянутого среднего.

В новейшее время к мыслям Больцмана и Клаузиуса возвращается П. С. Эренфест ²⁾. Он обращает внимание на то, что при адиабатических и обратимых изменениях состояния движения величина σ , определяемая (22), остается неизменной. Это замечание он использует в теории квантов, пользуясь им, как принципом, позволяющим распространить эту теорию на новые виды движений.

23. Изучение распределения энергии в спектре излучения черного тела привело к убеждению, что средняя кинетическая энергия быстрых гармонических колебаний не может быть просто пропорциональна температуре, как это предполагалось раньше. Поэтому то определение температуры, о котором была речь в предыдущем параграфе, оказывается, по крайней мере для быстрых колебаний, несостоятельным.

¹⁾ J. J. Thomson. Applications of dynamics to physics and chemistry. London, 1888.

²⁾ P. Ehrenfest. Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, p. 453, 1913. A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to the theory of quanta, Proceed. Amsterdam 16, p. 591, 1914. Adiabatische Invarianten und Quantentheorie, Ann. d. Phys. 51, p. 327, 1916.

Известно, что средняя полная энергия гармонического осциллятора частоты ν ($= \frac{1}{\tau}$), по видимому, достаточно точно выражается формулой Планка:

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}.$$

Здесь h —постоянная Планка, имеющая размерность действия и равная приблизительно $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек. Спрашивается, можно ли дать такое определение понятий температуры и энтропии, которое укладывалось бы в рамки формул (23) и которое приводило бы к зависимости между энергией и температурой, выражаемой формулой Планка.

Заметим, что мы становимся на точку зрения, отличную от обычной: мы говорим не о средней энергии большого числа резонаторов, а рассматриваем состояние движения одного резонатора и стремимся установить термодинамические понятия для этого единственного резонатора.

Нетрудно дать утвердительный ответ на поставленный нами вопрос. Для этого достаточно положить в (23).

$$H(\sigma) = \frac{k}{h} [(\sigma + h) \lg(\sigma + h) - \sigma \lg \sigma].$$

Отсюда

$$(24) \quad H'(\sigma) = \frac{k}{h} \lg \left(1 + \frac{h}{\sigma} \right),$$

так что для температуры вторая из формул (23) даст

$$\theta = \frac{h\nu}{k \lg \left(1 + \frac{h}{\sigma} \right)}.$$

Решая это уравнение относительно σ , получим

$$\sigma = \frac{h}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}.$$

Умножая на ν , мы получим удвоенную среднюю кинетическую энергию осциллятора:

$$2\bar{T} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{k\theta}} \cdot e^{-1}.$$

Но так как для гармонического осциллятора удвоенная средняя кинетическая энергия равна полной энергии, то мы и приходим к формуле Планка.

Два предельных случая мы имеем, если σ велико по сравнению с h или, наоборот, если оно мало по сравнению с этой постоянной величиной.

1) $\sigma \gg h$. В этом случае (24) обращается в

$$H'(\sigma) = \frac{k}{\sigma}.$$

Это, в применении к одной степени свободы, то же соотношение, которое мы имели уже в предыдущем параграфе. Оно приводит к выводу, что средняя кинетическая энергия, а, следовательно, также и полная энергия осциллятора пропорциональны температуре. Для плотности лучистой энергии получается формула Рэлея-Джинса. По определению величины σ этот предельный случай характеризуется механически соотношением

$$\int_0^{\tau} 2T dt \gg h,$$

что имеет место, очевидно, при больших T или больших τ .

2) $\sigma \ll h$. В этом предельном случае (24) сводится к

$$H'(\sigma) = \frac{k}{h} \lg \frac{h}{\sigma}.$$

Для температуры получается

$$\theta = \frac{h\nu}{k \lg \frac{h}{\sigma}}.$$

Решая это уравнение относительно σ , находим

$$\sigma = h e^{-\frac{h\nu}{k\theta}},$$

откуда

$$2\bar{T} = \varepsilon = h\nu e^{-\frac{h\nu}{k\theta}}.$$

Для плотности лучистой энергии это приводит к формуле Вина. Этот предельный случай характеризуется механически соотношением

$$\int_0^{\tau} 2T dt \ll h,$$

что соответствует либо малому T , либо малому τ .

24. Равенство температур двух систем есть необходимое и достаточное условие для того, чтобы при соприкосновении их не было длительного потока теплоты от одной системы к другой. Поэтому дальнейшего уяснения значения введенных нами механических функций можно ожидать от применения теории к совокупности двух соприкасающихся систем.

Если при каком-нибудь изменении состояния параметры a_i постоянны, то для изолированной системы мы имеем

$$\partial' \partial \eta' = \partial \varepsilon,$$

что, в виду (17) и (18), можно написать

$$(25) \quad \partial \sigma = \tau \partial \varepsilon.$$

Отсюда видно, что σ есть функция только от энергии и что период равен ее производной и потому тоже зависит только от энергии ¹⁾.

Значками мы будем различать величины, относящиеся к первой и второй системам. Если $H(\sigma)$ есть энтропия сис-

¹⁾ Об этом важном для современной молекулярной динамики обстоятельстве будет подробнее говориться далее, в § 28.

темы, то энтропия совокупности двух изолированных друг от друга систем будет

$$(26) \quad \eta = H(\sigma_1) + H(\sigma_2).$$

Допустим теперь, что системы соприкасаются, так что между ними возможен обмен тепловой энергии. Мы должны установить, чем характеризуется механически такое соприкосновение. Мы полагаем, что энергия систем не равняется в точности сумме энергий каждой в отдельности, а содержит еще член ε_{12} , зависящий от координат и скоростей обеих систем.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_{12}.$$

Но этот добавочный член мы полагаем малым по сравнению с ε_1 и ε_2 . Последнее допущение необходимо по существу самого понятия соприкосновения. Действительно, мы знаем, что когда два тела соприкасаются вдоль какой-нибудь поверхности, то потенциальная энергия взаимодействия молекул, находящихся по разные стороны поверхности соприкосновения, лишь ничтожно мала по сравнению с энергиями того и другого тела.

По аналогии с небесной механикой можно назвать величину ε_{12} „возмущающей функцией“. Благодаря присутствию ее величины ε_1 и ε_2 не постоянны, как они были бы для изолированных систем, а изменяются со временем. Но в виду малости возмущающей функции изменение это лишь медленное, так как доказывается, что производные по времени от ε_1 и ε_2 равны некоторым частным производным от ε_{12} .

Опыт учит, что при соприкосновении двух тел тепловой поток не идет в одну сторону до полной отдачи всей энергии одного тела другому, а устанавливается некоторое равновесие, по достижении которого средний поток энергии делается равным нулю, а самые значения ε_1 и ε_2 колеблются около некоторых средних значений. Точно также и величины σ_1 , σ_2 и τ_1 , τ_2 , будучи функциями от соответственных энергий лишь медленно изменяются со временем и по достижении равновесия, колеблются около средних значений.

Принцип максимума энтропии устанавливает эти средние значения при заданной энергии совокупности обеих систем, причем энтропия и в случае соприкасающихся систем выражается через (26). Принцип гласит:

$$(27) \quad \begin{cases} \delta\eta = 0 \\ \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{Const.} \end{cases}$$

Член ε_{12} мы отбрасываем в виду его малости. Он играет роль как бы „катализатора“, способствуя установлению устойчивого состояния. Обозначая множитель Лагранжа через $-\frac{1}{\vartheta}$ имеем

$$\delta \sum H(\sigma_i) - \frac{1}{\vartheta} \delta \sum \varepsilon_i = 0,$$

где суммы содержат по два члена, соответственно обеим системам. В виду (25) это обращается в

$$(28) \quad \sum \left(H'(\sigma_i) \tau_i - \frac{1}{\vartheta} \right) \delta \varepsilon_i = 0,$$

откуда

$$(29) \quad \vartheta = \frac{1}{H'(\sigma_1)\tau_1} = \frac{1}{H'(\sigma_2)\tau_2}.$$

Таким образом, согласно принципу (27), обмен энергии происходит до тех пор, пока функция

$$\frac{1}{H'(\sigma)\tau}$$

не приобретет для обеих систем одинакового значения.

Принцип $\delta\eta = 0$ включает в себе всю механику и термодинамику периодических движений. При выводе соотношения (29) мы пользовались формулой (25), которая уже предполагает постоянство параметров a_i и подчинение движения дифференциальным уравнениям механики. Но мы можем последние, равно как и совокупность всех термодинамических уравнений вывести из того же принципа, варьируя параметры a_i , а также допустив всевозможные перемещения систем, не нарушающие периодичности в каждой из них и совместимые с постоянством энергии.

Для упрощения письма будем писать уравнения для одной переменной каждой из систем. Параметры примем двойкого рода. Пусть, во-первых, состояние систем зависит соответственно от a_1 и a_2 , значения которых задаются. Во-вторых, пусть состояние обеих систем зависит от общего параметра a , значение которого не дано. Примером последнего рода параметра является координата поршня, разделяющего две газообразные системы в цилиндре.

Умножая вариации $\delta\varepsilon$, δa_1 , δa_2 соответственно на множители

$$-\frac{1}{\vartheta}, \frac{A_1}{\vartheta}, \frac{A_2}{\vartheta},$$

и прикладывая к вариации $\delta\eta$, получим:

$$\begin{aligned} & \delta \sum H(\sigma_i) + \frac{1}{\vartheta} \sum A_i \delta a_i - \frac{1}{\vartheta} \sum \delta \varepsilon_i = \sum \left(H'(\sigma_i) \tau_i - \frac{1}{\vartheta} \right) \delta \varepsilon_i \\ & - \sum \left(H'(\sigma_i) \int_0^{\tau_i} \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial a_i} dt - \frac{A_i}{\vartheta} \right) \delta a_i - \sum H'(\sigma_i) \int_0^{\tau_i} \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial a} dt \delta a \\ & + \sum H'(\sigma_i) \int_0^{\tau_i} \left[\frac{d}{dt} \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial q_i} - \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial q_i} \right] \delta q_i dt. \end{aligned}$$

Приравнявая нулю множители независимых вариаций, получаем кроме дифференциальных уравнений Лагранжа, условия термодинамического равновесия. Коэффициенты первой суммы дают опять равенства (29). Преобразуя при помощи этих равенств коэффициенты следующих двух сумм, получим

$$\frac{1}{\tau_i} \int_0^{\tau_i} \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial a} dt = A_i, \quad i = 1, 2.$$

$$\sum \frac{1}{\tau_i} \int_0^{\tau_i} \frac{\partial(U_i - T_i)}{\partial a} dt = 0.$$

Система первых двух уравнений дает средние значения внешних сил, которые должны быть приложены, чтобы

удержать параметры a_1 и a_2 на заданных значениях. Последнее же показывает, что средние значения сил, оказываемых обеими системами в направлении общего параметра a , должны уравнивать друг друга.

Г Л А В А I V.

Замена среднего во времени статистическим средним.

25. Средние значения различных механических функций, которые мы отождествляем с наблюдаемыми термодинамическими величинами и о которых неоднократно была речь в предыдущих главах, не всегда легко могут быть вычислены. Для вычисления их часто нужно предварительно интегрировать дифференциальные уравнения движения, что не всегда удается.

Рассмотрим движение системы, обладающей одной степенью свободы. Если мы положим, что координата и скорость сохраняют конечное значение, то такое движение будет, вообще говоря, протекать периодически. Например, пусть материальная точка совершает прямолинейные колебания около положения равновесия. Обозначим через q расстояние точки от начала координат, через p импульс ее ($= mq$, где m масса точки). Тогда для полной энергии имеем

$$(1) \quad \epsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \varphi'(q)$$

так что $-\varphi'(q)$ есть сила, действующая на точку.

Всякая функция состояния системы зависит от q и p . Если мы обозначим такую функцию через f , то среднее значение ее выразится через

$$(2) \quad \bar{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f(q, p) dt.$$

Для вычисления этого среднего нужно, очевидно, разделить q и p как функции от времени, т.е. интегрировать уравнения движения и, подставив в (2), выполнить квадратуру.

В отличие от этого, так называемые статистические методы позволяют находить некоторые средние, не интегрируя уравнений движения. В дальнейшем мы будем рассматривать некоторые такие статистические средние. Но так как последние лишь тогда могут иметь физический интерес, когда значения их совпадают со значением средних во времени, наблюдаемых в действительности, то в настоящей главе мы рассмотрим, как можно перейти от среднего во времени к некоторому статистическому среднему.

Так как q и p обладают периодом τ , то и f обладает тем же периодом. Интеграл функции f , взятый за период, будет зависеть только от энергии, так как вторая произвольная постоянная, входящая при интегрировании уравнений движения, определяет только фазу движения и потому на интеграл, взятый за целый период, влиять не может. То же относится и к самому периоду, который является частным случаем такого интеграла, так как

$$\tau = \int_0^{\tau} dt.$$

Период тоже зависит только от энергии.

Будем изображать состояние нашей системы точкой на плоскости, абсцисса которой равна q , а ордината— p . За период точка опишет замкнутую кривую, уравнение которой есть уравнение энергии нашей системы, то-есть уравнение (2). Точки пересечения кривой с осью абсцисс определяются двумя корнями уравнения

$$\epsilon = \varphi(q).$$

Кривая симметрична относительно оси абсцисс. Изображающая точка движется по ней в направлении часовой стрелки.

Умножив числители и знаменателя (2) на $d\epsilon$, напишем

$$\bar{f} = \frac{\int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} \int_0^{\tau} f(q, p) dt}{\int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} \int_0^{\tau} dt}.$$

Затем на место переменных ϵ , t введем p , q , воспользовавшись для этого в качестве первого уравнения уравнением (1), а в качестве второго — равенством

$$t = \int \frac{mdq}{p},$$

получаемым из

$$p = m\dot{q}.$$

Для частных производных от ϵ и t по p и q имеем

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial q} = \varphi'(q),$$

$$\frac{\partial t}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial t}{\partial q} = \frac{m}{p}.$$

Отсюда значение определителя

$$\frac{\partial(\epsilon, t)}{\partial(p, q)} = 1.$$

Благодаря этому (3) обращается в

$$(4) \quad \bar{f} = \frac{\int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} \int f(q, p) dq dp}{\int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} \int dq dp},$$

где интегрировать нужно по площади бесконечно узкого кольца, заключенного между кривой (1) и соседней ей

$$\epsilon + d\epsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \varphi(q).$$

Таким образом, среднее во времени значение функции f равняется среднему на площади, заключенной между двумя бесконечно близкими кривыми постоянной энергии ¹⁾.

Но последнее можно истолковать, как некоторое статистическое среднее. Действительно, положим, что мы имеем бесконечно большое число систем, тождественных нашей и обладающих энергией, значение которой лежит между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$. Пусть число систем, координата которых лежит между q и $q + dq$, а импульс — между p и $p + dp$, равно D , где D есть постоянное число. Мы будем говорить, что системы заполняют кольцо с постоянной плотностью D . Общее число систем, заключенных в кольце, равно

$$\iint_{\epsilon}^{\epsilon + d\epsilon} D dq dp,$$

а статистическое среднее значение функции f будет

$$(5) \quad \bar{f} = \frac{\iint D f(q, p) dq dp}{\iint D dq dp},$$

что в виду постоянства D сводится к формуле (4). Распределение плотности, при котором она равна нулю вне рассмотренного кольца и постоянна внутри его, называется по Гиббсу ²⁾ микроканоническим.

26. Аналогично можно рассуждать, если число степеней свободы произвольно. Пусть состояние системы характеризуется координатами $q_1, q_2 \dots q_n$ и импульсами $p_1, p_2 \dots p_n$. Состояние это можно изобразить точкой в $2n$ -мерном „пространстве фаз“, причем прямоугольными координатами точки являются $2n$ перечисленные величины. При движении системы точка описывает некоторую кривую в пространстве фаз.

¹⁾ Несколько иное доказательство той же теоремы дано автором в примечании к статье „Новейшие исследования о пирозлектричестве“ во втором отделе Ж. Р. Ф. Х. О. т. 47, стр. 216, 1915 г.

²⁾ J. W. Gibbs, *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik*, p. 116.

Перемещение изображающей точки подчиняется каноническим уравнениям Гамильтона

$$(6) \quad \begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}. \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

причем ε есть энергия системы, как функция от q_i и p_i .

Известно, что интегралы уравнений (6) могут быть представлены в виде

$$(7) \quad \begin{cases} \varphi_1(q, p) = \alpha_1, & \psi_1(q, p) = \beta_1 + t, \\ \varphi_2(q, p) = \alpha_2, & \psi_2(q, p) = \beta_2, \\ \dots & \dots \\ \varphi_n(q, p) = \alpha_n, & \psi_n(q, p) = \beta_n. \end{cases}$$

Первый из этих интегралов—интеграл энергии, которую мы здесь для симметрии обозначили через φ_1 , так что

$$\varphi_1(q, p) = \varepsilon(q, p)$$

через α_i и β_i обозначены $2n$ постоянных.

Функции φ_i и ψ_i могут быть выбраны так, что

$$(8) \quad \frac{\partial (\varphi_1, \dots, \varphi_n, \psi_1, \dots, \psi_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n)} = 1.$$

Разрешая уравнения (7) относительно q_i и p_i , мы находим зависимость этих величин от времени.

Теперь положим, что нужно найти значение какого-нибудь интеграла вида

$$(9) \quad \int_{t_1}^{t_2} f(q, p) dt,$$

где q_i и p_i —функции от времени, определенные только что указанным образом. Мы можем от этого интеграла по времени перейти к интегралу по пути, проходимому изображающей точкой в пространстве фаз. Первые n уравнений (7) показывают, что точка движется вдоль поверхностей

$$\varphi_i = \alpha_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Но в виду (8) имеем

$$d\varphi d\phi = dqdp,$$

так что произведение дифференциалов $d\varphi d\phi$ равняется элементу объема пространства фаз. Переходя обратно к переменным q_i, p_i , имеем

$$\int \dots \int^{(2n)} f(q, p) dqdp,$$

при чем интеграл распространяется на часть пространства фаз, заключенную в бесконечно тонкой трубке, ограниченной $4n$ поверхностями, соответствующими предельным значениям функций φ_1 и ϕ_1 , выписанным в таблице (12).

Точно так же величину

$$t_2 - t_1 = \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt,$$

являющуюся частным случаем интеграла (9), можно умножением на произведение дифференциалов (11) превратить в

$$\int \dots \int^{(2n)} dqdp,$$

при чем пределы интегрирования те же, что и выше. Это не что иное, как объем упомянутой трубки.

Если нам нужно найти среднее значение функции f за промежуток времени между t_1 и t_2 , то согласно всему только что изложенному это среднее может быть представлено так:

$$(13) \quad \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(q, p) dt = \frac{\int \dots \int^{(2n)} D f(q, p) dqdp}{\int \dots \int^{(2n)} D dqdp}.$$

Здесь мы умножили числителя и знаменателя на постоянную величину D . Равенство (13) позволяет заменить

среднее во времени некоторым статистическим средним. Действительно, если мы предположим, что внутри трубки, ограниченной пределами (12), пространство фаз заполнено точками, изображающими состояния множества одинаковых систем, при чем плотность этих точек постоянна и равняется D , то знаменатель справа равен числу точек, заключенных в трубке, а вся правая сторона (13) равна статистическому среднему функции f для всех систем множества.

Если, как в предыдущем параграфе, мы положим, что движение системы протекает периодически, то рассмотренная нами трубка будет замкнутая и представит собой некоторое кольцо в пространстве фаз. Если обозначим период через τ и положим

$$t_2 - t_1 = \tau,$$

то поверхности

$$\psi_1 = \beta_1 + t_1 \text{ и } \psi_1 = \beta_1 + t_2$$

совпадут и не будут играть роли при ограничении объема, который в этом случае ограничивается остальными $4n - 2$ из перечисленных в (12) поверхностей.

Интерес статистического среднего, к которому мы пришли, только чисто теоретический. Практическое вычисление его столь же затруднительно, как и среднего во времени, которому оно равно. Здесь, как и там требуется предварительное решение уравнений движения.

27. В предыдущем параграфе мы убедились, что, если мы предполагаем движение периодическим и желаем вычислить интеграл

$$(14) \quad \int_0^{\tau} f(q, p) dt,$$

то мы можем представить его, как функцию от величин $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, которые определяют значение тех $2n - 1$ интегралов уравнений движения, которые не содержат времени. Кроме того, разумеется, интеграл (14) будет содержать и параметры a_i , которые могут входить в уравнения движения.

В предыдущей главе мы нашли, что энтропия должна быть какой-нибудь функцией от

$$(15) \quad \sigma = \int_0^{\tau} zT dt.$$

Поэтому основной задачей для нас является вычисление этого интеграла. Но этот интеграл, как уже говорилось вскользь в § 24, в отличие от общего случая, зависит не от $2n-1$ интегралов движения, а лишь от одного, от интеграла энергии. Действительно, в предыдущей главе мы убедились, что количество сообщенной системе энергии может быть представлено в виде

$$\delta\varepsilon = \frac{\delta\sigma}{\tau} + \sum A_i \delta a_i,$$

где A_i есть среднее значение внешней силы. Отсюда

$$(16) \quad \delta\sigma = \tau \left(\delta\varepsilon - \sum A_i \delta a_i \right)$$

Из этого уравнения следует, что σ зависит только от энергии и параметров a_i . Если в системе интегралов (7) изменить значения постоянных $\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, то значение σ от этого не изменится. Если заменить интеграцию по времени интеграцией по замкнутой кривой в пространстве фаз, то видим, что результат будет одинаков для всех ∞^{2n-2} кривых, лежащих на одной и той же поверхности энергии.

Тот же результат можно выразить геометрически. В виду того, что кинетическая энергия однородная квадратная функция от скоростей, можно написать

$$zT = \sum \frac{\partial \Gamma}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = \sum p_i \dot{q}_i,$$

так что

$$\sigma = \int_0^{\tau} zT dt = \sum \int p_i \dot{q}_i dt = \sum \int p_i dq_i.$$

Проекция замкнутой траектории изображающей точки на плоскости $q_i - p_i$ есть замкнутая кривая. Мы видим, что σ равно сумме площадей, ограниченных проекциями траектории на плоскости $q_i - p_i$. Эта сумма площадей, по доказанному, зависит только от энергии системы.

Из (16) следует, далее, что период движения равен производной от σ по энергии

$$(17) \quad \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \tau$$

и потому тоже есть функция только от энергии. Известно, что для кеплеровского движения по эллипсу это положение справедливо. Но мы видим, что оно справедливо для всякого периодического движения.

Так как

$$(18) \quad 2\bar{T} = \frac{\sigma}{\tau},$$

то и средняя кинетическая энергия зависит только от полной энергии. Для того частного случая, когда силовая функция — однородная функция от координат, мы убедились в справедливости этой теоремы еще в главе II, где мы пришли к простой пропорциональности между этими двумя видами энергии, причем множитель пропорциональности зависел от степени силовой функции. Вывод, основанный на теореме о вироале, более общ, чем наши настоящие рассуждения в том отношении, что там не было надобности предполагать периодичность движения, а допускалась только устойчивость движения в указанном там смысле.

Если движение периодически и силовая функция однородна степени 1, то можно указать простой способ вычисления как интеграла σ , так и периода τ в их зависимости от энергии. Действительно, из (17) и (18) следует

$$\frac{d\lg\sigma}{d\varepsilon} = \frac{1}{2\bar{T}}.$$

Но из равенства (3) главы II имеем

$$\frac{1}{2\bar{T}} = \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\varepsilon},$$

так что для σ получается дифференциальное уравнение

$$\frac{d \lg \sigma}{d \varepsilon} = \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\varepsilon}.$$

Интегрируя его, получим

$$(19) \quad \sigma = C \varepsilon^{\frac{1}{1} + \frac{1}{2}}$$

так что σ пропорционально $\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} \right)$ -ой степени от энергии.

Дифференцируя же по ε , находим для периода

$$(20) \quad \tau = C \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} \right) \varepsilon^{\frac{1}{1} - \frac{1}{2}}.$$

Формулы (19) и (20) иллюстрируются общеизвестными примерами. Так, если материальная точка совершает колебания в пространстве под действием изотропной квази-упругой силы, направленной к началу координат, то мы имеем $l=2$. В этом случае наши формулы свидетельствуют, что σ прямо пропорционально энергии, а период колебания независим от нее. Если же точка движется по кеплеровскому эллипсу, то есть если $l=-1$, то из (20) следует, что период обращения ее обратно пропорционален $3/2$ -ой степени от энергии, как это доказывается в элементарной небесной механике; σ же в этом случае обратно пропорционально корню квадратному из энергии.

Особенно широка область применимости формул (19) и (20) к системам, обладающим лишь одной степенью свободы, потому что всякое движение такой системы, вообще говоря, периодически, если только оно устойчиво в смысле, указанном в главе II. (Исключительными случаями, при которых координата асимптотически приближается к определенному значению, можно пренебречь).

Мы видим, что когда l делается бесконечно большим, τ становится обратно пропорциональным корню квадратному из энергии. Это имеет наглядное физическое значение. Пусть материальная точка притягивается к началу коорди-

нат силою, пропорциональною $\left| \left(\frac{x}{a} \right)^{l-1} \right|$, где l бесконечно возрастает. При бесконечно большом l точка движется с постоянною абсолютною скоростью между точками $-a$ и $+a$, отражаясь от этих точек по законам упругого удара. Ее средняя потенциальная энергия равна нулю, как это следует из (3) главы II. Период ее, очевидно, обратно пропорционален ее скорости, которая при отсутствии потенциальной энергии пропорциональна корню квадратному из ϵ . Это и показывает формула (20).

28. Мы убедились, что средняя кинетическая энергия системы зависит кроме параметров a_i , только от ϵ . Но мы можем утверждать больше, а именно, что все те средние, которые могут быть наблюдаемы, зависят тоже только от этих же аргументов. Наблюдаемые средние суть, при нашей постановке проблемы, силы, действующие в среднем в направлении параметров и определяемые равенствами (14) главы III. Для этих средних мы имеем из (16)

$$(21) \quad A_i = - \frac{1}{\tau} \frac{\partial \sigma}{\partial a_i}.$$

Но так как σ и τ кроме параметров зависят только от энергии, то то же справедливо и относительно A_i .

В § 26 мы убедились, что всякое среднее может быть представлено, как среднее по трубке пространства фаз, лежащей между двумя бесконечно близкими поверхностями постоянной энергии, причем трубки эти для периодических движений замкнуты. Если мы представим таким образом величины A_i , то увидим, что они имеют одно и то же значение для всех трубок, заключенных между одними и теми же поверхностями энергии. Следовательно, среднее по трубке равняется среднему по всей части пространства фаз, заключенной между поверхностями

$$(22) \quad \epsilon(q, p) = a_i \text{ и } \epsilon(q, p) = a_i + da_i.$$

Таким образом

$$(23) \quad A_i = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\partial(U-T)}{\partial a_i} dt = \frac{\int \dots \int D \frac{\partial(U-T)}{\partial a_i} dqdp}{\int \dots \int D dqdp},$$

где интегрируется по части пространство фазы, ограниченной поверхностями (22). При этом $\frac{\delta(U-T)}{\delta a_1}$ рассматривается, как функция от q_1 и p_1 . Мы представляем себе, что изображающие точки заполняют эту часть пространства с равномерной плотностью D . Такое распределение изображающих точек Гиббс называет микроканоническим. Мы пришли к теореме: всякое среднее, поддающееся наблюдению, равно статистическому среднему множества систем, распределенного микроканонически.

Понятие микроканонического распределения играет важную роль в статистической механике. Но мы пришли к нему с совершенно иной стороны, чем это делается обычно. Чтобы показать, что для вычисления средних величин можно пользоваться микроканоническим распределением, Больцман вводит „гипотезу об эргодах“. Согласно этой гипотезе, путь изображающей точки в пространстве фаз проходит через каждую точку поверхности энергии. Эта мало правдоподобная гипотеза была впоследствии заменена „гипотезой о квазиэргодах“, согласно которой путь проходит лишь бесконечно близко от каждой точки поверхности энергии. С другой стороны Гиббс старается объяснить в общих чертах, каким образом всякое распределение изображающих точек между двумя бесконечно близкими поверхностями энергии должно с течением времени стремиться к равномерному распределению в этом пространстве, то есть к микроканоническому. Мы не прибегали ни к гипотезе о квазиэргодах, ни к теореме о „размешивании“ множеств, являющихся спорными. Наоборот, мы отказываемся а priori от той и от другой, предполагая движение обладающим конечным периодом. В связи с этим и применимость микроканонического множества с нашей точки зрения более ограниченная, нежели в обычной статистической механике. Мы пользуемся им лишь для вычисления наблюдаемых средних, то есть таких, которые с точки зрения кинетической теории эквивалентны величинам, рассматриваемым в формальной термодинамике. При заданных параметрах такими средними являются силы A_i . Если бы, наоборот, силы были заданы, то мы вычисляли бы тем же способом

средние значения параметров a_1 . Но если бы, например, мы пожелали знать среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на какую-нибудь одну степень свободы, то мы не имели бы права пользоваться микроканоническим распределением. Вследствие этого мы не можем вывести заключения, что в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия распределяется между степенями свободы поровну. Теми средствами, которые находятся в нашем распоряжении, мы не можем ни доказать, ни опровергнуть теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

На практике не всегда удобно бывает пользоваться микроканоническим распределением. Во-первых, вычисление микроканонического среднего представляет значительные аналитические трудности, потому что приходится в формуле (23) вычислять интегралы с сложными пределами. Во-вторых, в практических задачах обычно значение энергии системы не бывает известно. Непосредственно измеряемой является не энергия, а температура, и ее-то нам и желательно рассматривать как независимую переменную. Между тем связь между этими двумя величинами не может быть установлена, пока мы не сделаем определенного допущения относительно вида функции $H(\sigma)$, определяющей энтропию.

Г Л А В А V.

Основы статистической механики.

29. Мы ввели понятие о плотности D , с которою изображающие точки заполняют некоторую трубку пространства фаз или же часть пространства, заключенную между двумя бесконечно близкими поверхностями постоянной энергии. Теперь представим себе, что изображающие точки заполняют все пространство фаз или, по крайней мере, какую-нибудь конечную часть его. Плотность их распределения мы будем рассматривать, вообще говоря, как функцию от q_i , p_i и t . В каждой точке пространства плотность может изменяться с течением времени.

Но очевидно, что плотность не может быть произвольной функцией от $2n+1$ переменных q_i, p_i, t . Действительно движение изображающих точек подчиняется уравнениям (6) предыдущей главы, и если дано распределение их в пространстве в некоторый момент t_0 , то позднейшее положение точек, а, следовательно, и плотность их определяется однозначным образом. В момент t_0 мы можем задать плотность D_0 произвольно, как функцию от q_i и p_i . Отсюда ясно, что плотность должна зависеть не от $2n+1$ независимых аргументов, а лишь от $2n$. Сейчас мы покажем, каковы эти аргументы.

При помощи $2n$ пар $(2n-1)$ -мерных плоскостей ограничим элемент объема пространства фаз, содержащий в себе точки, координаты которых лежат между

$$q_i \text{ и } q_i + dq_i, p_i \text{ и } p_i + dp_i, i = 1, 2, \dots, n.$$

Объем этого элемента равен

$$dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n.$$

Напишем, что плотность внутри элемента может изменяться лишь за счет избытка изображающих точек, входящих в него через одни грани над точками, выходящими через другие. Изменение плотности внутри элемента обозначим через $\frac{\partial D}{\partial t}$.

Получим уравнение

$$(1) \quad \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial(D\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(D\dot{p}_i)}{\partial p_i} \right].$$

Но так как, в силу уравнений, (6) прошлой главы

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_i \partial q_i} = 0,$$

то из (1) следует

$$(2) \quad \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right),$$

или

$$(3) \quad \frac{dD}{dt} = 0.$$

Это уравнение выражает теорему о сохранении плотностей, которая словами может быть выражена так. Если мы возьмем какую-нибудь изображающую точку и будем следовать за ней в ее движении в пространстве фаз, то плотность в части пространства фаз, непосредственно прилегающей к ней, будет постоянна.

Подставляя в (2) q_i и p_i из уравнений движений, найдем

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i} \right) = 0.$$

Этому линейному однородному уравнению с частными производными должна удовлетворять функция D . Ему, как известно, удовлетворяет всякая функция от интегралов канонической системы уравнений движения. Систему независимых интегралов этих уравнений мы имели в (7) прошлой главы. Поэтому D должно иметь такой вид:

$$D = F(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \psi_1 - t_1, \psi_2, \dots, \psi_n).$$

Здесь функции φ_i, ψ_i содержат только аргументы q_i и p_i и не содержат времени. Распределение плотности будет стационарным, то есть мы будем иметь

$$\frac{\partial D}{\partial t} = 0,$$

если функция F не содержит аргумента $\psi_1 - t_1$.

Таким образом, при стационарном распределении плотность может быть функцией только от $2n-1$ интегралов канонической системы, не содержащих времени.

Но интегралы канонической системы могут быть выбраны различным образом. Поэтому и функции распределения плотностей можно придавать различный вид. Кроме указанного выше имеет интерес еще следующий вид ее. Пусть в момент t_0 плотность задана произвольно:

$$(4) \quad D_0 = f(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n),$$

где f — заданная произвольно функция. Положение всякой изображающей точки может быть представлено, как функция

от координат ее начального положения q_{i0} , p_{i0} и от t , то есть в виде

$$q_j = q_j(q_{i0}, p_{i0}, t),$$

$$p_j = p_j(q_{i0}, p_{i0}, t).$$

Решаем эти $2n$ уравнения относительно координат начального положения

$$(5) \quad \begin{cases} q_{i0} = q_{i0}(q_j, p_j, t), \\ p_{i0} = p_{i0}(q_j, p_j, t). \end{cases}$$

Это тоже система $2n$ независимых интегралов уравнений движения. Всякая функция от этих интегралов представит механически возможное распределение плотностей. Положим

$$(6) \quad D = f(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0}, p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0}),$$

подразумевая под f ту же функцию, что и в (4), и рассматривая аргументы ее, как функции от q_i , p_i , t , согласно (5).

Так как для $t = t_0$ равенства (5) обращаются в

$$q_{i0} = q_i,$$

$$p_{i0} = p_i,$$

то распределение (6) в этот момент тождественно с заданным распределением (4). Таким образом мы нашли, что если в некоторый момент t_0 задано произвольное распределение (4) то во всякий последующий момент t оно выразится формулой (6).

Из теоремы о сохранении плотностей следует другое основное положение статистической механики—теорема о сохранении объемов (теорема Лиувилля). Возьмем в некоторый момент времени бесконечно малый объем пространства фаз и будем следить за движением тех изображающих точек, которые в этот момент содержались в нем. По доказанной теореме плотность в месте нахождения изображающих точек не будет изменяться. Точно также, разумеется, мы предполагаем, что и число точек не изменяется, то-есть, что они не исчезают и не рождаются вновь. Но плотность есть не что иное, как частное от деления числа изображающих точек на занимаемый ими объем. Делимое и частное постоянны. Следовательно, постоянен и делитель

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
РАБОЧАЯ ОБЪЕДИНЕННАЯ
ОУЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ
ГРУППА С. П. С.

Иными словами, если отграничим в пространстве какое-либо множество точек и будем следить за движением, то увидим, что занимаемый ими объем неизменен.

30. Равномерное распределение изображающих точек в замкнутой трубке или по части пространства, заключенной между двумя поверхностями энергии, удовлетворяет тому требованию, которому, согласно предыдущему параграфу, должно удовлетворять всякое стационарное распределение. Действительно, равномерное распределение по трубке, заключенной между $4n-2$ поверхностями

$$\varphi_i = \alpha_i \text{ и } \varphi_i = \alpha_i + d\alpha_i, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$\psi_j = \beta_j \text{ и } \psi_j = \beta_j + d\beta_j, \quad j = 2, 3, \dots, n,$$

является, как это и должно быть, функцией только от $2n-1$ интеграла, не содержащих времени. Функция эта в данном случае прерывная, так как мы положили ее равной нулю вне трубки и равной постоянной величине D внутри ее.

При микроканоническом же распределении точки заполняют равномерно пространство между двумя поверхностями

$$\varphi_1 = \alpha_1 \text{ и } \varphi_1 = \alpha_1 + d\alpha_1.$$

Это распределение является прерывной функцией от одного только из интегралов уравнений движения, а именно от интеграла энергии.

31. Вследствие неудобств микроканонического распределения, о которых говорилось в конце § 28, на практике предпочитают пользоваться другим распределением, которое Гиббс называет каноническим. Здесь точно также плотность является функцией только от энергии, но функцией непрерывной, что значительно облегчает вычисление. Плотность полагается пропорциональной,

$$e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}},$$

где Θ постоянная, о физическом значении которой будет речь дальше.

Мы не можем останавливаться подробно на свойствах канонического распределения, которые уже достаточно из-

учены и изложены подробно в книге Гиббса ¹⁾. Но мы не можем не задаться вопросом, почему среди множества возможных распределений мы останавливаемся именно на каноническом. Этот выбор можно мотивировать следующим образом. Мы увидим сейчас, что в большинстве имеющих практическое значение случаев статистическое среднее в каноническом множестве лишь незначительно отличается от среднего в некотором микроканоническом множестве, которое, как мы видели, в точности равно среднему во времени, поскольку речь идет о величинах, поддающихся наблюдению. Поэтому каноническое среднее наблюдаемых величин лишь мало отличается от их среднего во времени при некотором естественном движении системы.

Для доказательства вычислим прежде всего среднюю кинетическую энергию в каноническом множестве. Каноническое среднее мы будем обозначать двойной чертой.

$$(7) \quad \overline{T} = \frac{\int \dots \int T e^{-\frac{U+T}{\Theta}} dq dp}{\int \dots \int e^{-\frac{U+T}{\Theta}} dq dp} = \frac{n\Theta}{2}.$$

Здесь n —число степеней свободы системы. Интегрируется по всем возможным значениям q_i и p_i . В частности по p_i от $-\infty$ до $+\infty$. Нужно предположить, что нигде полная энергия не принимает значения $-\infty$, так как в противном случае плотность делалась бы бесконечной и формулы теряли бы смысл. Равенство (7) следует из того, что T есть однородная квадратная функция от импульсов p_i , могущая быть преобразованной в сумму n положительных квадратов ²⁾.

Затем, вычислим средний квадрат отклонения кинетической энергии от ее среднего значения, то есть величину

$$(8) \quad \overline{\left(T - \frac{n\Theta}{2}\right)^2} = \frac{\int \dots \int \left(T - \frac{n\Theta}{2}\right)^2 e^{-\frac{U+T}{\Theta}} dq dp}{\int \dots \int e^{-\frac{U+T}{\Theta}} dq dp}.$$

¹⁾ J. W. Gibbs, l. c.

²⁾ Ср. J. W. Gibbs, l. c. глава V.

Для этого среднего найдем ¹⁾

$$\overline{\left(T - \frac{n\Theta}{2}\right)^2} = \frac{n\Theta^2}{2}.$$

Разделив последнее равенство на возведенное в квадрат равенство (7), получим

$$\frac{\overline{(T - \bar{T})^2}}{(\bar{T})^2} = \frac{2}{n}.$$

Отсюда видно, что, если только число степеней свободы системы велико, средний квадрат отклонения кинетической энергии от ее среднего значения мал по сравнению с квадратом последнего среднего. Иными словами, в этом случае огромное большинство систем канонического множества обладают кинетической энергией, лишь мало отличной от среднего значения ее. Но случай большого числа степеней свободы особенно важен для нас, потому что в практических применениях он особенно часто встречается.

В § 27 мы показали, что среднее во времени значение кинетической энергии является, по крайней мере, при периодических явлениях, функцией только от полной энергии системы. Поэтому, если в каноническом множестве относительные колебания кинетической энергии невелики, то невелики и колебания полной энергии. Можно заключить, что в каноническом множестве при большом числе степеней свободы огромное большинство систем обладает энергией, лишь мало отличной от некоторого среднего значения ее. Сопоставим теперь с нашим каноническим множеством такое микроканоническое, в котором все системы обладают энергией, равной средней энергии первого. Можем заключить, что статистические средние какой-либо функции в обоих множествах будут лишь мало отличаться друг от друга.

На основании сказанного можно на место среднего во времени подставлять не микроканоническое среднее, а лишь мало отличное от него каноническое среднее, вычисление

¹⁾ J. W. Gibbs, l. c. глава VII.

которого по большей части не представляет существенных затруднений.

Настоящие рассуждения носят лишь качественный характер. Более строгое доказательство законности пользования каноническим множеством потребовало бы ряда оговорок.

32. Для уяснения физического значения параметра Θ , входящего в выражение канонически распределенной плотности, рассмотрим пример идеального одноатомного газа. Пусть в единице объема содержатся N атомов одинаковой массы m . Обозначим декартовы координаты центров тяжести атомов через x_i, y_i, z_i , скорости — через $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$. Потенциальная энергия системы равна нулю, а кинетическая

$$T = \varepsilon = \frac{m}{2} \sum (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2).$$

Каноническая плотность точек, изображающих состояния множества газовых моделей, не зависит от x_i, y_i, z_i , и потому распределение атомов в занимаемом ими геометрическом пространстве равномерное. Формула для вычисления канонического среднего какой-нибудь функции f гласит

$$(9) \quad \bar{f} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f e^{-\frac{m}{2\Theta} \sum (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2\Theta} \sum (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N}.$$

Интегрирование по $3N$ импульсам мы заменили интегрированием по скоростям, на что мы имеем право, так как первые отличаются от последних лишь постоянными множителями m , которые сокращаются в числителе и знаменателе. Интегрирование по координатам мы представляем себе уже выполненным.

Применим формулу (9) к решению следующей задачи:

каково каноническое среднее числа атомов, скорости которых лежат в пределах между

$$\dot{x} - \frac{\Delta x}{2} \text{ и } \dot{x} + \frac{\Delta x}{2},$$

$$\dot{y} - \frac{\Delta y}{2} \text{ и } \dot{y} + \frac{\Delta y}{2},$$

$$\dot{z} - \frac{\Delta z}{2} \text{ и } \dot{z} + \frac{\Delta z}{2}?$$

Чтобы решить эту задачу, мы должны представить искомое число, которое мы обозначим через ΔN , как функцию от x_j, y_j, z_j . Это возможно, ибо, если известны скорости всех атомов, можно подсчитать, для какого числа из них они падают в заданный интервал. Искомая функция может принимать, очевидно, лишь целые значения от нуля до N . Нетрудно представить ее при помощи прерывных множителей Дирихле. Действительно, известно, что при положительном a

$$(10) \quad \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin as}{s} e^{i\beta s} ds = 1 \text{ при } -a < \beta < a \\ = 0 \text{ при } \beta < -a \text{ или } \beta > a.$$

Здесь $i = \sqrt{-1}$. На основании этих формул искомое число атомов может быть представлено в виде

$$(11) \quad \Delta N = \frac{1}{\pi^3} \sum_{j=1}^N \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\left(\frac{r\Delta x}{2}\right)}{r} \frac{\sin\left(\frac{s\Delta y}{2}\right)}{s} \frac{\sin\left(\frac{t\Delta z}{2}\right)}{t} e^Y dr ds dt,$$

где $Y = i[r(x - x_j) + s(y - y_j) + t(z - z_j)]$.

Каждый член этой суммы равен согласно (10) единице, когда скорости $\dot{x}_j, \dot{y}_j, \dot{z}_j$ лежат в заданном интервале и нулю в противном случае. Для решения поставленного вопроса нужно подставить выражение (11) на место f в (9) и выполнить все указанные квадратуры.

Вычисление не представляет аналитических трудностей. Заметим, что выражение ΔN содержит N членов, каждый

из которых зависит от скоростей лишь одного из атомов. Возьмем j -тый член и подставим его на место f в (9). Мы видим, что интегрирование по скоростям всех атомов кроме j -того можно выполнить в числителе и знаменателе и полученные множители сократить. Далее, мы видим, что результаты подстановки различных членов (11) в (9) будут различаться лишь значками у переменных, по которым интегрируется, и потому равны между собой. Поэтому в конечном результате можно заменить знак суммы множителем N . Получим

$$(12) \quad \overline{\Delta N} = \frac{N \int \int \int \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\left(\frac{r\dot{x}}{2}\right)}{r} \frac{\sin\left(\frac{s\dot{y}}{2}\right)}{s} \frac{\sin\left(\frac{t\dot{z}}{2}\right)}{t} e^{Z} dr ds dt d\dot{x}_j d\dot{y}_j d\dot{z}_j}{\pi^3 \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2\Theta}(\dot{x}_j^2 + \dot{y}_j^2 + \dot{z}_j^2)} d\dot{x}_j d\dot{y}_j d\dot{z}_j}$$

где $Z = i[r(\dot{x} - \dot{x}_j) + s(\dot{y} - \dot{y}_j) + t(\dot{z} - \dot{z}_j)] + \frac{m}{2\Theta}(\dot{x}_j^2 + \dot{y}_j^2 + \dot{z}_j^2)$.

Преобразуем показатель Z в числителе. Напишем

$$(13) \quad i r(\dot{x} - \dot{x}_j) + \frac{m}{2\Theta} \dot{x}_j^2 = -\frac{m\dot{x}^2}{2\Theta} - \left(\sqrt{\frac{\Theta}{2m}} r - \sqrt{\frac{m}{2\Theta}} i\dot{x} \right)^2 - \left(\sqrt{\frac{m}{2\Theta}} \dot{x}_j + \sqrt{\frac{\Theta}{2m}} i r \right)^2$$

и аналогично для членов, содержащих \dot{y} и \dot{y}_j , \dot{z} и \dot{z}_j . Примем во внимание известные формулы

$$(14) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-as^2} ds = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

а также

$$(15) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(s-\beta)^2} ds = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

получаемую из (14) заменой s через $s - \beta$. Мы видим, что в (9) квадратуры по \dot{x}_j , \dot{y}_j , \dot{z}_j в числителе и знаменателе

выполняются и получаемые множители сокращаются. Если введем обозначение

$$(16) \quad M(\dot{x}, \Delta \dot{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\left(\frac{r\Delta \dot{x}}{2}\right)}{r} e^{-\left(\sqrt{\frac{\theta}{2m}} r - \sqrt{\frac{m}{2\theta}} i \dot{x}\right)^2} dr.$$

то (12) обращается в

$$\frac{\Theta}{\Delta N} = \frac{N}{\pi^3} e^{-\frac{m}{2\Theta}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)} M(\dot{x}, \Delta \dot{x}) M(\dot{y}, \Delta \dot{y}) M(\dot{z}, \Delta \dot{z}).$$

Наконец, для выполнения квадратуры в выражении (16) и обоих аналогичных полагаем $\Delta \dot{x}$, $\Delta \dot{y}$, $\Delta \dot{z}$ малыми (в чем до сих пор не было надобности). Тогда имеем

$$\frac{\sin\left(\frac{r\Delta \dot{x}}{2}\right)}{r} = \frac{\Delta \dot{x}}{2}.$$

В виду (15) получаем

$$M(\dot{x}, \Delta \dot{x}) = \Delta \dot{x} \left(\frac{m\pi}{2\Theta}\right)^{1/2},$$

так что в конце концов

$$\overline{\Delta N} = N \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)} \Delta \dot{x} \Delta \dot{y} \Delta \dot{z}.$$

Сравнивая это выражение с формулой Максвелла в кинетической теории газов, видим, что нужно положить

$$(17) \quad \Theta = k\theta.$$

Из настоящих рассуждений следует в сущности только, что для идеального газа модуль канонического распределения связан с температурой соотношением (17). Но мы допустим это соотношение, как это всегда делается, и для других молекулярных систем. Опыт показывает, что это допущение ведет к правильным результатам, когда температура не очень низка или когда периоды молекулярных колебаний не очень малы.

Г Л А В А VI.

Применение статистики к вычислению термодинамических потенциалов.

33. Гиббс дал статистическую формулу, позволяющую вычислять свободную энергию системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия ¹⁾. Но изложение Гиббса при всей своей глубине содержит пробелы, которые делают его метод часто трудно применимым на практике. Поэтому не лишне сделать к его соображениям некоторые дополнения, а именно в двух направлениях.

1. Гиббс, точно так же, как и мы делали это до сих пор, характеризует состояние материальной системы при помощи двух родов параметров. Во-первых,—внутренних молекулярных обобщенных координат q_i и соответствующих им импульсов p_i , число которых очень велико и которые не поддаются наблюдению. Во вторых,—внешних параметров a_i и соответствующих им сил A_i , которые составляют объект наблюдения. Введение этих внешних параметров представляет на практике некоторые затруднения, что видно из следующего примера.

Положим, что перед нами—твердое тело, состоящее из N атомов. Очевидно, что за внутренние параметры можно принять прямоугольные координаты атомов и соответствующие им импульсы. Но что же в таком случае представляют внешние параметры? Если мы знаем положение всех атомов в пространстве, то известна уже видимая деформация тела. Если атомы заряжены электричеством, то известен и наблюдаемый электрический момент тела. Никаких новых параметров a_i , характеризующих видимое состояние тела, вводить уже нельзя. Этот пункт требует, очевидно, пояснения.

2. Гиббс учит вычислять лишь один определенный термодинамический потенциал. Но мы знаем, что существуют различные потенциалы и что в зависимости от поставлен-

¹⁾ Gibbs, l. c. глава IV.

ной задачи бывает выгодно пользоваться то тем, то другим из них. Является, таким образом, вопрос, как находить любой из потенциалов и какова с точки зрения кинетической теории связь между всеми ими.

34. Видоизмененный и дополненный метод вычисления термодинамических потенциалов может быть вкратце изложен следующим образом.

Пусть по-прежнему дана система, обладающая n степенями свободы, где обычно n —большое число. Молекулярное состояние системы характеризуется n координатами и столькими же скоростями, либо импульсами, причем за координаты могут быть приняты как прямоугольные декартовы координаты атомов, так и любые n независимые функции этих координат. Обозначим их по-прежнему через q_1, \dots, q_n . Но до сих пор мы предполагали, что в выражении гамильтоновой функции (энергии) системы могут содержаться внешние параметры a_i . Теперь мы несколько изменим нашу точку зрения. На примере прошлого параграфа было видно, что нельзя рассматривать величины a_i , как независимые от координат q_i . Действительно, уже в параграфе 5 была речь о том, что одна группа термодинамических параметров, характеризующих наблюдаемое состояние системы, определяется конфигурацией системы. Параметры этой группы мы и будем обозначать через a_i и будем рассматривать их, как заданные функции от молекулярных координат q_i .

Пусть полная энергия системы дана, как функция от молекулярных координат и скоростей, то-есть в виде

$$(1) \quad \varepsilon = \varepsilon_q(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n).$$

Пусть кроме того даны k функций от молекулярных координат

$$(2) \quad a_j = a_j(q_1, \dots, q_n) \quad j = 1, 2, \dots, k,$$

значения которых поддаются наблюдению. Решая последние уравнения относительно q_1, \dots, q_k , находим:

$$(3) \quad q_i = q_i(a_1, \dots, a_k, q_{k+1}, \dots, q_n).$$

Дифференцируя по времени, имеем

$$(4) \quad \dot{q}_i = \sum_{j=1}^k \frac{\partial q_i}{\partial a_j} \dot{a}_j + \sum_{j=k+1}^n \frac{\partial q_i}{\partial q_j} \dot{q}_j, \quad i = 1, 2, \dots, k.$$

Подставляя (3) и (4) в (1), находим выражение энергии в функции от новых координат и скоростей

$$(5) \quad \varepsilon = \varepsilon'_q(a_1, \dots, a_k, q_{k+1}, \dots, q_n, \dot{a}_1, \dots, \dot{a}_k, \dot{q}_{k+1}, \dots, \dot{q}_n).$$

Наконец, дифференцируя (5) по скоростям, получаем соответственные импульсы

$$b_j = \frac{\partial \varepsilon'_q}{\partial \dot{a}_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k,$$

$$p_j = \frac{\partial \varepsilon'_q}{\partial \dot{q}_j}, \quad j = k+1, k+2, \dots, n.$$

Решая последние n уравнений относительно скоростей \dot{a}_j и \dot{q}_j и подставляя в (5), находим энергию как функцию от координат и импульсов

$$(6) \quad \varepsilon = \varepsilon(a_1, \dots, a_k, q_{k+1}, \dots, q_n, b_1, \dots, b_k, p_{k+1}, \dots, p_n).$$

Если обозначить через $\varepsilon'(q, p)$ энергию, как функцию от n координат q_i и n импульсов p_i , то формула для канонического среднего гласит, согласно принятому значению модуля:

$$(7) \quad \bar{f} = \frac{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon'(q, p)}{k\theta}} dq dp}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon'(q, p)}{k\theta}} dq dp}.$$

Но, пользуясь преобразованием энергии к виду (6) и принимая во внимание, что

$$\frac{\partial(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n)}{\partial(a_1, \dots, a_k, q_{k+1}, \dots, q_n, b_1, \dots, b_k, p_{k+1}, \dots, p_n)} = 1,$$

можно также написать

$$(8) \quad \bar{f} = \frac{\int \dots \int^{(2n)} f e^{-\frac{\epsilon(a, q, b, p)}{k\theta}} da dq db dp}{\int \dots \int^{(2n)} e^{-\frac{\epsilon(a, q, b, p)}{k\theta}} da dq db dp},$$

где f под знаком интеграла тоже является функцией от новых переменных.

35. Положим, что значения функций a_i нам заданы и мы желаем найти потенциал, зависящий от этих значений. Этот потенциал мы назовем свободной энергией. В этом случае уравнения (2) означают k связей, наложенных на нашу механическую систему; имеем

$$a_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k.$$

Число степеней свободы сокращается с n до $n-k$. Импульсы b_i отпадают. Статистическая формула (8) обращается в

$$(9) \quad \bar{f} = \frac{\int \dots \int^{2(n-k)} f(a, q, p) e^{-\frac{\epsilon(a, q, p)}{k\theta}} dq dp}{\int \dots \int^{2(n-k)} e^{-\frac{\epsilon(a, q, p)}{k\theta}} dq dp},$$

где q и p снабжены значками от $k+1$ до n . Кратность интегралов сократилась с $2n$ -ой до $2(n-k)$ -ой. Это сокращение, впрочем, не всегда будет иметь практическое значение благодаря тому, что число n обычно чрезвычайно велико по сравнению с k .

Нетрудно убедиться, что следующая функция играет роль свободной энергии:

$$(10) \quad \psi = -k\theta \lg \int \dots \int^{2(n-k)} e^{-\frac{\epsilon(a, q, p)}{k\theta}} dq dp.$$

Действительно, варьируя переменные ϑ и a_i , от которых зависит эта функция, находим:

$$\delta\phi = \left[-k\lg \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\vartheta}} dqdp - \frac{\int \dots \int \frac{\varepsilon}{\vartheta} e^{-\frac{\varepsilon}{k\vartheta}} dqdp}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\vartheta}} dqdp} \right] \delta\vartheta + \sum_{i=1}^k \left[\delta a_i \frac{\int \dots \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i} e^{-\frac{\varepsilon}{k\vartheta}} dqdp}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\vartheta}} dqdp} \right].$$

или

$$(12) \quad \delta\phi = \frac{1}{\vartheta} [\phi - \bar{\varepsilon}] \delta\vartheta + \sum_{i=1}^k \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i}} \delta a_i.$$

Но по определению свободной энергии

$$(13) \quad \delta\phi = -\eta \delta\vartheta + \sum_{i=1}^k A_i \delta a_i,$$

где A_i внешняя сила, действующая в направлении a_i . Так как

$$\phi = \bar{\varepsilon} - \vartheta\eta,$$

а с другой стороны внешняя сила должна уравновешивать среднюю внутреннюю силу системы, что выражается равенствами

$$A_i = \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i}},$$

то мы видим, что смысл выражения (12) тот же, что и (13), так что введенная нами функция ϕ , действительно, обладает свойствами свободной энергии.

36. Как пример, хорошо иллюстрирующий наш метод, рассмотрим модель твердого диэлектрика. Пусть единица объема тела содержит N материальных частиц массы m , несущих каждая электрический заряд e . Пусть частицы привязаны к некоторым положениям равновесия квази-

упругой силой, которую для простоты мы полагаем изотропной и одинаковой для всех частиц. Мы предполагаем, что взаимодействием зарядов можно пренебречь и что смещение их из положения равновесия обусловлено только тепловым движением и действием внешнего электрического поля. Энергия системы, представляемой единицей объема диэлектрика, имеет вид

$$(14) \quad \varepsilon = \frac{a}{2} \sum (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + \frac{m}{2} \sum (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2),$$

где x_i, y_i, z_i измеряют отклонение i -ой частицы от ее положения равновесия.

Требуется вычислить термодинамический потенциал, принимая за независимые переменные температуру и компоненты электрической поляризации P_x, P_y, P_z . Последние величины представляют три внешних параметра a_i , от которых должен зависеть искомый потенциал.

Очевидно, что поляризация является функцией от молекулярных координат, так как

$$(15) \quad P_x = e \sum x_i, P_y = e \sum y_i, P_z = e \sum z_i.$$

Согласно нашему методу, мы должны ввести новые независимые молекулярные координаты, тремя из которых должны быть величины, пропорциональные суммам, стоящим в (15). Остальные координаты мы можем выбирать по нашему усмотрению.

Преобразуем координаты x_1, x_2, \dots, x_N к новым переменным x'_1, x'_2, \dots, x'_N . Для этого положим для сокращения

$$(16) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \\ \beta = \frac{1 + \sqrt{N}}{(1 - N)\sqrt{N}} \end{cases}$$

и воспользуемся ортогональным линейным преобразованием, коэффициенты которого даны в следующей таблице ¹⁾

1) Чтобы не загромождать изложение чисто математическими вычислениями, мы не останавливаемся на способах определения коэффициентов нашего преобразования. Эти способы излагаются в курсах алгебры.

(17)

	x'_1	x'_2	x'_3	. . .	x'_N
x_1	α	α	α	. . .	α
x_2	α	$1+\beta$	β	. . .	β
x_3	$\bar{\alpha}$	β	$1+\beta$. . .	β
.
.
x_N	α	β	β	. . .	$1+\beta$

Этой же постановкой введем y'_1, y'_2, \dots, y'_N на место y_1, y_2, \dots, y_N и z'_1, z'_2, \dots, z'_N на место z_1, z_2, \dots, z_N . По свойству ортогональности нашего преобразования имеем

$$\sum x_i'^2 = \sum x_i^2,$$

$$\sum y_i'^2 = \sum y_i^2,$$

$$\sum z_i'^2 = \sum z_i^2.$$

Читая первую колонку нашей схемы и принимая во внимание (15) и (16), находим

$$x_1' = \alpha \sum x_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum x_i = \frac{P_x}{e\sqrt{N}},$$

$$y_1' = \alpha \sum y_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum y_i = \frac{P_y}{e\sqrt{N}},$$

$$z_1' = \alpha \sum z_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum z_i = \frac{P_z}{e\sqrt{N}}.$$

Скорости частиц преобразуются по той же схеме (17). Обозначив новые импульсы через

$$\xi_i' = m\dot{x}_i', \quad \eta_i' = m\dot{y}_i', \quad \zeta_i' = m\dot{z}_i',$$

находим преобразованное выражение энергии:

$$(18) \quad \varepsilon = \frac{a}{2e^2N} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{a}{2} \sum_{i=2}^N (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\xi_i'^2 + \eta_i'^2 + \zeta_i'^2).$$

37. В качестве второго примера рассмотрим идеальный одноатомный газ, N атомов которого заключены в объеме v . Пусть масса каждого атома есть m , а прямоугольные координаты x_i, y_i, z_i . Импульсы имеют значения

$$\xi_i = mx_i \text{ и т. д.}$$

Кинетическая энергия—

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2).$$

Что же касается потенциальной энергии, то мы обозначим ее через φ . Эта функция равна нулю, когда все атомы находятся внутри заданного объема v . Мы положим, что нужно затратить бесконечно большую работу, чтобы вывести хотя бы один атом за пределы этого объема. Иными словами, $\varphi = +\infty$, если не все атомы находятся внутри v . Полная энергия газа—

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \sum (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + \varphi.$$

Для свободной энергии получаем выражение

$$(21) \quad \psi = -k\theta \lg \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} (6N) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dx_1 \dots dz_N d\xi_1 \dots d\zeta_N.$$

Положим, что газ заключен в кубическом пространстве, ограниченном плоскостями, координаты которых равны 0 и $v^{1/3}$. Хотя в (21) мы и распространяем интегрирование на все возможные значения координат от $-\infty$ до $+\infty$, величина свободной энергии обуславливается лишь той частью интеграла (21), для которой координаты лежат в пределах между 0 и $v^{1/3}$. Вне этих пределов согласно сделанному допущению относительно φ подынтегральная функция равна нулю. Вычисляя свободную энергию, получим

$$\psi = -k\theta \lg \left\{ \int_0^{v^{1/3}} \dots \int_0^{v^{1/3}} (3N) \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\sum (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2)}{k\theta}} d\xi_1 \dots d\zeta_N \right\} = -k\theta [\lg v^N - \lg (2\pi mk\theta)^{\frac{3N}{2}}].$$

Если мы имеем дело с одной грамм-молекулой газа, то число N —постоянная Авогадро, а

$$kN = R$$

—газовая постоянная, так что получается

$$(22) \quad \phi = -R\theta \lg v - \frac{3R\theta}{2} [\lg(2\pi mk) + \lg \theta].$$

Это значение свободной энергии вполне характеризует все свойства идеального одноатомного газа, и приведенный вывод едва ли не самый краткий из всех возможных. Уравнение состояния и значение удельной теплоты при постоянном объеме выражаются формулами

$$p = -\frac{\partial \phi}{\partial v}, \quad c_v = -\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2},$$

так что из (22) следует

$$p = \frac{R\theta}{v}, \quad c_v = \frac{3R}{2},$$

как и должно быть.

38. Перейдем теперь к заполнению второго пробела, содержащегося в статистико-термодинамических соображениях Гиббса, и покажем, как можно находить не только свободную энергию, но и другие потенциалы, соответствующие иному выбору независимых термодинамических параметров.

В предыдущих параграфах мы подразумевали под ϵ внутреннюю молекулярную энергию системы, зависевшую от взаимодействий частей системы между собой. Внешнее воздействие на систему выражалось тем, что мы задавали значения некоторых функций от координат (2). Благодаря этим связям число степеней свободы сокращалось с n до $n-k$.

Но внешнее воздействие на систему может быть и иного рода. Могут быть заданы не параметры a_i а силы A_i , действующие извне в направлении этих параметров. Внутренняя энергия системы, которую как и в § 16 мы обозначим через ϵ_i , не является теперь интегралом уравнений движе-

ния системы. Таковым является сумма ее с потенциальной энергией, соответствующей внешним силам A_i то-есть величина

$$(23) \quad \varepsilon = \varepsilon_1 - \sum_{i=1}^k A_i a_i,$$

которая и должна стоять в показателе канонической плотности. Здесь на место a_i должны быть подставлены их выражения (2), так что ε должно быть рассматриваемо, как функция от координат, импульсов и сил A_i . Каноническое среднее какой-нибудь функции f находится теперь по формуле

$$(24) \quad \bar{f} = \frac{\int \dots \int^{(2n)} f e^{-\frac{\varepsilon(q, p, A)}{k\theta}} dqdp}{\int \dots \int^{(2n)} e^{-\frac{\varepsilon(q, p, A)}{k\theta}} dqdp}.$$

Термодинамический потенциал, соответствующий переменным θ, A_i , имеет вид

$$(25) \quad \zeta = -k\theta \lg \int \dots \int^{(2n)} e^{-\frac{\varepsilon(q, p, A)}{k\theta}} dqdp.$$

Действительно, образуя вариацию, находим, т. к. по (23)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_i} = -a_i$$

$$\begin{aligned} \delta \zeta = & \left[-k \lg \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dqdp - \frac{\int \dots \int \frac{\varepsilon}{\theta} e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dqdp}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dqdp} \right] \delta \theta \\ & - \sum_{i=1}^k \left[\delta A_i \frac{\int \dots \int a_i e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dqdp}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dqdp} \right]. \end{aligned}$$

Множитель при $\delta\theta$ может быть написан, согласно (24) и (25).

$$\frac{\zeta - \varepsilon(q, p, A)}{\theta},$$

что по (23) равно

$$\frac{\zeta - \varepsilon_i + \sum A_i \bar{a}_i}{\theta}.$$

Но последнее выражение по определению потенциала равняется энтропии, взятой с отрицательным знаком. С другой стороны множитель при δA_i равняется \bar{a}_i , так что следует

$$\delta\zeta = -\tau\delta\theta - \sum_{i=1}^k \bar{a}_i \delta A_i,$$

что и следовало доказать.

Иногда по условиям задачи может быть желательно принять за одну часть независимых переменных параметры, за другую—силы. Такой случай представляется, например, при изучении влияния температуры на напряжения в упругой прямоугольной пластинке, закрепленной с двух сторон и свободной или же находящейся под действием заданных сил с двух других. Нетрудно показать, как вычисляется потенциал, соответствующий такому смешанному выбору переменных.

Пусть опять мы имеем k параметров a_1, a_2, \dots, a_k . Возьмем за независимые переменные

$$a_1, a_2, \dots, a_h, A_{h+1}, A_{h+2}, A_k.$$

Выражение энергии имеет вид

$$(26) \quad \varepsilon = \varepsilon_i - \sum_{i=h+1}^k A_i a_i.$$

При помощи уравнений

$$(27) \quad a_j = a_j(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad j = 1, 2, \dots, h$$

вводим в (26) переменные a_1, \dots, a_h на место q_1, \dots, q_h . Параметры же a_{h+1}, \dots, a_k рассматриваем, как функции от

$q_{h+1}, \dots, q_n, a_1, \dots, a_k$, воспользовавшись для этого $k-h$ последними из уравнений (2) и уравнениями (27). Так как значения первых h параметров заданы, число степеней свободы сокращается с n до $n-h$. Искомый потенциал имеет вид

$$(28) \quad \varphi = -k\theta \lg \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{k\theta}} dq dp.$$

где ϵ зависит от $q_{h+1}, \dots, q_n, p_{h+1}, \dots, p_n, a_1, \dots, a_h, A_{h+1}, \dots, A_k$, а интегрируется по $q_{h+1}, \dots, q_n, p_{h+1}, \dots, p_n$.

Подтверждение правильности формулы (28) находится тем же путем, как и ранее при рассмотрении потенциалов ϕ и ζ .

39. Возьмем опять пример диэлектрика, рассмотренный в § 36, и найдем потенциал, соответствующий независимым переменным: температуре и компонентам электрического поля E_x, E_y, E_z . Последние три величины представляют собой три заданные силы ¹⁾ A_1, A_2, A_3 , действующие в направлении параметров

$$\begin{aligned} a_1 &= e \sum x_i, \\ a_2 &= e \sum y_i, \\ a_3 &= e \sum z_i. \end{aligned}$$

Выражение энергии (23) принимает в этом случае вид

$$\epsilon = \frac{1}{2m} \sum (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + \frac{a}{2} \sum (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) - e \sum (x_i E_x + y_i E_y + z_i E_z),$$

где введены импульсы

$$\xi_i = m\dot{x}_i \text{ и т. д.}$$

Применяя формулу (25), находим искомый потенциал:

$$\zeta = -k\theta \lg \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} (6N) \int e^{-\frac{\epsilon}{k\theta}} dx_1 \dots dz_N d\xi_1 \dots d\xi_N.$$

¹⁾ Мы пользуемся обобщенным понятием силы, вытекающим из того, что $A_i da_i$ есть работа при изменении параметра a_i ; когда последний параметр не обладает размерностью длины, сила A_i не будет обладать размерностью силы в простейшем смысле этого слова.

Для выполнения квадратур вводим новые переменные

$$x_i' = x_i - \frac{eE_x}{a}, \quad \xi_i' = \xi_i,$$

$$y_i' = y_i - \frac{eE_y}{a}, \quad \eta_i' = \eta_i,$$

$$z_i' = z_i - \frac{eE_z}{a}, \quad \zeta_i' = \zeta_i,$$

в которых энергия имеет вид

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \sum_1^N (\xi_i'^2 + \eta_i'^2 + \zeta_i'^2) + \frac{a}{2} \sum_1^N (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) - \frac{Ne^2}{2a} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2).$$

Вычисление дает

$$\zeta = -\frac{Ne^2}{2a} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) + \frac{3Nk\theta}{2} \left[\lg \left(\frac{2\pi k\theta}{a} \right) + \lg (2\pi mk\theta) \right].$$

Отсюда компоненты поляризации:

$$P_x = -\frac{\partial \zeta}{\partial E_x} = \frac{Ne^2}{a} E_x,$$

$$P_y = -\frac{\partial \zeta}{\partial E_y} = \frac{Ne^2}{a} E_y,$$

$$P_z = -\frac{\partial \zeta}{\partial E_z} = \frac{Ne^2}{a} E_z,$$

что совпадает с формулами (20), полученными нами при помощи другого потенциала. Мы видим, что потенциал ζ в данном случае вычисляется легче, чем потенциал ψ , для вычисления которого нам пришлось прибегать к довольно сложному ортогональному преобразованию координат.

40. Вычислим также для идеального одноатомного газа термодинамический потенциал в узком смысле последнего термина.

Пусть N атомов газа заключены между плоскостями

$$x = 0, \quad x = 1$$

$$y = 0, \quad y = 1$$

$$z = 0, \quad z = v,$$

так что v есть в то же время и объем, занимаемый газом. Пусть пять первых плоскостей неподвижны, а последняя представляет собой поршень, на который давит груз P .

Полная энергия системы составляется из кинетической энергии атомов и потенциальной энергии груза, так что

$$(29) \quad \varepsilon = \frac{1}{2m} \sum (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + Pv,$$

причем мы рассматриваем P , как заданную постоянную внешнюю силу, а v —как некоторую функцию от координат атомов. Чтобы определить вид последней функции, прибегнем к следующему соображению. Так как газ находится в положении равновесия и так как мы пренебрегаем действием силы тяжести на атомы, то плотность газа во всех точках занимаемого им объема одинакова. Следовательно центр тяжести атомов находится на высоте $v/2$ над плоскостью $z = 0$, так что мы имеем

$$v = \frac{2}{N} \sum z_i.$$

Подставляем это значение v в (29) и вычисляем термодинамический потенциал по формуле (25)

$$(30) \quad \zeta = -k\theta \lg \int \dots \int e^{-\frac{\frac{1}{2m} \sum (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + \frac{2P}{N} \sum z_i}{k\theta}} dx_1 \dots dz_N d\xi_1 \dots d\zeta_N,$$

где интегрируется по x_i и y_i от 0 до 1, по z_i —по всем возможным положениям поршня, то есть от $z_i = 0$ до $z_i = +\infty$, по импульсам—от $-\infty$ до $+\infty$.

Так как

$$\int_0^{\infty} e^{-at} dt = \frac{1}{a},$$

то, выполняя квадратуры в (30), находим

$$\zeta = -k\theta \left[\lg \left(\frac{Nk\theta}{2P} \right)^N + \lg (2\pi mk\theta)^{3N/2} \right].$$

Вычисляя для проверки объем и удельную теплоту при постоянном давлении по формулам

$$v = \frac{\partial \zeta}{\partial P}, \quad c_p = -\vartheta \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \vartheta^2},$$

и, полагая опять

$$kN = R,$$

находим

$$v = \frac{R\vartheta}{P}, \quad c_p = \frac{5}{2} R.$$

Сравнивая этот результат с найденным в § 37 значением удельной теплоты при постоянном объеме, приходим к подтвержденному опытами над одноатомными газами соотношению

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Мы приложили статистический метод вычисления потенциалов к простейшим из возможных примеров—твердому диэлектрику и идеальному одноатомному газу. Сделано это в целях показать, что метод приводит к правильным результатам. Конечно, не в таких приложениях заключаются значение и ценность метода, а в том, что он дает возможность и в более сложных термодинамических проблемах, исходя из определенного представления о молекулярном строении системы, вычислять значение потенциалов. Он позволяет вкладывать определенное физическое содержание в пустую схему, которую дает классическая термодинамика. Правильность найденного значения потенциала поддается опытной проверке, а потому легко убедиться, соответствует ли действительности то определенное представление о молекулярной структуре системы, которое положено в основу вычислений.

41. Несколько более сложная задача—найти термодинамический потенциал двухатомного парамагнитного газа, находящегося в магнитном поле, принимая за независимые переменные температуру, давление и напряжение поля.

Статистическая теория магнитных свойств такого газа

дана, как известно Ланжевром ¹⁾. Излагая эту теорию по нашему методу, мы узнаем сразу все свойства такого газа, в том числе его удельную теплоту в зависимости от температуры и магнитного поля. Зависимость эта слаба, но все же имеет принципиальный интерес. Что же касается влияния температуры на коэффициент намагничивания газа, то здесь, разумеется, ничего нового по сравнению с результатами Ланжевена мы ожидать не можем.

Возьмем опять, как и в предыдущем параграфе, объем газа, заключенный под поршнем, на который давит груз Р. Пусть по оси х-ов направлено магнитное поле, напряжение которого обозначим через Н. Пусть молекула состоит из двух неизменно связанных друг с другом атомов массы $m/2$, так что m есть масса молекулы. Координаты центра тяжести i -ой молекулы пусть будут x_i, y_i, z_i , и положим опять

$$\xi_i = mx_i \text{ и т. д.}$$

Атомы мы представляем себе в виде материальных точек, при чем оба атома молекулы находятся на постоянном расстоянии за друг от друга.

Чтобы учесть вращение молекул вокруг центра тяжести, введем систему сферических координат, ось которых совпадает с направлением магнитного поля. Так как момент инерции молекулы вокруг ее оси симметрии равен нулю, кинетическая энергия вращения i -ой молекулы около центра тяжести выразится через

$$T'_i = \frac{ma^2}{2} (\sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2 + \dot{\theta}_i^2).$$

или, если вместо скоростей $\dot{\phi}_i$ и $\dot{\theta}_i$ ввести импульсы

$$\phi_i = \frac{\partial T'_i}{\partial \dot{\phi}_i} = ma^2 \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i,$$

$$\chi_i = \frac{\partial T'_i}{\partial \dot{\theta}_i} = ma^2 \dot{\theta}_i,$$

¹⁾ P. Langevin. Sur la théorie du magnétisme, C. R. 139, pp. 139, 1204, 1904. Journal de Physique 4, p. 678, 1905. Rapports du Congrès Solvay, p. 393, 1912.

то

$$T_i' = \frac{I}{ma^2} \left(\frac{\phi_i^2}{\sin^2 \vartheta_i} + \chi_i^2 \right).$$

Затем, если мы предположим, что каждая молекула обладает магнитным моментом μ , направление которого совпадает с осью молекулы, то в поле H она испытывает момент вращения

$$-H\mu \sin \vartheta_i$$

около оси, перпендикулярной к полю H и к ее оси симметрии. Этому моменту соответствует потенциальная энергия

$$-H\mu \cos \vartheta_i$$

Наконец, потенциальная энергия груза может быть выражена, как и в предыдущем параграфе, через

$$\frac{2P}{N} \sum_{i=1}^N z_i,$$

где N число молекул, содержащихся в нашем объеме.

Если мы положим

$$(31) \quad \varepsilon_i = \frac{I}{2m} (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + \frac{I}{ma^2} \left(\frac{\phi_i^2}{\sin^2 \vartheta_i} + \chi_i^2 \right) - H\mu \cos \vartheta_i + \frac{2Pz_i}{N},$$

то полная энергия нашей системы выразится через

$$(32) \quad \varepsilon = \sum_1^N \varepsilon_i.$$

Для получения термодинамического потенциала нам остается подставить это выражение в формулу (25), что дает

$$(33) \quad \zeta = -k\theta \lg \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_N.$$

В виду того, что энергия по (32) состоит из N слагаемых одинаковой формы, каждое из которых зависит от координат и импульсов лишь одной молекулы, $10N$ -крат-

ный интеграл в (33) равен произведению N 10-кратных интегралов, имеющих одинаковое значение, так что

$$(34) \quad \zeta = -N k \theta \lg \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_i}{k\theta}} dx_i dy_i dz_i d\xi_i d\eta_i d\zeta_i d\theta_i d\varphi_i d\gamma_i d\psi_i.$$

где интегрируется по x_i и y_i от 0 до 1, по z_i от 0 до $+\infty$, по θ_i от 0 до π по φ_i от 0 до 2π , по всем пяти импульсам от $-\infty$ до $+\infty$. Несколько громоздкий 10-кратный интеграл вычисляется элементарно. Принимая во внимание (31), выполняем первую квадратуру по ψ_i . Она дает:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\psi_i^2}{ma^2 k \theta \sin^2 \theta_i}} d\psi_i = a \sqrt{\pi m k \theta} \sin \theta_i.$$

Вторую следует квадратуру по θ_i

$$a \sqrt{\pi m k \theta} \int_0^\pi \sin \theta_i e^{-\frac{H\mu \cos \theta_i}{k\theta}} d\theta_i = \frac{a(\pi m)^{1/2} (k\theta)^{1/2}}{H\mu} \left(e^{-\frac{H\mu}{k\theta}} - e^{-\frac{H\mu}{k\theta}} \right).$$

Остальные квадратуры—уже встречавшегося ранее элементарного типа и не требуют пояснений. Если положить, для сокращения

$$(2m)^{1/2} (\pi k)^{1/2} a^2 = A,$$

то для 10-кратного интеграла получится значение

$$\frac{A \theta^{1/2}}{P} \cdot \frac{k\theta}{H\mu} \left(e^{-\frac{H\mu}{k\theta}} - e^{-\frac{H\mu}{k\theta}} \right),$$

так что (34) обращается в

$$(35) \quad \zeta = -N k \theta \left[\lg A + 7/2 \lg \theta - \lg P + \lg \left(\frac{2k\theta}{H\mu} \sinh \frac{H\mu}{k\theta} \right) \right].$$

Это выражение дает ответ на все вопросы, которые могут представиться относительно свойств двухатомного

парамагнитного газа. Прежде всего мы можем спросить, каково уравнение состояния нашего газа. Из

$$v = \frac{\partial \zeta}{\partial P}$$

следует

$$v = \frac{Nk\vartheta}{P},$$

то есть просто уравнение состояния идеального газа. Напряжение магнитного поля сюда не входит. Это можно было сказать и а priori. Действительно, давление газа на поршень есть следствие поступательного движения молекул, тогда как поле действует на них только, вращая их около центра тяжести. Следовательно при заданном объеме давление, а при заданном давлении объем не могут зависеть от напряжения магнитного поля.

Переходим к магнитным свойствам газа. По свойству потенциала магнитный момент всего объема газа равен

$$M = - \frac{\partial \zeta}{\partial H},$$

так что из (35) следует:

$$M = Nk\vartheta \frac{\partial}{\partial H} \left(\lg \sin h \frac{H\mu}{k\vartheta} - \lg H \right) = N\mu \left(\operatorname{ctgh} \frac{H\mu}{k\vartheta} - \frac{k\vartheta}{H\mu} \right).$$

Здесь $N\mu$, очевидно, момент, который получился бы, если бы все молекулярные моменты были направлены параллельно полю. Но установлению этого момента препятствует тепловое движение, при чем влияние температуры выражается функцией, стоящей в скобках. При малых ϑ , то есть при слабом тепловом движении, функция эта стремится к единице. Но последнее обстоятельство не имеет практического значения, так как при имеющихся в нашем распоряжении полях, наоборот, величина $\frac{H\mu}{k\vartheta}$ остается малой. Поэтому можно разложить гиперболический котангенс по возрастающим степеням этой величины. Имеем

$$\operatorname{ctgh} \frac{H\mu}{k\vartheta} = \frac{k\vartheta}{H\mu} + \frac{H\mu}{3k\vartheta} + \dots$$

Ограничиваясь написанными двумя членами, получаем

$$(36) \quad M = \frac{N\mu^2}{3k\vartheta} H,$$

то есть пропорциональность момента полю H , как это и наблюдается в действительности. Что касается зависимости момента от температуры, то формула (36) выражает закон Кюри, по которому момент обратно пропорционален температуре. Насколько хорошо он подтверждается на опыте, видно из наблюдений Кюри¹⁾, который нашел, что закон намагничивания кислорода при температурах, лежащих между 238° и 723° абс. очень хорошо передается формулой

$$(37) \quad M = \frac{0.033700}{\vartheta} H.$$

На диаграмме, приводимой Кюри, видно, что точки, представляющие результаты его наблюдений при постоянном H и переменном ϑ , ложатся очень близко к гиперболе, абсциссы которой равны абсолютной температуре, а ординаты — выражению (37).

Так как намагничивание измеряется моментом, отнесенным к единице объема, то при сравнении формулы (36) с опытными данными нужно под N подразумевать число молекул, содержащихся в единице объема.

42. Из выражения потенциала (35) следует значение удельной теплоты двухатомного парамагнитного газа при постоянном давлении

$$c_p = -v \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vartheta^2} = Nk \left[9/2 - \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{H\mu}{k\vartheta}} \right].$$

Разлагая опять по возрастающим степеням $\frac{H\mu}{k\vartheta}$ и принимая во внимание, что

$$\frac{1}{\sinh^2 \frac{H\mu}{k\vartheta}} = \left(\frac{k\vartheta}{H\mu} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 + \dots \right],$$

¹⁾ P. Curie, Oeuvres. Также Journal de Physique (3), 4, p. 207, 1895.

получим приближенно

$$(38) \quad c_p = Nk \left[\frac{7}{2} + \frac{1}{3} \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 \right].$$

При $H = 0$ имеем

$$c_p = \frac{7Nk}{2},$$

как это и должно быть по представлениям кинетической теории для идеального газа, молекула которого обладает пятью степенями свободы.

Согласно (38) влияние магнитного поля на удельную теплоту пропорционально квадрату малой величины $\frac{H\mu}{k\vartheta}$ и следовательно незначительно.

Соотношение (38) между удельной теплотой и полем является необходимым следствием закона Кюри. Если вместо механизма, предложенного Ланжевенем, мы возьмем какой-нибудь другой, тоже способный объяснить закон Кюри, то мы придем также и к зависимости (38). Действительно, по свойству потенциала

$$\frac{\partial c_p}{\partial H} = \vartheta \frac{\partial^2 M}{\partial \vartheta^2}.$$

Если подставить сюда M из формулы (36), выражающей закон Кюри, то получится

$$\frac{\partial c_p}{\partial H} = \frac{2N\mu^2}{3k\vartheta^2} H,$$

или, интегрируя,

$$c_p = \text{Const} + \frac{Nk}{3} \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2,$$

что совпадает с (38).

Преимущество кинетического метода перед формальным термодинамическим заключается в том, что благодаря наглядности его можно, по крайней мере качественно, предугадать возможные явления, не прибегая к вычислению. Так, наличие влияния магнитного поля на удельную теплоту газа очевидна. Действительно, поле стремится по-

ставить все элементарные моменты параллельно себе; тепловое же движение, внося беспорядок в их направления, должно совершать работу на преодоление силы поля. На эту работу и повышается значение удельной теплоты благодаря присутствию поля. Но эта работа ничтожно мала. В случае кислорода нетрудно подсчитать, что при сильнейших достижимых полях и комнатной температуре удельная теплота повышается благодаря присутствию поля лишь на одну стомиллионную часть своего значения. Такое ничтожно слабое явление, очевидно, не имеет практического интереса.

43. До сих пор мы предполагали, что направление магнитного момента двухатомной молекулы совпадает с ее осью симметрии. Как изменится результат, если момент составляет с осью некоторый угол α ?

Обозначим через β_i угол, составляемый моментом i -ой молекулы с направлением поля. Магнитная потенциальная энергия этой молекулы будет

$$- H\mu \cos \beta_i.$$

Проведем плоскости через ось молекулы и направление поля, с одной стороны, и через ось и направление момента, с другой. Обозначим через γ_i угол, заключенный между этими плоскостями. Тогда по формуле сферической тригонометрии

$$\cos \beta_i = \cos \vartheta_i \cos \alpha + \sin \vartheta_i \sin \alpha \cos \gamma_i.$$

Угол γ_i может принимать все значения от 0 до 2π . Интеграция по γ_i между этими пределами превратит i -кратный интеграл (34) в 11 -кратный. По соответствующему импульсу интегрировать не нужно, так как $\dot{\gamma}_i$ не входит в выражение энергии и потому соответствующий импульс равен нулю. Выражение энергии отличается от (31) только тем, что вместо

$$- H\mu \cos \vartheta_i$$

стоит

$$- H\mu (\cos \vartheta_i \cos \alpha + \sin \vartheta_i \sin \alpha \cos \gamma_i).$$

Выполняем первые две квадратуры в том же порядке,

что и ранее. Первая квадратура по φ_1 та же, что и раньше. Но далее нужно нам найти значение следующего интеграла:

$$(39) \quad J = \int_0^\pi \sin \vartheta_1 e^{\frac{H\mu}{k\vartheta} (\cos \vartheta_1 \cos \alpha + \sin \vartheta_1 \sin \alpha \cos \gamma_1)} d\vartheta_1.$$

Так как в условиях опыта $\frac{H\mu}{k\vartheta}$ всегда мало, мы можем вычислять приближенно и разложить подынтегральную функцию в ряд.

Введя на минуту сокращенные обозначения, мы имеем:

$$J = \int_0^\pi \sin x e^{s \cos x + t \sin x} dx = \int_0^\pi \sin x \left[1 + s \cos x + t \sin x + \frac{1}{2} (s \cos x + t \sin x)^2 + \dots \right] dx = 2 + \frac{t\pi}{2} + \frac{s^2}{3} + \frac{2t^2}{3} + \dots$$

То-есть

$$J = 2 + \frac{\pi}{2} \frac{H\mu}{k\vartheta} \sin \alpha \cos \gamma_1 + \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 \left(\frac{\sin^2 \alpha}{3} + \frac{2 \cos^2 \alpha \cos^2 \gamma_1}{3} \right) + \dots$$

Дальнейшая квадратура по γ_1 дает:

$$\int_0^{2\pi} J d\gamma_1 = 2\pi \left[2 + \frac{1}{3} \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 + \dots \right].$$

Мы видим, что сюда угол α не входит. Следовательно, по крайней мере в той степени приближения, в которой мы вычисляем, магнитные свойства газа не зависят от того, каков угол между направлением оси двухатомной молекулы и молекулярного магнитного момента.

Конечное значение кратного интеграла будет отличаться лишь не имеющим практического значения множителем 2π от того, которое получается в случае совпадения направления момента с осью молекулы.

Для термодинамического потенциала получается выражение

$$\zeta = -Nk\vartheta \left\{ \lg(4\pi A) + \frac{7}{2} \lg \vartheta - \lg P + \lg \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{H\mu}{k\vartheta} \right)^2 \right] \right\},$$

отличающееся лишь аддитивным членом — $Nk\delta l g 2\pi$ от того, что получается, если в формуле (35) ограничиться первым приближением.

44. Для объяснения температурной зависимости диэлектрической постоянной жидкостей и газов Дебай¹⁾ предположил, что молекулы могут обладать некоторым постоянным электрическим моментом. Этот момент будет стремиться стать параллельно электрическому полю. Теория Дебая получается из теории Ланжевена путем замены слов: магнитный момент, магнитное поле; магнитная проницаемость и т. д. словами: электрический момент, электрическое поле, диэлектрическая постоянная и т. д. Поэтому нам нет надобности подробно останавливаться на ней, тем более, что она не опирается на такие надежные опытные данные, как магнитная теория. Здесь мы ограничимся в связи с ней лишь следующим замечанием.

При настоящем состоянии наших знаний нельзя отрицать возможности существования в молекулах постоянных электрических диполей. Если таковые имеются, то они будут стремиться ориентироваться под действием электрического поля, и таким образом образуется некоторая электрическая поляризация. С другой стороны, по теории Ланжевена, ориентация молекулы под действием магнитного поля обуславливает магнитную проницаемость парамагнитных газов. По представлениям и той и другой теории величины как магнитной, так и электрической поляризации обуславливаются степенью ориентации молекул. Но в таком случае, очевидно, безразлично, какой силой вызвана ориентация их. Мы должны будем предположить, что электрическое поле может вызвать в газе наравне с электрической поляризацией и поляризацию магнитную, а магнитное поле рядом с магнитной и электрическую. Повидимому, опытов в этом направлении не производилось. А между тем, может быть, этим-то путем и можно с значительной степенью достоверности установить, существуют ли в молекулах газа диполи постоянного электрического момента рядом с постоянными магнитными моментами.

¹⁾ P. Debye, Phys. Zeitschrift, 13, p. 97, 1912.

Диэлектрические постоянные паров.

(Сообщение первое).

Г. Б. Порт († 1 февраля 1920).

Доложено на заседаниях Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 21 ноября 1915, 14 октября 1917 и 2 марта 1918.

То обстоятельство, что диэлектрические постоянные являются в высокой степени конститутивными константами, т. е. весьма сильно зависящими от малейших изменений в структуре молекулы вещества, и не проявляют даже той хотя бы отдаленной аддитивности, которая наблюдается для показателей преломления, величин близко с ними связанных, побуждает уже само по себе заняться определением этих величин именно в парообразном состоянии, так как в твердых телах, согласно современному учению, молекула, как целое, перестает существовать, а в жидких—влияние аггломератов и комплексов молекул затушевывает в значительном степени влияние структуры самой молекулы.

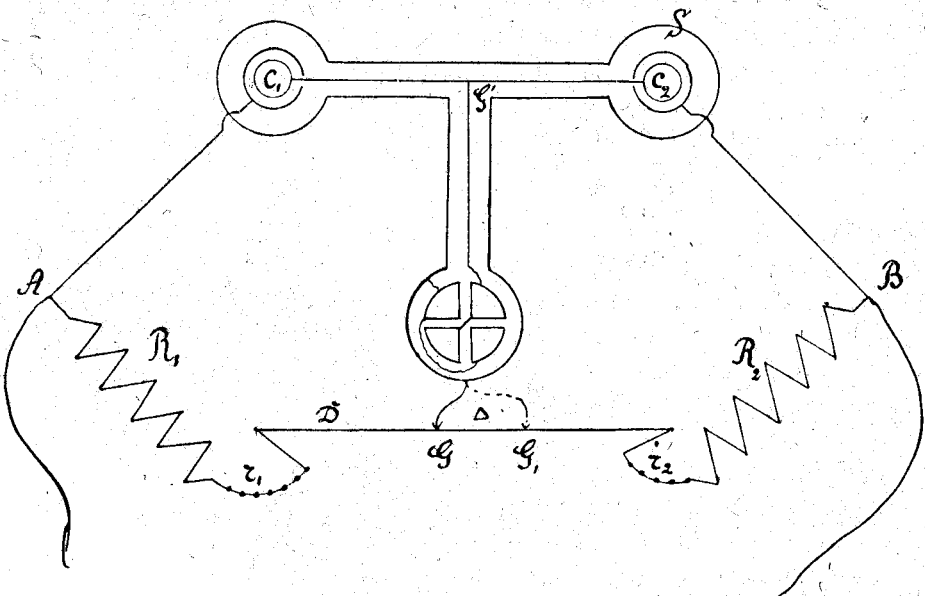
С другой стороны, изучение как раз этой связи между строением молекулы и диэл. пост. представляет значительный интерес, если вспомнить ту характерную роль, которую играют известные группы ¹⁾, введенные в молекулу диэлектрика, как в этом направлении, так одновременно и в химическом отношении, придавая молекуле, в связи с некоторой асимметрией (полярностью), которую их введение

¹⁾ „Диэлектрогены“ и „диэлектрофоры“ по Вальдену Z. f. phys. Chem. 70.569.

обуславливает, также и большую и притом более разнообразную способность реагировать.

Влияние такой асимметрии в структуре молекулы удается обнаружить из собранного мною материала, как для самих диэлектрических постоянных, так и в отношении связи, которую удалось установить с так называемым электрооптическим эффектом Kerr'a (двойным лучепреломлением в электрическом поле), для которого новейшие наблюдения Leiser'a ¹⁾ и Lippmann'a ²⁾ дают весьма богатый материал.

Но так как первое мое сообщение ³⁾, содержащее



Фиг. 1.

часть собранного мною фактического материала, касающегося диэл. пост. паров, имеется пока только на немецком языке, то прежде всего я изложу метод, которым я по предложению моего учителя П. Н. Лебедева пользовался, и затем уже сообщу новые добытые мною данные.

¹⁾ K. Leiser, Elekt. Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. (Монография).

²⁾ Lippmann, Zeit. f. Electrochemie 1911.

³⁾ Pohrt, Ann. d. Phys., 42, p. 569 (1918).

В приложенной схеме фиг. 1. C_1 и C_2 представляют две приблизительно равные емкости; R_1 и R_2 обозначают два также равных между собой сопротивления, между которыми на линейке с делениями натянута проволока D с передвижным контактом.

Если в А и В подводить переменный ток, то, как известно, такая схема может рассматриваться как схема Wheatston'a, в которой C_1 и C_2 соответствуют двум сопротивлениям пропорциональным $\frac{I}{C_1}$ и $\frac{I}{C_2}$.

Чтобы в мостике отсутствовал ток, в таком случае необходимо, чтобы

$$\frac{I}{C_1} : \frac{I}{C_2} = R_1 : R_2 \text{ или}$$

$$(1) \quad C_2 : C_1 = R_1 : R_2,$$

при чем передвижной контакт пусть занимает положение G.

Если затем одну из емкостей, напр., C_1 , изменить, варьируя в ней давление газа или пара в ней заключенного, то необходимо будет передвинуть контакт на некоторую величину $\Delta \Omega$ в положение G_1 , и условие отсутствия тока в мостике теперь будет

$$(2) \quad C_2 : C_1' = \frac{R_1 + \Delta}{R_2 - \Delta},$$

где C_1' емкость—конденсатора C_1 после изменения в нем давления.

Из (1) и (2) следует

$$(3) \quad \frac{C_1'}{C_1} = \frac{R_1(R_2 - \Delta)}{R_2(R_1 + \Delta)}.$$

Заменим C_1 через $C\epsilon$, где C означает величину емкости, поскольку она зависит исключительно от формы и размеров конденсатора, а ϵ диэл. постоянную исследуемого газа или пара, взятого при некотором давлении в В сантиметров. На основании исследований Boltzmann'a и Klemencic'a, ¹⁾ и ²⁾, показавших, что величина ϵ изменяется

1) Boltzmann, Pogg. Ann. 155 p. 403 (1875).

2) Klemencic, Wien. Berl. 91 (2) p. 712 (1885).

пропорционально давлению, для диэл. постоянной при некотором ином давлении в B' (т. можно писать $\epsilon = 1 + (\epsilon - 1) \frac{B'}{B}$, а ввиду этого для C_1' можно будет написать:

$$C_1' = C \left\{ 1 + (\epsilon - 1) \frac{B'}{B} \right\} = C \frac{b + B'\epsilon}{B}, \text{ где } b = B - B'.$$

Вместо уравнения (3) пишем теперь:

$$\frac{b + B'\epsilon}{B\epsilon} = \frac{R_1(R_2 - \Delta)}{R_2(R_1 + \Delta)}$$

или

$$\frac{b(\epsilon - 1)}{B\epsilon} = \frac{(R_1 + R_2)\Delta}{R_2(R_1 + \Delta)}.$$

Для газов вроде CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 и воздуха $\epsilon < 1.001$, а Δ равно примерно 0.2Ω и весьма мало по сравнению с R_1 (равного прибл. 1000Ω), ввиду чего вместо последнего равенства пишем, приводя давление испытуемого газа к нормальному в 760 м/м , а температуру к 0° , предполагая, значит, что давление газа меняется пропорц. абсолютной температуре

$$(4) \quad \epsilon = 1 + \frac{760}{b} \cdot \Delta \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \cdot \frac{273}{T}.$$

Для паров, обладающих большей диэл. постоянной, для которых притом Δ достигает значения $> 2 \Omega$, вычисления производятся без всяких упрощений по формуле

$$(4') \quad \epsilon_{760} = \frac{1}{1 - A \cdot \frac{760}{B} \cdot \Delta} = \frac{1}{1 - \theta}, \text{ где } A = \frac{R_1 + R_2}{(R_1 + \Delta) \cdot R_2},$$

Приведение к нулю градусов здесь производилось только в тех случаях, когда наблюдения происходили при комнатной температуре, как, напр., для хлор-этила.

Не лишнее заметить, что оба выражения 4) и 4') дают диэлектр. постоянную, отнесенную непосредственно к вакууму, как к единице: по форм. 4' ϵ становится = 1 при дав-

лений газа, равном нулю, вместо 760 м/м. и обозначает в таком случае диэл. пост. безвоздушного пространства.

В качестве прибора, служившего при установках индикатором, в схему мостика вводился электрометр след. образом: Стрелка его соединялась с одной клеммой переменного тока, притом с той, к которой присоединялся конденсатор C_2 , емкость которого все время оставалась неизменной, так чтобы емкость, которую образует система: стрелка электрометра—квадранты, включалась параллельно именно этому конденсатору. Одна пара квадрантов соединялась с внутренними обкладками конденсаторов, а другая пара и оболочка электрометра соединялась с передвижным контактом G , являвшимся здесь условно „нулем“, т.-е. точка с постоянным потенциалом, хотя потенциал был не вполне постоянен, так как точка G , вследствие некоторого неравенства между C_1 и C_2 , а при введении пара в C_1 это должно было непременно произойти, могла не соответствовать середине всего сопротивления от A до B .

Одновременно с оболочкой электрометра, к нулю отводились также и оболочки S конденсаторов, причем эта отводка должна была быть сделана очень надежной, так как в противном случае стрелка электрометра при разомкнутых квадрантах стояла очень неустойчиво.

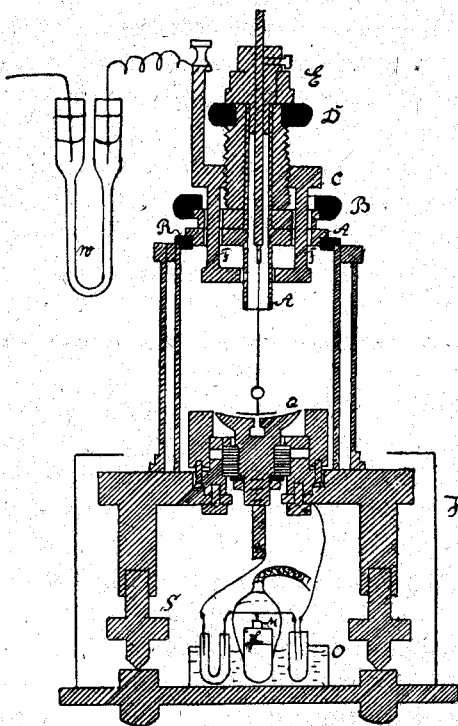
При таком введении электрометра в схему нельзя в сущности говорить об отсутствии тока в мостике: ток здесь постоянно должен был проходить от стрелки по направлению к G и к G' , но при неотклоненном положении стрелки с одинаковой силой в том и другом направлении, так что $i + i_1 = 0$, где через i обозначаем ток, идущий от стрелки к одной паре, а через i_1 —к другой паре квадрантов.

Описание приборов.

Электрометр.

Схематический вид электрометра, которым я пользовался, дан в разрезе на фиг. 2. Здесь одну пару квадрантов представляет из себя сплошная латунная часть Q , изолированная от прочих частей кварцевым изолятором, за-

штрихованным на чертеже горизонтальными штрихами. Эта пара, имеющая малую емкость, соединялась с внутренними обкладками конденсаторов. На фиг. 3 дан вид на квадранты сверху; линия *aa* показывает, в каком направлении проведен разрез, соответствующий фиг. 2. Поверхность этих квадрантов шарообразная, как это рекомендует Dolezalek ¹⁾.



Фиг. 2.

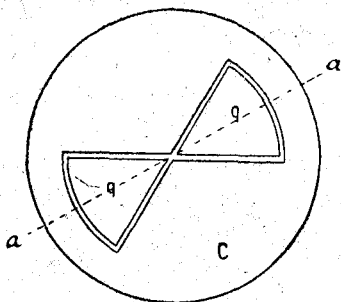
или ослабляя его действие на стрелку. Сама стрелка при этом не вращалась, так как головка *E* плотно всаживалась в трубку *A*, неразрывно связанную с диском *A*, который при помощи шпонки удерживался в неизменном положении относительно резинового кольца *R*₁, в свою очередь таким же способом связанного с остовом самого электрометра.

Поварачивание компенсатора происходило при помощи

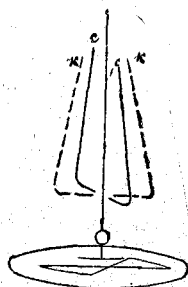
Наиболее характерную часть этого электрометра, сконструированного П.Н. Лебедевым специально для этой работы и мною установленного и испытанного, составляет „компенсатор“, показанный на фиг. 4 схематически. Он состоит из двух изогнутых толстых латунных проволок, заряжавшихся до одного потенциала со стрелкой и вращавшихся около нее, как около оси. На фиг. 2 он не показан, но прикреплялся к нижнему диску части *C*, (фиг. 2), которая при помощи винта *D* могла опускаться и подниматься, приближая и удаляя компенсатор от стрелки и тем самым усиливая

¹⁾ Ann. d. Physik (4). 26 p. 312 (1908).

части В, захватывающей при своем вращении оба вертикальных столбика FF, для которых в диске А сделаны прорезы в четверть окружности, так что компенсатор из „центрального“ положения СС (фиг. 4), где плоскости компенсатора и стрелки перпендикулярны друг другу и компенсатор расположен вполне симметрично относительно стрелки, может становиться под любым углом относительно нее. Таким образом в поле внутри электрометра нарочно может быть вызвана необходимая асимметрия, чтобы „компенсировать“ ту асимметрию, которая всегда существует между прочими частями электрометра и вызывает при зарядке смещение стрелки. Компенсация эта производилась после того, когда стрелка приблизительно уже была установлена.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Стрелка подвешивалась на платиновой ленте толщиной в 0,007 м/м от фирмы Hering в Напау с таким расчетом, чтобы точка подвеса приходилась в центре шарообразной поверхности квадрантов; состояла она из узкой тонкой латунной полоски в 2 м/м шириной и 0,1 толщиной, к которой припаивался стерженек из латунной проволоки толщиной в 0,1 м/м с посеребренным зеркальцем диаметром в 3 м/м. Период колебания этой стрелки был достаточно велик сравнительно с периодом применяемого переменного тока (50 колебаний в сек. от городской сети освещения). Как показано на фиг. 2, заряд к стрелке подводился через жидкое сопротивление W.

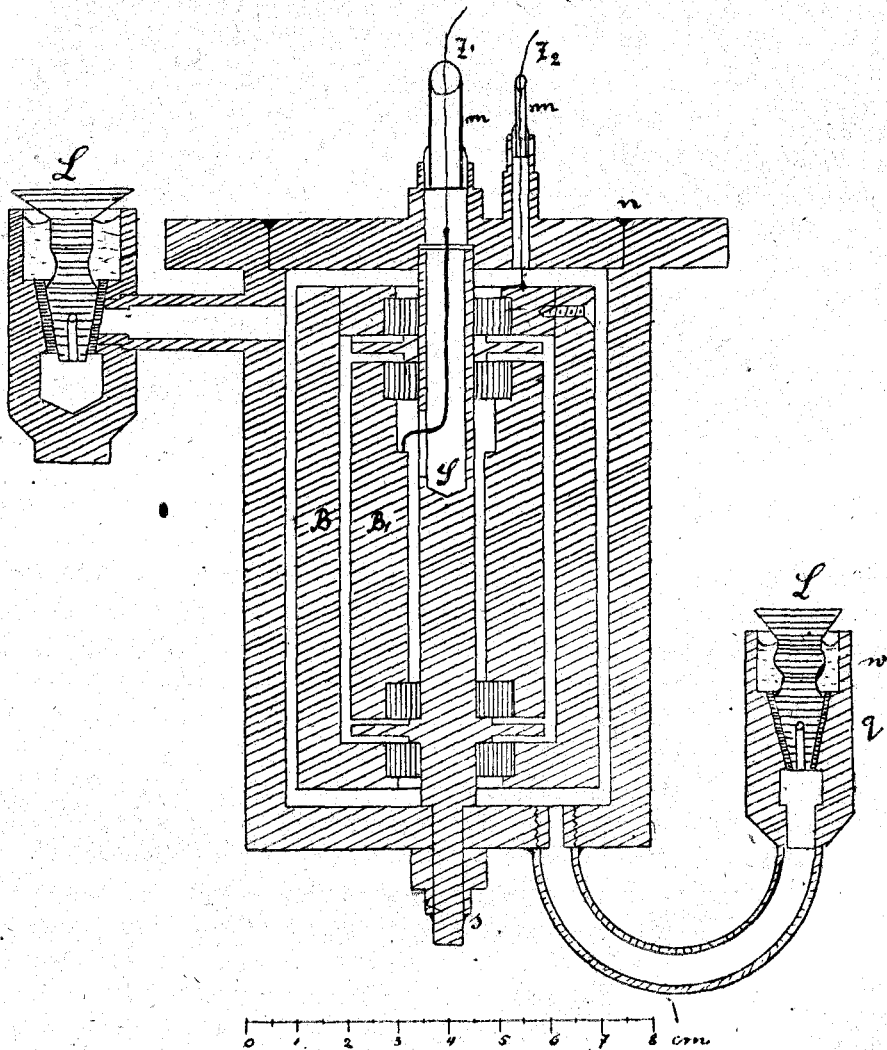
Как указано выше, для спокойной работы необходимо, чтобы части, соединяющие внутренние обкладки конденса-

торов между собой и с квадрантами Q электрометра, надежно были защищены от внешних электростатических влияний. Поэтому также и ключ, служивший для замыкания и размыкания квадрантов электрометра, помещался, как видно из фиг. 2, внутри оболочки H , надевавшейся на электрометр сверху. Немаловажное значение имеют для работы надежные контакты, ввиду чего мной при соединении отдельных металлических частей допускалась либо пайка чистым оловом или ртутные контакты. Таковые и применялись в ключе K , устройство которого видно из чертежа 2. При нажимании на не показанную на чертеже резиновую плоскую грушу, соединенную с широким сосудом M помощью достаточно длинной тонкостенной резиновой трубочки, ртуть из широкой части M стеклянного сосуда переливалась в часть с поплавком L , благодаря чему поплавок, а вместе с ним и коромысло M приподнимались и квадранты разобщались. Кончики этого коромысла, а также и прочие части, входящие в ртуть, были из платины, которая в свою очередь на конце, опускавшемся в ртуть, предварительно покрывалась тонким золотым листочком или электролитическим слоем золота, с которым она затем сплавлялась в пламени бунзеновской горелки; этот кончик надежно смачивался ртутью, для чего после прокаливания требовалось его несколько раз обливать царской водкой. Стеклянные сосудики со ртутью помещались в круглую металлическую коробку O , залитую парафином, который и удерживал их в надлежащем положении.

Конденсаторы.

В качестве емкости я применял цилиндрические конденсаторы ввиду того, что при этой форме конструкцию можно сделать наиболее устойчивой. На прилагаемом чертеже 5 изображен конденсатор, служивший для заполнения испытуемым паром— C_1 в схеме фиг. 1; другой C_2 , служивший для сравнения и остававшийся все время заполненным сухим воздухом, отличался от изображенного здесь отсутствием кранов, кроме того он был просто отниккелирован,

в то время как первый был изнутри прочно позолочен. Оба они были литые латунные.



Фиг. 5.

Стенки конденсатора сделаны такими толстыми ввиду того, что из предварительных опытов выяснилось некоторое влияние, которое оказывали на температуру включенного

газа сжатие и расширение, которым газ при работе поочередно подвергался, вследствие чего было желательно придать конденсатору возможно большую тепловую емкость, а значит и стойкость при изменениях температуры.

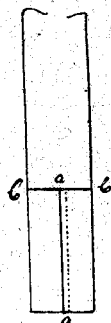
В и В₁ на фиг. 5 представляют из себя внешнюю и внутреннюю обкладку конденсатора. Длина внутреннего цилиндра равна 6 см, поперечное его сечение равно 3.6 см, зазор между обкладками 1.75 м/м, так что емкость конденсатора равнялась примерно 30 см. Обкладки были изолированы друг от друга 4 кварцевыми изоляторами D, между которыми, как видно из чертежа, находились металлические прослойки, которые, будучи вместе с латунным столбиком S и всей оболочкой конденсатора отведены к нулю, препятствовали перетеканию заряда с одной обкладки на другую. Равным образом они уничтожали влияние остаточных зарядов, не игравших впрочем ввиду применения переменного тока особой роли.

Заряд от точек А и В (фиг. 1) подводился к обкладкам с помощью тонких и коротких медных проволок, к которым припаивались затем платиновые проволоки Z₁ и Z₂, пропускавшиеся через стеклянные трубочки m. (фиг. 5). Эти трубочки заделывались в крышку конденсатора следующим образом.

На нижнем конце, предварительно заматованном помощью грубой наждачной бумаги, они покрывались слоем платины, выжженным на них помощью раствора от Goldes Silbersscheideanstalt во Франкфурте, а затем на платину насаждался электролитически слой меди, толщиной около 1 м/м, помощью которого трубочки впаивались в крышку конденсатора оловом. У верхнего конца трубок проволочки Z₁ и Z₂ впаивались помощью эмали.

Подобным приемом достигалось вполне надежное скрепление стеклянных трубок с металлическими частями, при нагревании однако не свыше 100°. Впоследствии, когда я перешел к более высоким температурам, обнаружилось, что слой металла, особенно после неоднократных нагреваний и последующих за тем остываний, отставал от стекла и конденсатор в этом месте начинал подтекать. Чтобы

получить уже вполне надежный затвор, я обертывал стеклянную трубку тонкой платиновой фольгой и спаивал на паяльной горелке наложенные друг на друга края вдоль aa (фиг. 6), проложив между ними тонкий листочек золота. Получившуюся таким образом платиновую трубочку я спаивал у bb с стеклом обложив ее кругом эмалью.



Фиг. 6.

Краны к конденсаторам состояли из 3 частей чугуновой L , которая к прилегающим железным частям притиралась с помощью пемзы, и латунной чашки, служившей для заливания кранов вудовым металлом пл. 65° т. (Landolf-Börnstein, p. 308), что обуславливало надежный затвор, т. е. конденсатор, эвакуированный до $1-2$ м/м, в продолжение 24 часов заметно не натекал, причем он во всех прочих местах, как у n , как и внизу у s (фиг. 5) запаивался оловом.

Сопротивление.

Сопротивления R_1 и R_2 были изготовлены в лаборатории из голый не изолированной константановой проволоки в 0.2 м/м толщиной; куски в 25Ω свивались спиралью и спаивались своими концами по 40 штук, давая таким образом требуемое сопротивление по 1000Ω каждое; они монтировались на фарфоровых роликах, привертнутых к деревянной раме ($2,5 \times 1,4$ т), по середине которой вдоль ее длинной стороны была пропущена стеклянная палка с той целью, чтобы эти спирали не провисали. Впоследствии однако я эти сопротивления переделал, составляя все 1000Ω из возможно меньшего числа кусков.

Изготовленные таким образом сопротивления настолько мало грелись, что никакого мешающего работе действия их нагревание не вызывало; самоиндукция их притом тоже заметно не сказывалась.

На соленоид примерно в 10 см длины (4.5Ω сопр.) приходилось 30 витков с поперечным сечением 0.89 см; коэф. самоиндукции отсюда равен прибр. 1×10^{-8} henry, и вызывал на концах такого соленоида при данном переменном

токе электродвижущую силу 10^{-5} volt, величина которой весьма мала по сравнению с той величиной падения потенциала (0.3 volt), которая при постоянном токе в 120 volt напряжения приходилась бы на выделенный соленоид.

Кроме этих больших сопротивлений, постоянных по величине, могли вводиться еще добавочные r_1 и r_2 (фиг. 1) $7 \times 3 \Omega$ и $5 \times 3 \Omega$. Это было необходимо ввиду того, что емкость конденсатора C_1 при введении в него разных паров менялась вне пределов измерительной проволоки D (фиг. 1).

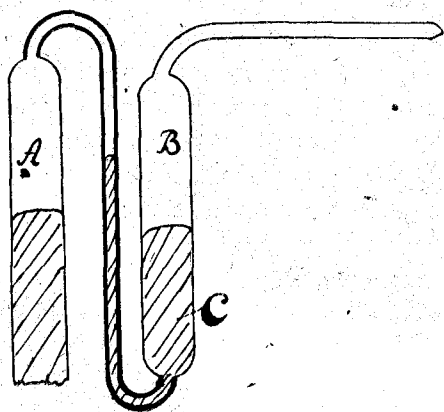
Проволока D с передвижным контактом, была манганиновая; она натягивалась вдоль линейки с миллиметровыми делениями и тщательно была прокалибрована по всей своей длине. Ее сопротивление в части, наиболее часто употребляемой, равнялось $0.00619 - 0.00622 \Omega$ на 1 м/м.

Барометры.

Примененные мною барометры были типа сифонных барометров из трубок диаметром в 1 см, к которым сверху было приделано показанное на чертеже (фиг. 7) приспособление¹⁾, позволявшее

обезвреживать те небольшие количества газов, которые современем неминуемо выделялись из стекла и накапливались в торическом пространстве, а также для удаления главной массы абсорбированных газов непосредственно после заполнения барометра ртутью; для этой цели ртуть в колене А нагревалась до кипения, так чтобы вместе со

ртутными парами уходили также и абсорбированные газы, собиравшиеся в пространстве В, где они и оставались,

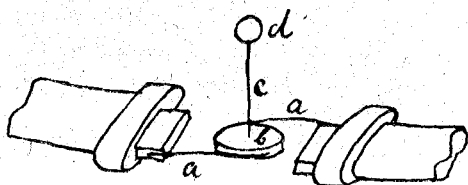


Фиг. 7.

¹⁾ См. Winkelmann, Handb. d. Physik 1, p. 1294,

прочны отделенные от торическлого пространства ртутным затвором С.

При исследовании таких газов, как Cl_2 , HCl , H_2S , которые действуют на ртуть, загрязняя ее и быстро лишая потому возможности делать отсчеты по барометру, я применял металлический манометр, состоящий из бурдоновой пружины, к концам которой (фиг. 8) прилаживались две пружинки, поворачивавшие при удалении или приближении концов бурдоновой пружины кружок b , а вместе с ним и зеркальце d около оси C , помощью которой зеркальце соединялось с этим кружком. Пружина эта запаивалась в металлическую коробку, с стеклянным окошком для наблюдения за зеркальцем, производившегося помощью трубы и шкалы. Эта коробка сообщалась с ртутным барометром, а кроме того с достаточно большим откаченным резервуаром, позволявшим менять давление внутри коробки до тех пор, пока оно не станет равным давлению внутри манометрической пружины, т.е. давлению исследуемого газа, причем зеркальце d приходило в свое первоначальное положение.

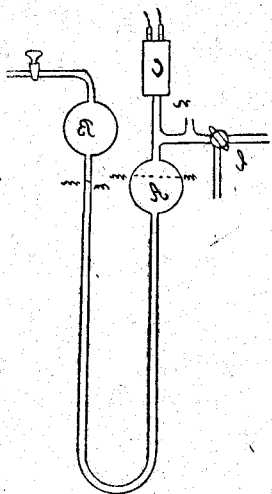


Фиг. 8.

Соединяя для проверки также и манометрическую пружину с другим, имевшимся у меня ртутным барометром и варьируя в ней давление, я убедился в полном сходстве показаний обоих барометров. Нулевое положение металлического манометра при наблюдениях от времени до времени проверялось, соединяя и пружину и коробку с атмосферой. Чувствительность этого приспособления была такова, что одно деление шкалы соответствовало 2 мм ртутного столба; при весьма прочном положении нуля, позволявшем с легкостью отсчитывать $\frac{1}{10}$ деления, чувствительность вполне достаточная.

Описанные пока части составляют наиболее существенные части всего моего инструментария. Детали же менялись

в зависимости от тех или других исследуемых веществ и температуры, при которой наблюдение производилось. При работе с воздухом, CO_2 , CO , CH_4 и C_2H_4 общее расположение схематически показано на фиг. 9. Здесь С—конденсатор для наполнения газом, по величине несколько отличающийся от приведенного выше, соединенный с приспособлением, служившим для изменения в нем давления. Оно состоит из двух стеклянных шаров А и В, соединенных между собой толстостенной, т. н. барометрической, стеклянной



Фиг. 9.

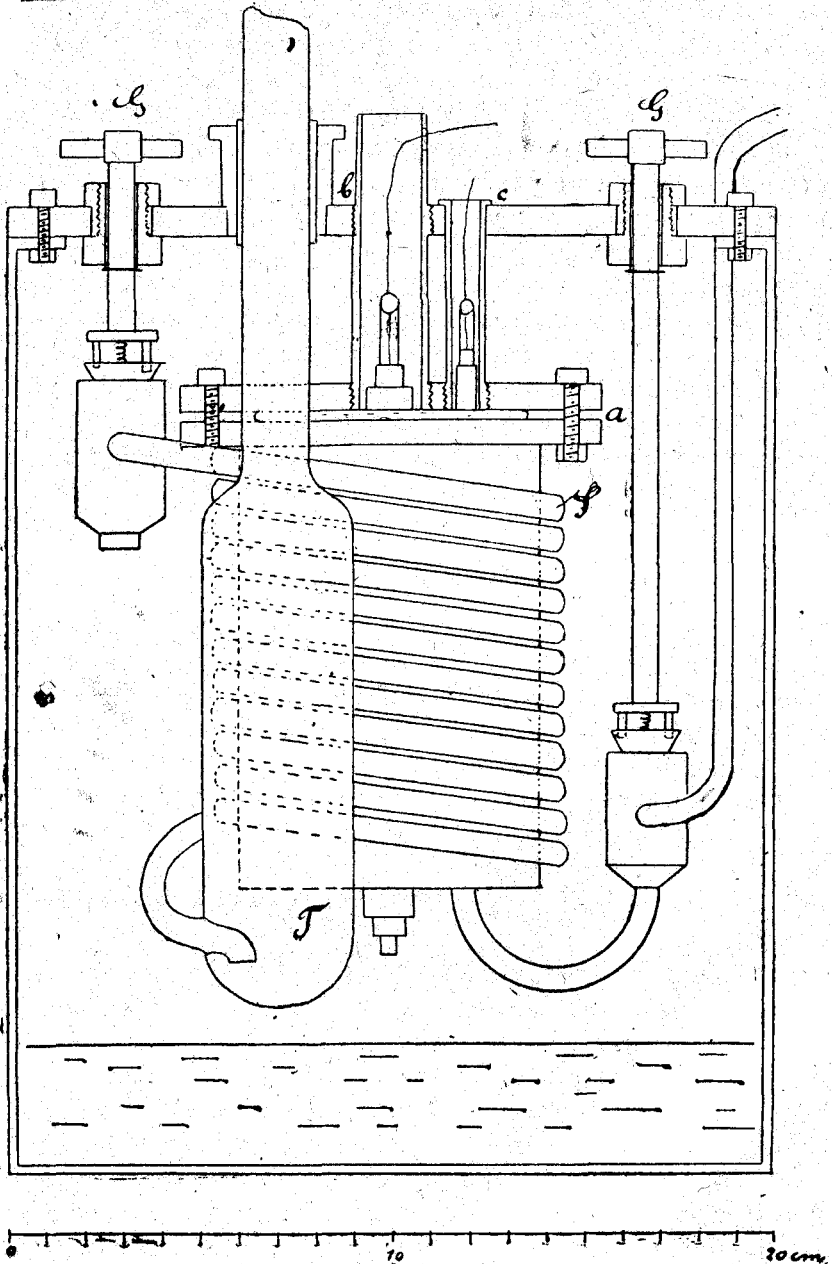
трубкой и заполнявшихся ртутью, так что уровень ее стоял при обыкновенном давлении около mm ; при откачивании воздуха из сосуда В, что производилось помощью водоструйного насоса, ртуть из А переливалась в В, и давление внутри конденсатора понижалось и могло быть отсчитано по барометру, присоединенному к конденсатору стеклянной пружинящей трубкой у п. Для заполнения конденсатора исследуемым газом, наперед подготовленным и наполнявшим стеклянный баллон в 5 lit, служил тройниковый кран K , помощью которого газ мог поочередно откачиваться и впускаться в конденсатор. Эта манипуляция откачки и заполнения производилась до тех пор, пока

диэлектрические постоянные при ряде последующих определений не давали постоянных значений.

Ввиду того, что в дальнейшем предполагалось определять диэлектрических пост. паров разнообразных жидкостей, для которых требовалась более высокая температура, первоначальное расположение было изменено, так чтобы возможно было поддерживать температуру постоянной.

Первым этапом в смысле повышения температуры была выбрана вода, в парах которой могло быть исследовано изрядное количество паров, преимущественно алифатического ряда разнообразных классов органических соединений.

На прилагаемом чертеже фиг. 10 изображен котел,



Фиг. 10.

служивший для кипячения воды, с конденсатором, погруженным в ее пары, и прочими вспомогательными частями, необходимыми при производстве наблюдений.

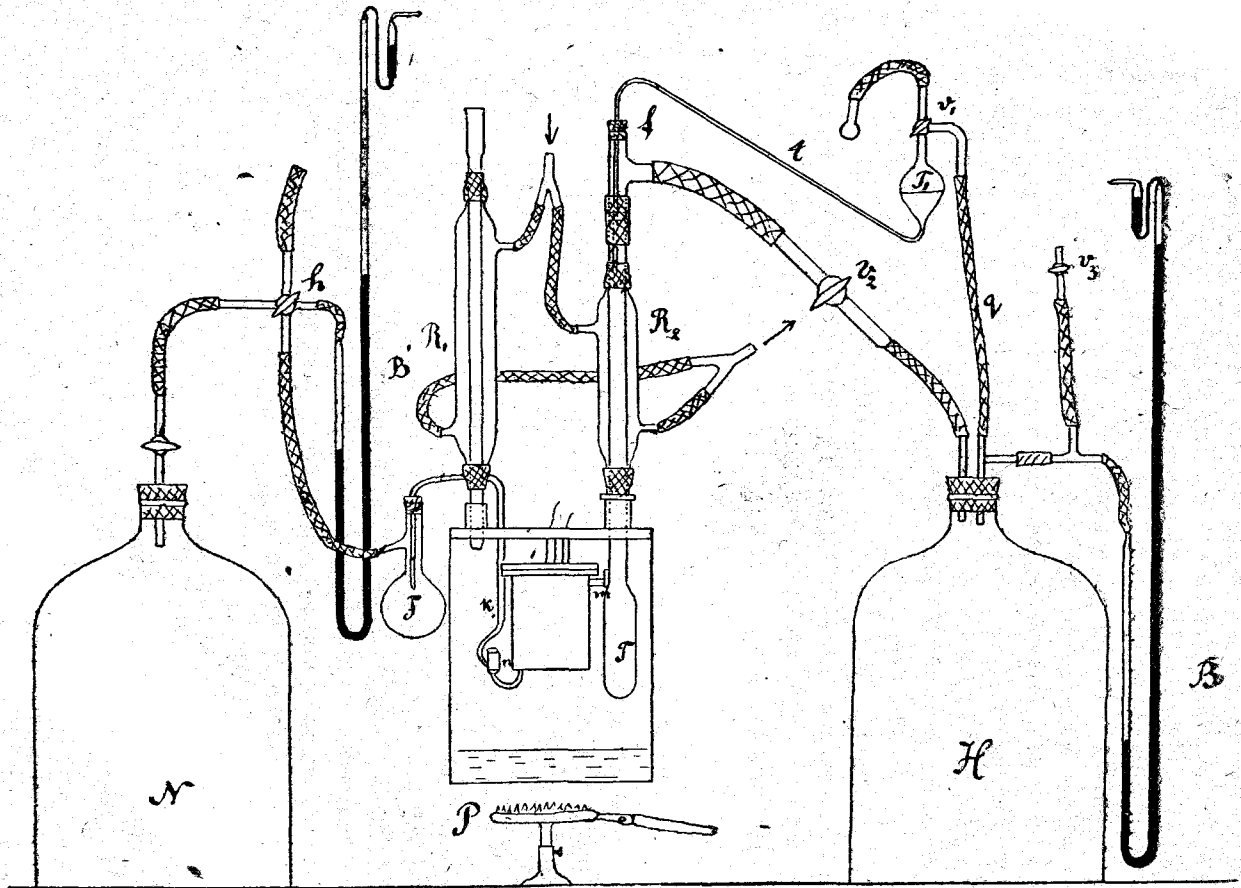
С боков и сверху котел был покрыт слоем асбеста, ввиду чего температура внутри него во всех его частях была одинакова, в чем я убеждался, опуская термометр внутрь котла на разные глубины. Более точно температура определялась из показаний барометра, записываемых параллельно с температурой помещения в начале и конце опыта.

Для варирования давления внутри конденсатора служили краны, повертывавшиеся снаружи помощью рукояток G; нижний кран впоследствии был вынесен внаружу, что несколько упрощало работу во время наблюдений; S представляет оловянный змеевик для окончательного прогревания пара, поступавшего в него из кипятильника T, в который из особой капельницы (см. ниже) попадала испытуемая жидкость и давала требуемый для заполнения конденсатора запас пара.

Размеры T и S были подобраны так, чтобы в сумме они составляли тройной свободный объем конденсатора. Оловянный змеевик впоследствии был заменен стеклянным, который с конденсатором соединялся описанным выше способом плавничения и насаждения электролитического слоя меди.

На следующем чертеже (фиг. 11) T₁ представляет капельницу, из которой через длинный изогнутый капилляр жидкость попадала в вышеупомянутый кипятильник T, где она испарялась, заполняя широкую часть T и змеевик и конденсируясь в трубке с холодильником R₂; число капель регулировалось притом так, чтобы граница сгущенных паров здесь приходилась примерно по середине холодильника, длина которого равнялась 20 см.

Помощью баллона H (10 литр. вместимостью), в конденсаторе и кипятильнике могло быть установлено любое постоянное давление, отсчитанное по барометру B, ввиду чего при 100° могли быть исследованы также и жидкости, точка кипения для которых (при обыкновенном давлении) была выше 100° (примерно до 130°). Кран v₂ имел отверстие в 5 м/м, так что давление внутри баллона и в кипятильнике было во всяком случае одинаково.



Фиг. 11.

Давлением в баллоне Н задавалась величина В в формуле (4), В' устанавливалось в другом баллоне N, соединенном с конденсатором помощью трубочки К, при чем на пути помещалась колбочка Г, служившая для конденсаций паров, коль скоро конденсатор соединился с N и пар переводился с более высокого давления В на более низкое В'.

Вся аппаратура приводилась след. образом в действие:

Пускались в ход холодильники R_1 и R_2 (R_1 для сгущения паров воды в котле), и зажигалась горелка Р; примерно через $\frac{3}{4}$ часа конденсатор прогревался до температуры бани, о чем можно было судить из того, что емкость его уже не изменялась, судя по установившемуся положению передвижного контакта G (фиг. 1), который приходилось все время по мере прогревания конденсатора передвигать в одном направлении, чтобы удержать стрелку электрометра на нуле.

Краны v_1 и v_2 поворачивались затем таким образом, чтобы Т и T_1 соединялись с баллоном Н, который при открытом кране v_3 эвакуировался до желаемого давления помощью водоструйного насоса или насоса Gaede, коль скоро надлежало исследовать жидкость, кипящую выше 100° . Кран m, ведущий к конденсатору, оставался при этом закрыт.

Разобшив баллон Н с насосом, кран v_1 поворачивался так, чтобы капельница сообщалась с небольшим шариком, в котором давление было несколько выше, благодаря чему жидкость в капилляре t поднималась и начинала вытекать, после чего капельница снова сообщалась с баллоном Н, быстрота же истекания жидкости регулировалась зажимом у q, как указано выше.

Затем, открыв кран n и поставив надлежащим образом тройниковый кран h, можно было эвакуировать конденсатор до 2—3 m/m, после чего закрывался кран n и через кран m впускался пар из кипятильника Т. Эта манипуляция повторялась раза 4, после чего сообщение конденсатора с насосом прерывалось и эвакуировался баллон N, так чтобы давление в нем равнялось примерно $\frac{1}{2}$ давления в Н, или вернее так, чтобы то смещение Δ вдоль измерительной проволоки D, которое соответствовало разнице В—В', составляло 30—40 m/m.

Соединяя конденсатор поочередно с баллонами N и Н и

находя соответствующие им положения передвижного контакта вдоль D (фиг. 1), находились величины A и B в формулах (4) и (4'). Для одного и того же сочетания В и В' делалось 5 установок, после чего давление в Н или N менялось скачком на 3—10 m/m и опять делались 5 отчетов для новой комбинации. 8 или 10 таких независимых друг от друга комбинаций давали диэл. постоянную с точностью до 0.3% величины E—1. Для этих отчетов требовалось от $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ часа. Отдельные установки при одном и том же давлении хорошо совпадали, если прибор был вполне в исправности.

После каждого пара конденсатор прочищался, эвакуируя его до 1—2 m/m и заполняя его затем сухим воздухом.

После исследования аминов пришлось однако конденсатор разобрать и основательно прочистить. Описанное сейчас расположение оставалось пригодным для определения диэл. постоянных паров также и при комнатной температуре, раз они при этом давали достаточное давление (не менее 50 m/m как, напр., иод-этила,) а при 100° также и такие пары как хлор-этил, уже при обыкновенной температуре газообразные. Для этого в том и другом случае в трубку кипятильника у f вставлялась резиновая пробка с отверстием, в которое вставлялся стеклянный кран с изогнутым книзу концом, к которому с помощью короткой резиновой трубки присоединялась колбочка с испытуемой жидкостью. Баллон Н при этом выключался, и конденсатор через змеевик и сосуд Т и кран v₂ соединялся с барометром В. Для жидкостей, кипящих ниже 50°, этот способ даже был предпочтителен, так как при кипячении их в кипятильнике Т они, несмотря на усиленное охлаждение, сравнительно быстро улетучивались.

Что касается веществ, диэл. пост. которых я определял, то большинство было выписано от Kahlbaum'a; для сравнения были взяты 2—3 жидкости от здешней фирмы Феррейн: они дали вполне идентичные с Kahlbaum'скими результаты, так, напр.,

иод-этил от Феррейна при	100. ⁰ ₂	100885
" " Kahlbaum'a	100. ⁰ ₄	882
бром-этил Феррейна	100. ⁰ ₂	888
" " Kahlbaum'a	99. ⁰ ₆	893

Вещества эти в зависимости от их химической природы подвергались перед употреблением различной обработке: галлоидные соединения промывались водой и осушались хлористым кальцием, а затем уже перегонялись. Алкоголи подвергались длительной осушке помощью металл. кальция, нитрилы обрабатывались фосфорным ангидридом, кетоны—обезвоженным медн. купоросом. Ацетил-хлорид и ацетальдегид непосредственно перегонялись на водяной бане. Перед впусканьем ацетил-хлорида в конденсатор последний подвергался особенно тщательной осушке прогреванием, связанным с поочередным эвакуированием и наполнением сухим воздухом.

В зависимости от чистоты вещества и его количества применялись фракции, перегоняемые в пределах от 0,1 до 05°.

Что касается соединений при обыкновенной температуре газообразных, а именно CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , COS , HCl , HBr , HJ , $(\text{CN})_2$, HCN , то я их готовил сам.

Оксись углерода готовилась из щавелевой кислоты и серной кислоты; газ очищался пропусканием через раствор кали, а затем осушался фосфорным ангидридом.

Углекислота—из $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Метан—из уксусно-кислого натрия (1 часть) + натр. извест. (2 части) по Dumas, причем газ пропускался над куском пемзы, пропитанной концентр. H_2SO_4 , а затем очищался еще над натронной известью. Интенсивная очистка над серной кислотой важна для удаления углеводородов с высоким содержанием угля; ввиду того, что ни Boltzmann ни Klemencic этого способа очистки не указывают, расхождение между их и моим результатом как раз для метана следует по всей вероятности приписать этому обстоятельству.

Этилен—из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$; газ очищался помощью раствора KOH и H_2SO_4 .

COS—из роданистого кали и серной кисл. с последующей очисткой под влажным HgO и кусочками не вулканизированного каучука.

HCl—из NaCl (5 ч.) и H_2SO_4 (9 ч.) + H_2O (2 ч.) с осушкой над P_2O_5 .

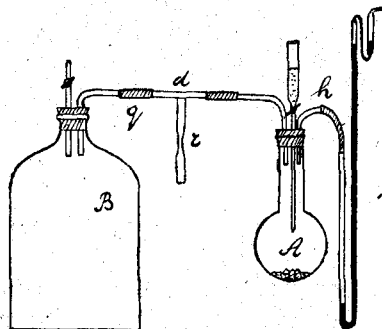
HBr из P (1 ч.) + H_2^0 (2 ч.) + Br (10 ч.) и осушкой над P_2O_5 .

HJ из $[J(50 \text{ gr.}) + 5H_2O] + [2 \text{ gr. P} + 5 \text{ gr. H}_2O]$ с осушкой над P_2O_5 . Из трех последних газов *HJ* показывал следы разложения (около $\frac{1}{2}\%$, как я мог убедиться, собирая порции газа над ртутью и заставляя его затем растворяться в воде).

HCN добывалась из $KCN H_2SO_4$, разведенной в отн. 1:1 $(CN)_2$ из $CuSO_4$ (2 ч.) + H_2O (4 ч.) + концентр. раствор KCN (1 ч.).

Ввиду того, что в лаборатории не было вытяжных шкафов, я добывал оба последних газа во вполне закрытых сосудах, как показано на приложенном чертеже фиг. 12.

В колбе А, предварительно эвакуированной, происходило смешение реагирующих тел, выделявших газ, попадавший затем (пройдя в случае надобности через осушитель) в эвакуированный предварительно баллон В. Скорость реакции и быстрота струи газа, впускаемого в баллон, регулировались краном у *h* и зажимом, помещенным в *q*. Тройниковая трубка *d* запаивалась у *г*, коль скоро колба А была откачена.



Фиг. 12.

Из прочих газов, мною исследованных, *Cl* был мне любезно предоставлен В. К. Аркадьевым из его лаборатории по газовой борьбе, за что приношу ему мою благодарность.

Фосген у меня имелся в двух пробах: одна—от Kahlbaum'a, а другая—из лаборатории по газовой борьбе, очищенная мною перегонкой над металлич. сурьмой. Оба препарата дали вполне идентичные значения для диэл. постоянной.

Фосген у меня имелся в двух пробах: одна—от Kahlbaum'a, а другая—из лаборатории по газовой борьбе, очищенная мною перегонкой над металлич. сурьмой. Оба препарата дали вполне идентичные значения для диэл. постоянной.

Ниже я привожу один из протоколов моих наблюдений, а затем далее результаты моих наблюдений (Табл. I и II) в отдельности при комнатной температуре и при 100° .

Иод-этил (Kahlbaum)

т. к. 72.0—72.5 атм. давл. $B = 770.5 \text{ м/м}$ $t = 18^{\circ}$

температура бани $100^{\circ}.4$.

$$R_1 = 1005 \Omega \quad R_2 = 1000. \Omega$$

$$r_1 = 5.0 \Omega \quad r_2 = 0.$$

Давление внутри конденсатора в м/м.	b	Соответст. уста- новки передв. кон- такта Δ м/м.	Среднее значение для Δ .	ε диэл. пост.
1 { 770.5 389.0	381.5	191 193 195 549 549	356	1.00883
2 { 770.5 397.0	373.5	194 194 194 543 543	349	884
3 { 770.5 405.0	365.5	196 196 196 538 538	342	885
4 { 770.5 411.0	359.5	199 199 199 533 534	335	881
5 { 770.5 423.0	347.5	200 200 200 520 520	324	879
6 { 770.5 429.0	341.5	203 203 203 520 520	317	885
7 { 770.5 435.0	335.5	205 205 205 515 517	310	876
8 { 770.5 445.0	325.0	205 205 205 505 508	303	882

Т а б л и ц а I.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Рабочая Библиотека
О. Г. С. П. С.

В Е Щ Е С Т В О .	Темпе- ратура набл.	Среднее значение В — В' = b	$\epsilon^{0,760}$ прив. к нулю и норм. давл.	Средняя ошибка.
Воздух	19.3	700—300	1.000586	$\pm 8.10^{-7}$
Углекислота	19.0	750—400	994	1.10^{-6}
Окись углерода	19.4	730—350	700	1.10^{-6}
Метан	18.9	740—300	886	1.10^{-6}
Этилен	19.8	700—300	1423	2.10^{-6}
Окисьюльфид углерода .	14.3	400—300	1160	2.10^{-5}
Хлор	15.0	600—70	1550	5.10^{-6}
Бром	15.0	80—30	1980	
Дициан	14.0	200—70	2400	5.10^{-5}
Цианистый водород . . .	16.5	400—150	1.02370	3.10^{-5}
Хлористый "	15.0	550—200	1.00410	1.10^{-5}
Бромистый "	15.0	600—100	298	3.10^{-6}
Иодистый "	15.0	200—20	220	1.10^{-5}
Сернистый "	13.4	500—80	302	1.10^{-5}
Фосген (Х. Лаб. В. З. С.)	13.2	260—85	615	2.10^{-5}
Фосген (Кальбаум) . . .	13.0	400—65	615	2.10^{-5}
Хлор-метил	17.3	600—340	1.01150	2.10^{-5}
" этил	16.5	430—45	1440	3.10^{-5}
" пропил	17.3	140—30	1530	5.10^{-5}
" изопропил	17.0	160—30	1620	8.10^{-5}
" бутил норм.	18.0	65—20	1580	12.10^{-5}
" изобутил	18.0	90—10	1560	3.10^{-5}
" бутил третичн.	18.2	200—10	1740	3.10^{-5}
" амил третичн.	17.2	50—10	1720	3.10^{-5}
" " "	18.2	60—15	1750	1.10^{-5}
" метилен	18.0	260—110	1020	5.10^{-5}
" этилен	17.0	50—10	1050	14.10^{-5}
" этилиден	17.0	110—20	1460	3.10^{-5}
" ацетол	18.3	100—20	1790	6.10^{-5}
Хлороформ	18.0	120—20	1.00660	3.10^{-5}
Четыреххлорист углерод	18.0	70—15	380	16.10^{-5}
Хлор-алли	19.0	200—100	1.01370	5.10^{-5}
β -хлор-пропилен	17.8	420—200	1100	3.10^{-5}
Хлор-ацети	16.8	105—30	2325	5.10^{-5}
Бром-метил	17.3	340—140	1090	4.10^{-5}
" этил	17.0	240—50	1490	3.10^{-5}
" пропи	18.0	90—10	1550	6.10^{-5}
" изопропил	18.3	145—50	1720	6.10^{-5}
" бутил третичный	19.0	90—10	1830	4.10^{-5}
" алли	18.8	80—20	1380	8.10^{-5}
" ванил	17.8	420—180	1.00875	3.10^{-5}
Иод-метил	18.1	190—100	1020	2.10^{-5}
" этил	16.7	80—25	1510	1.10^{-4}
Ацетальдегид	16.0	550—370	2280	3.10^{-5}
Пропил алдегид	16.5	200—100	2280	1.10^{-5}
Ацетон	17.3	120—50	2775	1.10^{-5}
Метиловый спирт	19.0	60—30	1.00740	
Амилен	18.0	400—300	430	8.10^{-5}
Бензол	16.0	60—15	410	1.10^{-4}

Т а б л и ц а П.

Наименование вещества.	Температура набл.	Среднее значение $V - V' = b m/m.$	ϵ_{760}°	Средняя ошибка.
Хлор-метил.	100 ^o . 0	650—330	1.00695	± 1.10—5
„ этил.	100.0	700—380	847	1.10—5
„ пропил	100.3	770—450	925	2.10—5
„ изопропил	100.2	770—350	980	2.10—5
„ бутил норм.	99.4	745—430	1.01020	4.10—5
„ аллил	99.5	750—350	816	1.10—5
„ метилен	100.0	760—325	600	6 × 10—5
„ этилен	100.4	770—348	600	4.10—5
„ этилиден	100.5	770—385	920	2.10—5
„ ацетол	99.5	750—426	1.01110	1.10—5
Ацетилендихлорид	99.8	750—335	540	5.10—6
Хлороформ Ansehuts.	100.3	770—320	425	3.10—5
Хлор-этилен хлорид	99.5	300—120	590	6.10—6
Четыреххлорист. углерод	100.4	770—390	300	2.10—5
Перхлор этилен	99 ^o	230—50	315	6.10—5
Бром-метил.	100 ^o . 0	350—150	679	2.10—5
„ этил Кальбаума.	99.6	748—410	893	2.10—5
„ „ Феррейна.	100.2	766—420	888	2.10—5
„ пропил	100.3	768—390	982	2.10—5
„ бутил норм.	99.4	405—210	1.01040	14.10—5
Иод-метил	99.6	748—360	634	2.10—5
„ этил Феррейна.	100.2	765—410	885	4.10—5
„ „ Кальбаума	100.4	770—420	882	1.10—5
Пентан из керосина.	100.1	763—330	254	1.10—5
„ „ „	100.1	765—350	254	0,3.10—5
Изопропил этан.	100.0	760—300	260	1.10—5
Амилен.	99.4	315—150	284	2.10—5
Триметил этилен.	99.4	390—190	283	1.10—5
Гептан из керосина	99.9	440—220	345	0,5.10—5
Бензол.	100.0	760—290	275	1.10—5
„	99.6	748—380	273	1.10—5
„	100.0	760—350	276	1.10—5
„	99.9	757—275	274	1.10—5
Метилловый алкоголь.	99.2	739—490	1.00568	1.10—5
Этиловый „	99.3	741—470	607	2.10—5
„ „ „	99.7	753—370	606	1.10—5
Пропиловый „	100.0	760—230	703	5.10—5
Изопропиловый „	100.0	760—360	693	2.10—5
Бутиловый алкоголь норм. первичн.	100.0	160—80	780	3.10—5

Наименование вещества.	Температура набл.	Среднее значение $B - B' = b \text{ м/м.}$	ϵ_{760} .	Средняя ошибка.
Бутиловый алкоголь норм. втор.	100.0	320—150	725	4.10—5
Изобутиловый спирт. . .	99.4	260—120	736	5.10—5
Бутиловый спирт трет.	99.8	550—280	646	3.10—5
Амиловый спирт трет. . .	99.4	360—130	725	3.10—5
Метил-пропил карбинол	99.4	230—90	843	3.10—5
Метилловый эфир.	99.4	700—300	414	4.10—5
Вода.	100.0	180—30	695	6.10—5
Метил-этил-кетон	100.0	480—340	1460	2.10—5
Ацетон.	99.3	742—480	1590	4.10—5
Метил-этил-кетон	99.5	750—520	1460	1.10—5
Ацетонитрил	99.9	757—620	2640	3.10—5
Пропионитрил	99.9	480—300	2830	8.10—5
Нитрометан.	99.9	407—220	2470	1.10—5
" этан.	99.9	215—120	2810	7.10—5
Метил амон.	99.8	620—340	377	1.10—5
Этил. "	99.8	550—280	422	1.10—5
" "	99.8	280—140	440	3.10—5
Пропил. "	99.8	150—70	503	4.10—5
" "	99.7	210—100	503	3.10—5
Аллил "	99.7	260—95	420	7.10—5
Диметил "	99.8	520—320	325	1.10—5
Диэтил "	99.8	185—65	380	6.10—5
Триэтил "	99.7	559—245	422	1.10—5
Пиридин "	99.7	170—80	1.01031	5.10—4
Этил формиат.	100 ⁰ .1	751—410	1.00808	3.10—5
Пропил "	100 ⁰ .2	753—375	889	1.10—5
Ивобутил "	100 ⁰ .1	530—390	953	3.10—5
Метил ацетон.	100 ⁰ .1	755—475	709	1.10—5
Пропил "	100.2	450—250	855	2.10—5
Метил пропионат	100.1	753—450	718	1.10—5
Этил "	100.3	563—265	823	2.10—5
Метил бутирот норм. . .	100.2	450—255	782	1.10—5

На некоторых веществах, приведенных в таблицах I и II, приходится остановиться несколько подробнее.

Так, ацетилен-дихлорид вызывал при комнатной температуре несколько своеобразные явления: при введении его в конденсатор стрелка электрометра, стоявшая перед тем вполне спокойно, начинала все время перемещаться вдоль

всей скалы взад и вперед и опять принимала вполне устойчивое положение, когда я удалял этот газ и заполнял конденсатор воздухом. Промыв конденсатор основательно рядом эвакуаций и заполнений его сухим воздухом, я оставил конденсатор на ночь под давлением в 2 м/м. За ночь давление успело повыситься до 10 м/м, чего до того тоже не случалось; проверяя показания электрометра, я из неустойчивого положения стрелки заключил, что давление внутри конденсатора повысилось от натекавшего за ночь из стенок адсорбированного ими газа, в чем я убедился из наступившего полного спокойствия стрелки электрометра, как только я снова откачал конденсатор; равным образом прекратилось и натекание конденсатора. Исследуя ацетилен-дихлорид при более высокой температуре в 100° , я этих явлений не наблюдал, хотя отдельные значения для E здесь отличаются друг от друга больше, чем это имело место для других паров.

Приведенные сейчас данные относительно ацетилен-дихлорида заставляют приписывать столь своеобразные явления, которые он обнаруживает при комнатной температуре, скорее абсорбции, а не ионизации, наступившей в нем.

Такого же рода предположение приложимо и к таким парам, как HCl , HBr и HJ , которые вели себя однако вполне нормально.

Данные, имеющиеся в литературе, не дают указаний на возможность какой-либо ионизации в условиях моих исследований. Так Fredenhagen ¹⁾ исследовал проводимость паров HCl в пламени, образующемся при сгорании хлора в струе водорода, и нашел, что проводимость такого пламени не отличается от таковой в пламени при сгорании CO ; затем F. Braun ²⁾ дает проводимость паров HCl в примененном им сосуде, при том накаливаемых до $1000-1200^{\circ}$, равной примерно 10^{-8} . Чтобы устранить однако всякое в этом отношении сомнение, я непосредственно определил электро-проводимость паров HCl , вернее, убе-

¹⁾ Ann. d. Ph. (4) 20. 133.

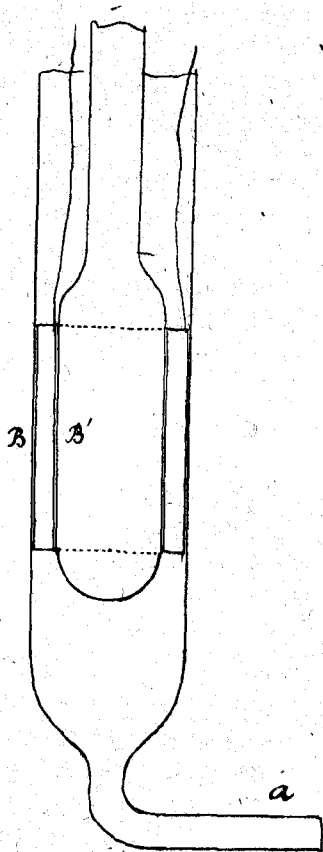
²⁾ Z. f. phys. Chem. 13, 158,

дился в том, что она меньше той, которая при моих наблюдениях могла фальсифицировать результаты

Ток, проходивший через мой конденсатор, при его емкости в 30 см, при напряжении в 120 volt и 100 переменых в секунду, равнялся прибл. 1.2×10^{-6} ампр.; для того, чтобы проводимость пара заметно не влияла на результаты, ток, обусловливаемый ею, не должен был превышать 1% этого тока, т.е. 1.2×10^{-8} ампр.

Чтобы в этом убедиться, я сконструировал прибор, показанный на чертеже фиг. 13, по размерам соответствовавший условиям в конденсаторе. Прибор этот аналогичен тому, которым пользовался G. C. Schmidt ¹⁾ при его исследованиях над проводимостью разных паров, между прочим также и органических жидкостей вроде CHCl_3 , ацетона и др., входящих в круг моих исследований и давших полное отсутствие какой-либо проводимости.

В и В' на фиг. 13 обкладки из платиновой фольги, к которым через длинные платиновые проволоки подводился ток от аккумуляторной батареи в 120 volt. Пары соляной кислоты подводились снизу через трубку а, пройдя предварительно через трубку, заполненную смесью асбеста с фосфорн. ангидридом; пропуская пары приблизительно в продолжение $\frac{3}{4}$ часа, через этот наверху открытый сосуд я посредством гальванометра D'Arsonval'я и зрительной трубы мог убедиться, что ток, проходивший через мою систему, не достигал величины 10^{-10} ампр., так что в интересовавшихся



фиг. 13.

¹⁾ Ann. d. Ph. (4) 35 401.

меня пределах и при условиях моей работы (низкой температуре и напряжении) пары соляной кислоты проводимости не обнаруживали.

Здесь же следует упомянуть еще о других опытах, принятых мной по иным соображениям, но также доказывающих отсутствие ионизации в исследованных мной газах и парах. Если бы таковое действие действительно наблюдалось, то оно во всяком случае зависело бы от напряжения, убывая вместе с ним и сходя на нет при некотором его значении, достаточно малом. Так как электропроводность должна повышать кажущуюся величину диэл. постоянной, то при уменьшении напряжения должна была бы уменьшиться также и диэл. постоянная, коль скоро электропроводность вообще сказывалась.

Опыт такого изменения диэл. постоянной в зависимости от напряжения не обнаружил.

Наблюдения в этом направлении производились след. образом.

Оставляя все прочее без изменения, я переносил вдоль сопротивлений R_1 и R_2 на известную долю их ($1/4$, $1/5$, $1/10$) точку, от которой ток ответвлялся к конденсаторам и одновременно заряжал и стрелку. Таким образом первоначальным сопротивлениям R_1 и R_2 соответствовали теперь некоторые новые R_1' , R_2' , R_1'' , R_2'' и т. д. составляющие пригл. $1/4$, $1/5$ и $1/10$ первоначальных; они мною были точно измерены.

В качестве исследуемого объекта мною была взята синильная кислота HCN, имеющая особенно большую диэл. постоянную. Данные для нее след.:

Т а б л и ц а III.

Напряжение поля.	Соотв. значение для E.	Температ.
$1/5$	1.0224	16.7
$1/4$	1.0224	"
$1/10$	1.0223	"
$1/1$	1.0224	"

Изменение напряжения от 120 до прибл. 12 volt таким образом сколько-нибудь заметно на диэл. постоянную сильной кислоты не влияло.

По поводу примененного метода я хочу сделать еще одно небольшое добавление.

Ввиду того, что Boltzman и Klemencic доказали пропорциональность между величиной ϵ — ρ и давлением, только для таких газов, как воздух (перманентных), для паров вроде $СМ_3Сl$, $СМ_3С$ и пр., особенно при комнатной температуре, эта пропорциональность могла быть подвергнута сомнению, так как подобные газы в значительно большей мере отклоняются также и от так наз. идеального состояния; поэтому я на примере хлор-этила решил проверить эту зависимость, по крайней мере на столько, на сколько я при вычислениях по формуле 4 и 4' по двум каким-либо давлениям (напр. 30 и 105, m/m в случае ацетил-хлорида, 25—80 m/m для иод-этила) экстраполяцией находил значение для нормального давления в 760 с/м. Хлор-этил мной был выбран ввиду того, что его давление можно было вариировать в значительных пределах и таким образом из разных областей давления и степени насыщения пара экстраполировать значение для нормального давления в 760 m/m. Приведенные ниже результаты показывают, что подобного рода экстраполяция вполне допустима.

Т а б л и ц а IV.

Исследуемый газ.	Темп. набл.	В каких пределах вариир. дав. В—В' в m/m.	Значение для ϵ .	ϵ в среднем.	Среднее отклонение отдельн. рез.
$С_2 Н_5 Сl$	16°.5	265—190	1.01365	1.01360 ±	00003
		350—260	1.01362		
		190—100	1.01350		
		430—350	1364		
		112—45	1360		

Каких-либо систематических отклонений в сторону более высоких или более низких пределов давления приведенная

таблица не показывает. Отдельные результаты показывают притом то же самое отклонение от некоторого среднего значения, как и в том случае, когда пределы эти оставались все время одинаковыми.

Ограничиваясь по поводу приведенного мною материала пока сделанными сейчас заключениями, я привожу еще таблицу, из которой должно явствовать, насколько добытые мною числа соответствуют полученным ранее другими наблюдателями.

Т а б л и ц а V.

ВЕЩЕСТВО.	Температура.	ε по 1) Klemen- sic'y.	ε по 2) Лебедеву.	ε по 3) Baedeker'y.	ε по Порту.
Воздух	0°	1.000586	—	—	1.000586
Окись углерод . .	0°	695	—	—	706
Углекислота . . .	0°	984	—	—	994
Метан	0°	958	—	—	886
Этилен	0°	1.001456	—	—	1.001428
Хлор-этил	0°	1552	—	—	1440
Бром-этил	0°	1546	—	—	1490
Бензол	100°	—	1.0027	1.00292	1.00274
Этилов. спирт . .	100°	—	65	647	} при 110°
Метилов. спирт . .	100°	—	57	600	
Этил-формат . . .	100°	—	83	—	808
Метил-ацетат . . .	100°	—	73	—	709

1) Числа добытые Boltzmann'ом (l. c.) соответствуют вполне числам Клеменчича. Я привожу числа только последнего, ввиду того, что им исследовано большее число паров.

2) P. Lebedew, An. d. Phys. 44 p. 288, 1891. В табл. Lando et-Börnstein'a в числах П. Н. Лебедева вкралась ошибка, что проф. Baedeker мне подтвердил письменно.

3) K. Baedeker, Zeitsch. f. phys. Chem. 36 p. 306, 1901.

4) G. Pohrt, Ann. d. Phys. (4) 42. 569 (1913).

Заметное расхождение между моими данными и данными Klemencic'a в случае метана объясняется, как я уже указывал выше, тем, что я тщательно освобождал его от углеводородов с большим содержанием угля, чего Klemencic не делал. Хлор-этил мною определялся неоднократно (см. выше), при том он при двух разных температурах оказывался почти в одинаковом отношении меньше бром-этила, для которого мои данные опять более или менее совпадают с данными Klemencic'a.

С числами П. Н. Лебедева мои данные сходятся более или менее хорошо. Данные Baedeker'a, которые для сравнимости пришлось бы еще несколько увеличить, ввиду примененной им более высокой температуры, от моих чисел и чисел, данных П. Н. Лебедевым, заметно отклоняются.

Ввиду того, что мне представлялось желательным расширить круг исследуемых мною веществ также и на соединения ароматического ряда, кипящие однако значительно выше и проявляющие интересные структурные разнообразия, я попытался повысить температуру бани, заменив воду хлор-бензолом, дающим согласно исследований Jung'a ¹⁾ баню с весьма постоянной температурой, при чем можно было, варьируя давление, под которым кипит это вещество, менять и температуру бани в любых интервалах, что естественно приводило к исследованию также и температурного коэфф. диэл. постоянных. Этот вопрос сам по себе весьма интересен и насыщен, как показывают теоретические работы Debye'a ²⁾ и С. А. Богуславского ³⁾.

Ниже я хочу сообщить кое-какие предварительные данные также и по этому вопросу, хотя вообще выяснилось что для т. н. сложных эфиров, мною исследованных в первую голову, повышение температуры выше 100° уже не безопасно, так как начинают сказываться признаки их разложения. А как-раз эти вещества и их температурный коэф-

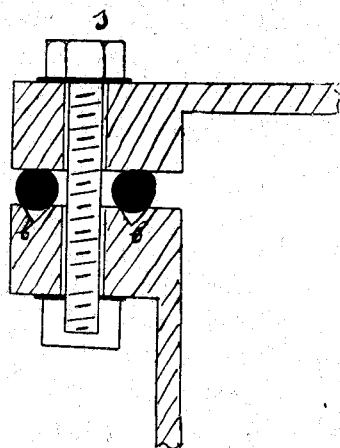
¹⁾ См. Lando et Börnstein, 4 издание p. 391, а также Jung, Journ. chem. Soc. 55, 486 (1889).

²⁾ Phys. Zeit. 13 p. 97, 1912.

³⁾ Phys. Zeit. 15 p. 283, 1914.

фициент на основании добытого мною материала мне представлялись особенно интересными, по соображениям несколько иного характера, чем приводимые в выше цитированных работах Debeу'ом и Богуславским.

Принципиальных затруднений (непостоянство температуры, напр.) при осуществлении намеченного выше плана мне встретить не пришлось; с чисто технической точки зрения я наткнулся однако на некоторые трудности в деталях. О небольшом изменении, которое повлекла за собой более высокая температура, я говорил уже выше. Оно ка-



Фиг. 14.

салось более надежного способа сочленения стеклянных частей прибора с металлическими. Затем следовало позаботиться о том, чтобы давление, под которым кипит жидкость бани и которое надлежало менять, могло быть поддержано с достаточным постоянством, необходимым для поддержания постоянной температуры внутри котла.

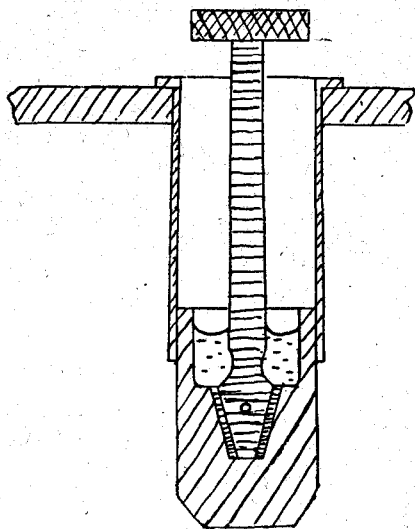
Детали новой конструкции видны из приложенных при сем чертежей.

Фиг. 14 показывает, как достигался надежный затвор между знач-

ительно утолщенным ободком котла и крышкой, предварительно друг к другу притертыми наждаком и пемзой. В ободке были выточены две рейки b_1 , b по разные стороны от болтов s , которыми крышка и ободок скреплялись; в них прокладывались две свинцовые проволоки a толщиной от 3 до 4 м/м, изогнутые и спаянные в стык на своих концах; эти кольца затем затягиванием болтов, под головку и гайку которых подкладывались свинцовые кружки, расплющивались постепенно до тех пор, пока образовавшаяся прослойка свинца не держала достаточно надежное пониженное давление, доходившиеся милл. до 100. Подобный же способ скрепления применялся и в месте a фиг. 10; в таких местах как b и c (фиг. 10) котел запаивался оловом. Нижний край был вынесен наружу через отверстие в крышке, к которому

он плотно подходил и которое кругом заливалось оловом. Доступ к другому крану происходил через широкую латунную трубку, припаянную к крану и крышке, как видно из чертежа (фиг. 15).

Ввиду того, что кипячение хлор-бензола должно было производиться весьма интенсивно, чтобы температура во всех частях котла, укутанного толстым слоем асбеста, была одинакова и постоянна, был поставлен холодильник из широкой тонкостенной латунной трубки, вылуженной изнутри и окруженной цинковой оболочкой. Диаметр этой трубки равнялся 2 см., нижний ее конец припаявался через насадку к крышке, а у верхнего конца помощью резиновой пробки вставлялась длинная и широкая стеклянная трубка, служившая для сообщения котла с баллоном в 10 литр., поддерживавшим постоянное давление в котле. Баллон этот был соединен с барометром, показаниями которого на основании таблиц, данных Jung'ом ¹⁾, и определялась главным образом температура.



Фиг. 15.

Котел был изнутри вылужен; конденсатор и прочие металл. части отниккелированы, так что хлор-бензол, несмотря на длительное кипячение, не изменялся, давая при перегонке, которой он перед заполнением котла подвергался, весьма постоянную точку кипения.

Кипячение испытуемой жидкости производилось теперь вне котла, в колбе, показанной на прилагаемом чертеже (фиг. 16); из капельницы (см. выше фиг. 11) жидкость через трубку холодильника попадала в колбу, где приводилась

¹⁾ См. выше.

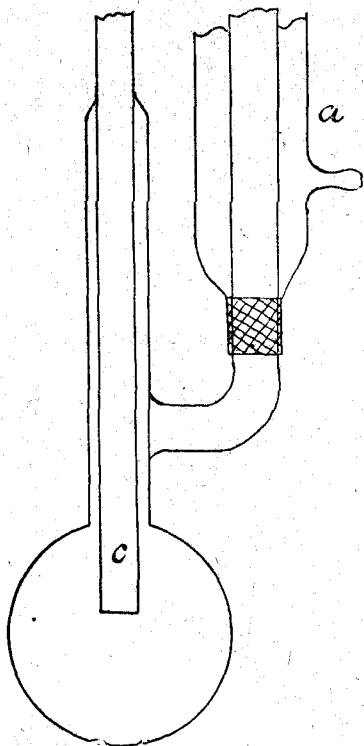
в кипение и через внутреннюю трубку С, спаянную со старым кипяильником (фиг. 10), попадала через него и змеевик в конденсатор; между этой колбой и старым кипяильником снаружи был для удобства поставлен еще фарфоровый кран, заливавшийся ртутью и применявшийся без смазки.

Общий ход наблюдений тот же, как написанный выше, с той только разницей, что делались под-ряд наблюдения

для нескольких температур, отстоящих друг от друга на 10° , т.-е. начиная от 100° при 110° , 120° и 130° или в обратном направлении от 130° до 100 , причем каждый раз на основании того же признака, как и выше, выжидалось достаточное время для установки следующей более высокой или более низкой температуры, причем для всего ряда наблюдений требовалось от 3 до 4 час.

При правильном ходе наблюдений диэл. постоянные должны совпадать для одинаковых температур, независимо от того, в каком направлении производилось изменение температуры в данном ряде измерений.

Насколько это имело место, видно из данных, приведенных для бензола, с которым все подобные предварительные наблюдения велись, ввиду его большо-



Фиг. 16.

шого постоянства в химическом отношении.

16. IV—915

C_6H_6 , т. кип. 79.8—80.0.

↓	Е 100° = 1.00274	↑	273
↓	Е 110° = 263	↑	263
↓	Е 120° = 255	↑	256
↓	Е 130° = —	↑	250

23. IV—915

C_6H_6 , т. кип. 80.0—80.2.

↓	1.00274
↓	264
↓	255
↓	—

Стрелки указывают последовательность, в которой происходило изменение температуры.

В табличке VI затем приведены данные для некоторых паров, мною исследованных в интервале от 100° до 130°.

Т а б л и ц а VI.

Температура. Вещество.	100°	110°	120°	130°
Бензол.	1.00274	1.00263	1.00255	1.00250
Этилов. спирт.	1.00600	1.00570	1.00543	1.00518
Муравьиная кислота . . .	—	—	—	1.00830
Уксусная кислота. . . .	—	—	1.00838	1.00849

Намеченный здесь способ определения температурного коэф. диэл. постоянных я рассчитываю распространить на более широкий интервал температур от 50° до 180°.

О волнах установившегося вида на поверхности тяжелой жидкости.

А. И. Некрасов.

(Доложено на заседании Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 18 февраля 1917).

В настоящей работе мы рассматриваем плоско-параллельное волновое движение тяжелой несжимаемой жидкости, и при том такое, что касательная к профилю волны изменяется непрерывно. Примем одну из плоскостей, в которых совершается движение, за плоскость xOy , направим ось Oy вертикально вверх, ось Ox —горизонтально. Обозначим через u и v проекции скорости q частицы жидкости соответственно на оси Ox и Oy , через ρ и p —плотность и давление жидкости, через g —ускорение, обусловливаемое силою тяжести. Предположим, что глубина жидкости бесконечно велика, и рассмотрим такое движение жидкости, что на бесконечно большой глубине она течет параллельными струйками в сторону положительных абсцисс с постоянною скоростью s , тогда как на поверхности ее частицы описывают волнообразную линию, симметричную и периодически воспроизводящуюся. Тогда, придавая всей жидкости скорость s , мы получим волны, распространяющиеся в сторону отрицательных абсцисс по поверхности бесконечно глубокой жидкости, покоящейся на бесконечности. Пусть будут φ и ψ потенциал скоростей и функция тока; тогда

$$u = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\partial\psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = +\frac{\partial\psi}{\partial x}. \quad (1)$$

Уравнения гидродинамики для установившегося движения

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x},$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} - g$$

дают интеграл

$$\frac{p}{\rho} + gy + \frac{1}{2} q^2 = \text{Const.}$$

На свободной поверхности имеем

$$C - 2gy = q^2. \quad (2)$$

Введем комплексные переменные $z = x + iy$ и $w = \varphi + i\psi$. Пусть свободная поверхность жидкости характеризуется уравнением $\psi = 0$; на бесконечно большой глубине должно быть $\psi = +\infty$. Область, занятая одною волною на плоскости переменного z , изобразится на плоскости переменного w бесконечною полоскою, ограниченною снизу отрезком действительной оси, а с боков—двумя прямыми $\varphi = \text{Const.}$ Введем вспомогательное переменное $u = \xi + i\eta$ и изобразим область, занятую одною волною, на круге C с радиусом равным единице, проведенным из начала координат плоскости переменного u так, чтобы окружность круга соответствовала свободной поверхности, а бесконечно удаленной области волны соответствовала точка $u = a$ внутри круга. Из дальнейшего нетрудно будет убедиться, что a должно быть действительно, чтобы волна имела симметричный вид. При отыскании зависимости между переменными w и u заметим, что функция ψ должна быть равна нулю на окружности круга C и стремиться к $+\infty$ при приближении u к a . Функция φ должна быть всюду конечной и возрастать на постоянное количество при обходе вокруг точки a . Эти условия достаточны для определения функции w , и мы получаем

$$w = \frac{\lambda c i}{2\pi} \text{Log} \left(\frac{1 - au}{u - a} \right), \quad (3)$$

где λ — некоторое постоянное. Связь между z и u мы установим при помощи дифференциального соотношения

$$\frac{dz}{du} = \frac{\lambda i}{2\pi} \frac{1}{u-a} \frac{f(u)}{f(a)}, \quad f(u) = 1 + a_1 u + a_2 u^2 + \dots, \quad (4)$$

где $f(u)$ — целый ряд. Взяв интеграл вдоль окружности C

$$\int_{(C)} \frac{dz}{du} du = \frac{\lambda i}{2\pi} \frac{1}{f(a)} \int \frac{f(u) du}{u-a} = -\lambda,$$

мы видим, что λ есть длина волны. Обозначим через ω угол образуемый направлением скорости в данной точке с осью Ox . Тогда $-\frac{dw}{dz} = qe^{-i\omega}$, причем $\frac{dw}{dz} = \frac{dw}{du} \cdot \frac{dz}{du}$. Вычислим эту производную для точки $u = a$; мы имеем

$$\frac{dw}{du} = -\frac{\lambda ci}{2\pi} \frac{1-a^2}{(u-a)(1-au)}, \quad (5)$$

и

$$\left. -\frac{dw}{dz} \right|_{u=a} = +c.$$

Таким образом формулы (3) и (4) удовлетворяют условию на бесконечности. Вводя полярный угол θ , мы на окружности круга C будем иметь $u = e^{i\theta}$. Полагая в формуле (4) $u = e^{i\theta}$ и разделяя действительную и мнимую часть, получим дифференциальные уравнения профиля волны

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{d\theta} &= -\frac{\lambda}{2\pi f(a)} \frac{(a_1-a)\cos\theta + (a_2-a_1a)\cos 2\theta + (a_3-a_2a)\cos 3\theta + \dots}{1-2a\cos\theta+a^2} \\ \frac{dy}{d\theta} &= -\frac{\lambda}{2\pi f(a)} \frac{(a_1-a)\sin\theta + (a_2-a_1a)\sin 2\theta + (a_3-a_2a)\sin 3\theta + \dots}{1-2a\cos\theta+a^2} \end{aligned} \right\} (6)$$

Будем обозначать результат замены знака при i на обратный черточкою, поставленною над функциею. Тогда

$$q^2 = \frac{dw}{dz} \frac{d\bar{w}}{d\bar{z}} = \frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} \cdot \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}}.$$

Но

$$\frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} = \frac{\lambda^2 c^2}{4\pi^2} \frac{(1-a^2)^2}{(1-2a\cos\theta+a^2)^2},$$

$$\frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \frac{1}{(1-2a\cos\theta+a^2)} \frac{f(e^{i\theta})f(e^{-i\theta})}{[f(a)]^2};$$

отсюда находим

$$q^2 = \frac{c^2(1 - \alpha^2)^2 [f(\alpha)]^2}{(1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2) f(e^{i\theta}) f(e^{-i\theta})} \quad (7)$$

Дифференцируя соотношение (2) по θ , получим условие на поверхности, которому должны удовлетворять коэффициенты a_k ,

$$-2g \frac{dy}{d\theta} = \frac{d(q^2)}{d\theta} \quad (8)$$

Чтобы упростить вычисления, мы ограничимся в настоящей статье предположением, что $\alpha = 0$.

Найдем сначала проекции на оси координат количества движения, соответствующего одной волне. Обозначая эти проекции через P и Q , имеем

$$P = \rho \iint (u - c) dx dy, \quad Q = \rho \iint v dx dy.$$

Но

$$dx dy = \frac{dz}{du} \frac{dz}{d\bar{u}} r dr d\theta, \quad 2u = - \left(\frac{dw}{dz} + \frac{d\bar{w}}{d\bar{z}} \right), \quad 2iv = + \left(\frac{dw}{dz} - \frac{d\bar{w}}{d\bar{z}} \right)$$

Поэтому

$$P = - \frac{\rho}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \left[\frac{dw}{du} \frac{dz}{d\bar{u}} + \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} \frac{dz}{du} + 2c \frac{dz}{du} \frac{dz}{d\bar{u}} \right] r dr d\theta,$$

$$Q = + \frac{\rho}{2i} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \left[\frac{dw}{du} \frac{dz}{d\bar{u}} - \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} \frac{dz}{du} \right] r dr d\theta.$$

Так как при $\alpha = 0$

$$\frac{dw}{du} + \frac{\lambda c i}{2\pi u}, \quad \frac{dz}{d\bar{u}} = \frac{\lambda i}{2\pi u} + \frac{\lambda i}{2\pi} (a_1 + a_2 u + a_3 u^2 + \dots),$$

то

$$P = - \frac{\lambda^2 \rho}{4\pi} c \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} a_n^2, \quad Q = 0. \quad (9)$$

Для живой силы будем иметь

$$2T = \rho \iint [(u - c)^2 + v^2] dx dy = \rho \int_0^{2\pi} \int_0^1 \left(\frac{dw}{du} + c \frac{dz}{d\bar{u}} \right) \times \left(\frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} + c \frac{dz}{d\bar{u}} \right) r dr d\theta.$$

Отсюда получим

$$2T = \frac{\lambda^2 \rho}{4\pi} c^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} a_n^2. \quad (10)$$

Мы видим, что

$$P = - \frac{\partial T}{\partial c}, \quad (11)$$

т.е. скорость волны с аналогична обычной скорости движения. Переходя к вычислению потенциальной энергии V одной волны, предположим, что ось Ox расположена вдоль поверхности невозмущенной жидкости. Тогда

$$V = g\rho \iint y dy dx = \frac{g\rho}{2} \int \eta^2 dx,$$

где η —ордината возмущенной поверхности. Мы имеем

$$\eta = \frac{\lambda}{2\pi} \left(a_1 \cos \theta + \frac{1}{2} a_2 \cos 2\theta + \frac{1}{3} a_3 \cos 3\theta + \dots \right),$$

$$dx = - \frac{\lambda}{2\pi} (1 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos 2\theta + a_3 \cos 3\theta + \dots) d\theta,$$

и

$$V = \frac{g\rho}{2} \frac{\lambda^3}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} \left(a_1 \cos \theta + \frac{1}{2} a_2 \cos 2\theta + \dots \right)^2 \times \\ (1 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos 2\theta + \dots) d\theta.$$

Вычисляя, получим

$$V = \frac{g\rho\lambda^3}{32\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_n a_m a_{n+m}}{n+m} + \frac{a_n a_m a_{m-n}}{nm} + \frac{a_n a_m a_{n-m}}{nm} \right]. \quad (12)$$

Удерживая высшие члены, будем иметь

$$V = \frac{g\rho\lambda^3}{16\pi^2} \left(a_1^2 + \frac{a_2^2}{4} + \frac{a_3^2}{9} + \dots \right). \quad (13)$$

Для вычисления скорости волны c , воспользуемся условием на поверхности в форме (2); его можно представить еще иначе

$$(C - 2g\eta) \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} = \frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}}.$$

Но

$$\frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} = \frac{\lambda^2 c^2}{4\pi^2}, \quad \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \left(1 + a_1 e^{i\theta} + \dots \right) \left(1 + a_1 e^{-i\theta} + \dots \right) =$$

$$= \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \left(b_0 + 2b_1 \cos \theta + 2b_2 \cos 2\theta + \dots \right).$$

Поэтому условие на поверхности принимает следующий вид, где положено $C = \frac{g\lambda}{\pi} A$,

$$\left(A - a_1 \cos \theta - \frac{1}{2} a_2 \cos 2\theta - \frac{1}{3} a_3 \cos 3\theta - \dots \right) \left(b_0 + b_1 \cos \theta + \right.$$

$$\left. + b_2 \cos 2\theta + \dots \right) = \frac{c^2 \pi}{g\lambda}.$$

Отсюда способом сравнения коэффициентов мы получим уравнения для определения как количеств a_k , так и c^2 .

Для c^2 будем иметь

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} \frac{a_1 b_0^2 + b_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_{n+1} b_n}{n+1} + \frac{a_n b_{n+1}}{n} \right) - 4b_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n b_n}{n}}{b_1} \quad (14)$$

Удерживая первые члены разложений, найдем

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} \frac{1 - 2a_1^2 - \frac{1}{2} a_2 + a_1^4 - \frac{1}{2} a_2^2 - a_1 a_3 - \frac{17}{2} a_1^2 a_2 - \frac{1}{6} \frac{a_2 a_3}{a_1}}{1 + a_2 + \frac{a_1 a_3}{a_1}}. \quad (15)$$

Для бесконечно низкой волны, когда коэффициентами a_k можно пренебречь, получим

$$c = c_0 = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}.$$

Вставляя это выражение в формулу (13) для V , будем иметь

$$V = \frac{\rho \lambda^3 c_0^2}{8\pi} a_1^2.$$

С той же степенью точности для T получим по формуле (10)

$$T = \frac{\rho \lambda^2 c_0^2}{8\pi} a_1^2.$$

Таким образом, в первом приближении полная энергия волны распадается пополам на кинетическую и потенциальную.

При определении коэффициентов a_k мы приходим к системе уравнений, строгое решение которой вследствие ее сложности невозможно. Взяв для c^2 выражение (14), мы удовлетворим только двум первым из этих уравнений. Поэтому, ограничиваясь этой степенью точности, мы можем говорить про установившиеся волны различных типов. Например, положим

$$z = \frac{\lambda i}{2\pi} (\text{Log } u + a \sin u).$$

Здесь

$$a_1 = a, a_2 = 0, a_3 = -\frac{1}{2} a, \dots,$$

и для скорости c получаем

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} \left(1 - \frac{3}{2} a^2 + a^4 + \dots \right).$$

Высота волны H равна

$$H = \frac{\lambda}{\pi} a \sin \Gamma = \frac{\lambda}{\pi} a \sin \frac{180^\circ}{\pi}.$$

Профиль волны определяется формулами

$$x = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\theta + a \cos (\cos \theta) \sin \text{hyp} (\sin \theta) \right],$$

$$y = \frac{\lambda}{2\pi} a \sin (\cos \theta) \cos \text{hyp} (\sin \theta).$$

Рассмотрим еще случай, когда

$$z = \frac{\lambda i}{2\pi} (\text{Log } u + a \text{sn } u),$$

причем примем, для простоты вычислений, что периоды $K=K'$ и множитель равен единице. Тогда

$$\sqrt{\frac{2K}{\pi}} = 1 + 2e^{-\pi} \left(1 + e^{-3\pi} + e^{-8\pi} + \dots \right),$$

и, следовательно, круг C находится внутри квадрата периодов. В этом случае

$$a_1 = a, a_2 = 0, a_3 = -\frac{1}{2} (1 + k^2) a, \dots, \sqrt{k} = \frac{H_1(0)}{\Theta_1(0)};$$

скорость, высота и профиль волны определяются формулами

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} \left[1 - \frac{1}{2} (3 - k^2) a^2 + a^4 + \dots \right], \quad H = \frac{\lambda}{\pi} a \operatorname{sn} \theta,$$

$$x = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\theta + a \frac{\operatorname{sn}(\sin\theta) \operatorname{cn}(\sin\theta) \operatorname{cn}(\cos\theta) \operatorname{dn}(\cos\theta)}{1 - \operatorname{sn}^2(\sin\theta) \operatorname{dn}^2(\cos\theta)} \right],$$

$$y = \frac{\lambda}{2\pi} a \frac{\operatorname{sn}(\cos\theta) \operatorname{dn}(\sin\theta)}{1 - \operatorname{sn}^2(\sin\theta) \operatorname{dn}^2(\cos\theta)}.$$

Перейдем к рассмотрению волн на поверхности тяжелой жидкости с постоянной глубиною h . Будем изображать область плоскости z , занятую одною волною, внутри кругового кольца плоскости вспомогательного переменного u так, чтобы внешняя окружность с радиусом, равным единице, соответствовала свободной поверхности жидкости, а внутренняя окружность с радиусом, равным r_0 , — дну. Мы положим

$$w = -\frac{\lambda c i}{2\pi} \operatorname{Log} u, \quad \frac{dz}{du} = \frac{\lambda i}{2\pi} \frac{1}{u} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{2} \left(\frac{u^n}{r_0^n} + \frac{r_0^n}{u^n} \right) \right]. \quad (16)$$

Из формул (16) получаем

$$-h = \frac{\lambda}{2\pi} \log r_0, \quad \psi_0 = -\frac{\lambda c}{2\pi} \log r_0,$$

т.е.

$$r_0 = e^{-\frac{2\pi h}{\lambda}}, \quad \psi_0 = ch. \quad (17)$$

Таким образом, с есть средняя с скорость поток а. Профиль волны определяется формулами

$$\begin{aligned} x &= \frac{\lambda}{2\pi} \left[\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{n} \operatorname{coshyp} \left(\frac{2\pi n h}{\lambda} \right) \sin n\theta \right], \\ y &= \frac{\lambda}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{n} \operatorname{sinhyp} \left(\frac{2\pi n h}{\lambda} \right) \cos n\theta. \end{aligned} \quad (18)$$

Найдем скорость течения жидкости c' на дне, где $u = r_0 e^{i\theta}$; мы будем иметь

$$c' = - \frac{dw}{dz} = \frac{c}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\theta}. \quad (19)$$

Вычисляя проекции P и Q количества движения на оси Ox и Oy и живую силу T по формулам.

$$P = - \frac{\rho}{2} \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^1 \left[\frac{dw}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} + \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} \frac{dz}{du} + 2c \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} \right] r dr d\theta,$$

$$Q = \frac{\rho}{2i} \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^1 \left[\frac{dw}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} - \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} \frac{dz}{du} \right] r dr d\theta,$$

$$2T = \rho \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^1 \left(\frac{dw}{du} + c \frac{dz}{du} \right) \left(\frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} + c \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} \right) r dr d\theta,$$

будем иметь

$$P = - \frac{\rho \lambda^2 c}{8\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n^2}{n} \operatorname{sinhyp} \left(\frac{4\pi n h}{\lambda} \right), \quad Q = 0, \quad (20)$$

и

$$2T = \frac{\rho \lambda^2 c^2}{8\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n^2}{n} \operatorname{sinhyp} \left(\frac{4\pi n h}{\lambda} \right). \quad (21)$$

Мы видим, что и в этом случае имеет место соотношение

$$P = - \frac{\partial T}{\partial c}.$$

Вычисление потенциальной энергии V произведем по формуле

$$V = \frac{g\rho}{2} \int \eta^2 dx,$$

где η — ордината возмущенной поверхности. Вводя обозначения

$$a_n \sin \text{hyp} \left(\frac{2\pi n h}{\lambda} \right) = c_n, \quad a_n \cos \text{hyp} \left(\frac{2\pi n h}{\lambda} \right) = f_n,$$

получим

$$V = \frac{g\rho\lambda^3}{32\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_n c_m f_{n+m}}{nm} + \frac{c_n c_m f_{m-n}}{nm} + \frac{c_n c_m f_{n-m}}{nm} \right].$$

Удерживая высшие члены, будем иметь

$$V = \frac{g\rho\lambda^3}{16\pi^2} \left(c_1^2 + \frac{c_2^2}{4} + \frac{c_3^2}{9} + \dots \right).$$

Переходим к вычислению скорости волны c . Для этого воспользуемся условием на поверхности

$$(C - 2g\eta) \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} = \frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}}.$$

Но мы имеем

$$\frac{dw}{du} \frac{d\bar{w}}{d\bar{u}} = \frac{\lambda^2 c^2}{4\pi^2}, \quad \eta = \frac{\lambda}{2\pi} \left(c_1 \cos \theta + \frac{1}{2} c_2 \cos 2\theta + \frac{1}{3} c_3 \cos 3\theta + \dots \right).$$

Полагая, как и выше, $C = \frac{g\lambda}{\pi} A$, получим

$$\left(A - c_1 \cos \theta - \frac{1}{2} c_2 \cos 2\theta - \dots \right) \left(k_0 + k_1 \cos \theta + k_2 \cos 2\theta + \dots \right) = \frac{c^2 \pi}{g\lambda}.$$

Здесь

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} = k_0 + k_1 \cos \theta + k_2 \cos 2\theta + \dots$$

В первом приближении находим

$$C^2 = gh \frac{\text{tg hyp} \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right)}{\left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right)}. \quad (22)$$

Удерживая первые члены в выражениях кинетической и потенциальной энергии, будем иметь

$$T = \frac{\rho\lambda^2 c^2}{16\pi} a_1^2 \sin \text{hyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right), \quad V = \frac{g\rho\lambda^3}{16\pi^2} a_1^2 \sin^2 \text{hyp} \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right).$$

Заменяя в выражении для живой силы c^2 его значением по формуле (22), получим $T = V$, т.е. и в этом случае полная энергия волны распадается пополам на кинетическую и потенциальную. Составляя произведение $\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}}$, будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{dz}{du} \frac{d\bar{z}}{d\bar{u}} &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \operatorname{coshyp} \left(\frac{2\pi n h}{\lambda} \right) \cos n\theta + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_m a_n \operatorname{coshyp} \frac{2\pi(m+n)h}{\lambda} \cos(m-n)\theta \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_m a_n \operatorname{coshyp} \frac{2\pi(m-n)h}{\lambda} \cos(m+n)\theta. \quad (m > n) \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} k_0 &= 1 + a_1^2 \operatorname{coshyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right) + a_2^2 \operatorname{coshyp} \left(\frac{8\pi h}{\lambda} \right) + \dots, \\ k_1 &= 2a_1 \operatorname{coshyp} \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) + a_1 a_2 \operatorname{coshyp} \left(\frac{6\pi h}{\lambda} \right) + \\ &+ a_2 a_3 \operatorname{coshyp} \left(\frac{10\pi h}{\lambda} \right) + \dots, \\ k_2 &= 2a_2 \operatorname{coshyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right) + a_1^2 + a_1 a_3 \operatorname{coshyp} \left(\frac{8\pi h}{\lambda} \right) + \dots, \\ &\dots \end{aligned}$$

Вставляя эти значения коэффициентов k в условие на поверхности, мы будем иметь для c^2 выражение

$$\begin{aligned} c^2 &= gh \frac{\operatorname{tghyp} \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right)}{\left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right)} \times \\ &\frac{1 + a_1^2 \left[2 \operatorname{coshyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right) - 1 \right] + a_2 \left[3 \operatorname{coshyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right) + \frac{1}{2} \right] + \dots}{1 + a_2 \left[\operatorname{coshyp} \left(\frac{4\pi h}{\lambda} \right) - 1 \right] + \dots}. \quad (23) \end{aligned}$$

О новых агрегатных константах коллоидов, — точки эластичности и мертвой температуры.

И. И. Остромысленский.

Доложено на заседании Московского Физического Общества имени П. И. Лебедева 8 декабря 1918.

III сообщение ¹⁾.

Об агрегатных константах диоксидаминоарсенобензола (сальварсана) и о температурной кривой вязкости этого вещества.

Как известно, коллоиды обладают неопределенными физическими свойствами. Все их „константы“ изменяются во времени. Изменяется изо-дня в день и уравнение температурной кривой этих свойств, но два характерных излома ее, т. е. две типичные температурные точки, остаются по моим наблюдениям строго постоянными. Они являются агрегатными константами коллоидов. Еще в 1916 году мне удалось распознавать, индивидуализировать и отождествлять различные каучуки при помощи этих констант ²⁾, подобно тому, как различные жидкие и кристаллические вещества индивидуализируются при помощи точки плавления и температуры кипения. Избегая гипотез, можно определить наши константы, как температуры, при которых температурная кривая физических свойств

¹⁾ Первое сообщение смотр. Журнал-Русского Физ.-Хим. Общ. XLVII, стр. 1374; второе—там же, стр. 1401, 1915.

²⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. XLVIII, стр. 1071, 1916.

данного соединения перестает быть аналитической кривой. Первая (низшая) из этих констант была обозначена мною „мертвой точкой“; вторая (высшая)— „температурой эластичности“.

Коллоиды в изолированном состоянии, как, напр., различные каучуки, теряют при мертвой точке все эластические и пластические свойства. Тогда они легко растираются в ступке в тонкий порошок. Напротив, при повышении температуры до точки эластичности, коллоиды переходят из „пластического“ в „эластическое“ состояние, приобретая, между прочим, совокупность эластических и упругих свойств природного каучука.

В противоположность температуре плавления или точкам кипения различных веществ, агрегатные константы коллоидов можно измерять даже в слабых (10%-ных) растворах препарата.

Ближайшей очередной задачей в данной области являлось между прочим изучение агрегатных констант у разнообразных коллоидных соединений. Я остановился пока на сальварсане. Результат этого исследования и составляет предмет настоящей статьи.

Сальварсан, т.е. диоксидаминоарсенобензолдихлоргидрат, существует, подобно белкам, каучуку и другим коллоидам в трех различных физических состояниях, или, как это принято говорить, в трех модификациях: растворимой, нерастворимой и в модификации только набухающей в растворителях. Через желатину и животные мембраны этот препарат не проникает; при фильтрации по способу Мальфитано—остается на фильтре. Далеко не всегда сальварсан получается в форме тонкого изящного светло-желтого порошка. При осторожном удалении растворителей (напр., нагреванием *in vacuo*, ниже точки кипения; испарением при норм. температуре и т. п.), он принимает вид сплошной просвечивающей массы или же прозрачной стекловидной пленки коричневатого цвета, напоминающей столлярный клей и сохраняющей форму сосуда; излом—стеклянный. При осаждении эфиром спиртовых растворов этой пленки, вещество снова выделяется в форме тонкого светло-желтого порошка.

Набухая в различных средах, сальварсан может получить, при определенных температурных условиях, совокупность эластических и упругих свойств каучука. Скатанный в шарик, он прыгает тогда, при падении или ударе, как резиновый мяч.

Сальварсан существует и в кожистой, пластической и желатино-подобной форме. Несомненно, что это вещество надо отнести к классу типичных эмульсоидов.

Лежат ли агрегатные константы сальварсана в пределах измерения? Ниже мною приводятся таблицы вязкости и поверхностного натяжения 5% и 10%-ных растворов сальварсана в воде и в метиловом спирте. Эти физические свойства каждого раствора измерялись одновременно, при помощи прибора, который был предложен мной и И. М. Келбасинской ¹⁾.

Читатель, конечно, заметит на некоторых наших кривых резкий излом (смотри таблицы и чертежи к ним: 9, 12, 14 и 18). Ясно, что эти изломы лежат за пределами опытной ошибки. Однако все остальные полученные мною температурные кривые подчиняются на всем своем протяжении уравнению логарифмической кривой:

$$y = a + be^{xz}$$

Они не имеют никаких изломов. Чем же объясняется эта разница?

Таблицы показывают, что вязкость и поверхностное натяжение растворов сальварсана изменяются во времени крайне резко и быстро. Не менее резко изменяется и ход соответств. температурной кривой, хотя уравнение этой кривой остается каждый раз логарифмическим.

Может быть, избранные мною физические свойства сальварсана не являются подходящим объектом измерения. Может быть, изломы кривых не всегда помещаются за пределами опытной ошибки? Тогда мы должны будем допустить, что эти кривые, постепенно изменяясь, позволяют обнаружить в своем ходе всегда существующий излом только в

¹⁾ Там же стр. 1408. Прибор конструирован нами так. обр., что им можно пользоваться как вискозиметром и сталагмометром одновременно. Капиллярная трубка прибора помещается внутри термостата, благодаря чему точность измерения значительно повышается.

определенный период времени,—в тот период, когда данный излом достаточно резко выдвигается за пределы ошибки.

Опыты, специально поставленные по периодам времени, не подтвердили этого предположения, но тем не менее выяснили поднятый вопрос. Оказалось, что свежее приготовленный насыщенный раствор диоксидаминоарсенобензола изменяется в самый период измерения слишком быстро. В этом случае изломы кривых нельзя не рассматривать, как ложные. Кривые 12 и 16 имеют необычный своеобразный ход, правда, очень близкий друг другу на всем протяжении; но они были измерены в день изготовления насыщенного (10% гр.) водного раствора сальварсана. А раз это так, то изломы 12 и 16 кривой отпадают. Тогда из 16 кривых остаются в подозрении только две, а именно 7 и 10-я. Хотя их изломы и лежат за пределами опытной ошибки, но они объясняются, по всем вероятностям, какой-нибудь случайностью в опыте, увеличившей этот предел ¹⁾.

Итак, агрегатные константы сальварсана, как коллоида, лежат вне пределов измерения, т.е. выше той температуры, при которой это вещество начинает разлагаться достаточно быстро. Тем не менее существование этих констант удалось обнаружить косвенным путем, а именно, вычислением температурных кривых скорости истечения через капилляру. Кривые водных растворов сальварсана подчиняются логарифмическому уравнению с достаточной точностью. Этот факт вызывает и сам по себе неоспоримый интерес, особенно теперь, когда в связи с работами А. Эйнштейна и др. в литературе отмечается повышенный интерес к изучению вязкости специально коллоидных растворов ²⁾. Для примера

¹⁾ Как, напр., незаметным для глаза засорением капилляра, в период измерения.

²⁾ В частности, Аррениус снова возвратился к своему эмпирическому наблюдению, по которому зависимость между вязкостью всех без исключения растворов (в частности—растворов эмульсоидов и суспенсоидов) выражается логарифмическим уравнением $\eta = \theta c$ (смотри Chem. Centralbl. 1917 I и сравн. Ostwald. Allgemeine Chemie I. стр. ; сравн. Miss Chick: Biochem. Journ. 8.59.261. Chem. Centralbl. 1914 I. 1956. II. 1160 и 1917 I. стр. 46 (E. Hatschek). Вспомним далее формулу А. Эйнштейна, выведенную для случая, когда частицы растворенного

остановлюсь на таблице. Это—10%-ный раствор арсола 164 серии, приготовленный 7/X 1917 года; измерение же производилось 19/X, т.е. через 12 суток.

Полученная в этом случае кривая удовлетворяет уравнению $v = 11,4 + 128,3e^{-0,04622t}$, где v —скорость истечения 5 куб. сант. данного раствора ¹⁾, а t —температура истекшего раствора.

Таблица I.

Температура раствора	4°	7°	10°	13°	16°	19°	22°	25°	30°	40°
Скорость истечения 5 куб. сант. раствора, вычисленная по уравн.	118	104.2	92.2	81.7	72.6	64.7	57.8	51.8	43.4	31.5
Наблюдавшаяся скорость истечения	118	104.5	92.7	81.0	70.5	63.7	57.8	51.2	42.0	31.5

Аналогичный результат был получен мною 28/IX—1917 г. при измерении вязкости 5%-ного раствора арсола 146-ой серии, изготовленного 26/IX (смотри таблицу 11) и при измерении вязкости того-же самого раствора, производившемся 16/X, т.е. через 20 суток (смотри таблицу 13). В первом случае кривая вязкости удовлетворяет уравнению $v = 10,2 + 44,72e^{-0,08543t}$, а во втором: $-v = -15 + 185,2e^{-0,03415t}$.

Таблица II.

ТЕМПЕРАТУРА.	4°	7°	10°	13°	16°	19°	22°	25°	30°	40°
Скорость истечения. Теория	147	131.5	117.5	104.5	93	82.5	73	64.5	51.5	32.5
Скорость истечения. Наблюдавш.	150	131.5	117 120	104.5	93	82.5	72	62 63	51 52	31 32

вещества гораздо больше частиц растворителя: $\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 \varphi$, где φ —объем, занимаемый растворенным веществом в 1 куб. сант. раствора (Ann. phys. (4) 18.289. 1900 и 34.391 1911) Эта формула приложима главн. обр. к коллоидным растворам. Сравни. А. В. Думанский и В. К. Тарасов. Жур. Русского Физ.-Хим. Общ. 1917 года, стр. 186.

¹⁾ Все наши измерения производились в одном и том же аппарате.

В последнем из приведенных уравнений величина a имеет отрицательный знак. След., при высоких температурах, когда в уравнении $v = a + be^{kt}$ величина be^{kt} становится ничтожно малой, скорость истечения выражается также отрицательной величиной. Отсюда, ad absurdum мы приходим к неизбежному выводу, что в дальнейшем своем ходе эта кривая изламывается, т. е. при какой-то, еще неизвестной нам, температуре перестает подчиняться своему уравнению. Судя по 17 кривой (смотри. ниже), эта температура лежит выше 90° , т. е. за пределами измерений. Ибо сальварсан быстро разлагается при 90° , особенно в своем водном растворе.

Вероятно, эта температура и окажется мертвой точкой.

Ход логарифмической кривой определяется на всем своем протяжении только тремя точками. След., для определения констант a , b и k необходимо каждый раз решать три уравнения с тремя неизвестными. Между прочим, преобразование этих уравнений становится чрезвычайно простым в том случае, если выбранные три температурных точки отличаются друг от друга на кратные величины. В этом случае:

$$\begin{aligned} v_1 &= a + be^{kt} \\ v_2 &= a + be^{k(t+a)} \\ v_3 &= a + be^{k(t+2a)} \end{aligned}$$

мы получаем:

$$k = \frac{\lg(v_3 - v_2) - \lg(v_2 - v_1)}{a \lg e}$$

$$b = \frac{v_2 - v_1}{e^{kt} (e^{ka} - 1)}$$

$$a = v_1 - be^{kt}.$$

Является ли данная частная кривая логарифмической? Для предварительного грубого решения этого вопроса можно воспользоваться постоянством выражения:

$$\frac{v_3 - v_2}{v_2 - v_1} = e^{ka},$$

но при этом необходимо подсчитывать в каждом опыте предел допустимой ошибки.

Что же выражают собой константы a , b и k ? Как уже указано, выражение be^{kt} становится при высоких температурах ничтожной величиной ¹⁾. При достаточно высоком t этим выражением можно пренебречь. Тогда $v = a$. Поэтому, константу a следует рассматривать как скорость истечения идеальной жидкости, т. е. жидкости без внутреннего трения, и потому a при данном диаметре и длине капилляры и данной высоте столба истекающей жидкости является постоянной для всех жидкостей.

При $t = 0$, $v_0 = a + b$ или $b = v_0 - a$. След., b есть вязкость раствора при 0° . Изменение этой величины во времени выражает изменения вязкости, которые свойственны данному раствору при 0° .

При $t = 1$, $v_1 = a + be^k$ или $e^k = \frac{v_1 - a}{b}$; но при 0° , $b = v_0 - a$ (сравн. выше). Отсюда,

$$e^k = \frac{v_1 - a}{v_0 - a}$$

Величина e^k выражает изменение вязкости данного раствора в каждый данный период времени, которое наблюдается при изменении температуры на один градус.

Является ли логарифмическое уравнение общим законом для определенного ряда жидкостей, как напр., для растворов эмульсоидов? Мы не знаем. Скорость истечения через капилляру определенного объема двух простейших жидкостей—воды и спирта—не подчиняется этому закону. Напротив, растворы эмульсоида—каучука—дают, повидимому, логарифмическую кривую. Во всяком случае мы не можем допустить, что нашему закону подчиняются только растворы сальварсана!

¹⁾ Ибо при повышении температуры вязкость уменьшается, т. е. v возрастает; и поэтому k всегда выражается отрицательной величиной.

Вязкость растворов диоксидаминоарсенобензола, а именно арсола моей лаборатории, впервые изучалась проф. Л. А. Чугаевым, совместно с И. И. Черняевым и Н. К. Пшеницыным ¹⁾. Как и следовало ожидать для эмульсоида, вязкость растворов арсола изменяется во времени. Авторы подробно изучили влияние концентрации и времени стояния этих растворов, но вопрос о влиянии температуры ими не затрагивался.

Чрезвычайно интересное наблюдение было сделано Чугаевым, Черняевым и Пшеницыным при изучении вязкости арсола различных серий. Оказалось, что при стоянии некоторых серий вязкость растворов увеличивается, тогда как у других серий, напротив, — понижается.

Переходя к таблицам и кривым, отмечу, следующее;

1. Измерение вязкости и поверхностного натяжения испытуемых растворов при различной температуре производилось каждый раз в течение 5—9 часов, но не более. Каждая таблица есть итог работы одного дня. Ибо только при быстром измерении можно получить достаточно характерную кривую.

2. Каждое последующее измерение ставилось при температуре более высокой, чем предыдущее. В этом случае деформации коллоидных растворов нарастают в одном направлении и следовательно позволяют получить сравнимый результат. Если же переходить от высокой к низкой температуре измерения и затем снова повышать температуру, то упомянутые деформации будут изменять вязкость растворов сальварсана резко и неправильно ²⁾.

3. Перед каждым отдельным измерением испытуемый раствор выдерживался в термостате ровно полчаса ³⁾.

¹⁾ Труды Военно-Химического Комитета. Выпуск IV, стр. 26, 30—35. 1918.

²⁾ Срав., напр., таблицу 9, в которой измерение вязкости при 15° было произведено после измерения при 19°, 22°, 25°, 30° и 40°.

³⁾ Все наши измерения были произведены в одном и том же аппарате.

Температура.	Время истечения в 5 куб. сант. (в секунду)	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.
1 серия опытов 3 Таблица. 50/0 раствор ар. сода 144 серии. Изготовлен 6/IX. Измерение 6/IX.	70 70 +100	87 — 78.5	84 84 84	300 300 29.5	—	600 600 700	15.2 15.5 14 14	130 190 190 220 250 250	72.5 59.5 59.2 53.5 52 40	84 85 85 85 85 89	130 190 190 220 250 250	72.5 59.5 59.2 53.5 52 40	84 85 85 85 85 89	130 190 190 220 250 250
4 Таблица. Прежний 50/0 раствор. Измерение 7/IX.	10 10 40 40 70 70 100	35 35 43 45 42 42 27.5	83 83 84 84 85 85 27.2	100 100 190 190 300 300 300	—	100 100 190 190 300 300 300	48.2 48.3 44.5 44.5 40.5 40.1 37.8	70 70 130 130 160 160 160	150 150 93.2 93.2 86 87 88	86 86 86 86 86 89 89	70 70 130 130 160 160 160	150 150 93.2 93.2 86 87 88	86 86 86 86 86 89 89	70 70 130 130 160 160 160
5 Таблица. Прежний раствор. Измерение 13/IX.	10 10 40 40 70 70 100	117 120 49 49 97.5 97.5 81	84 85 84 84 85 85 81	100 130 160 160 190 190 300	—	100 130 160 160 190 190 300	—	400 400 500 500 500 500 500	26 26 19 19 19.2	84 85 85 85 88 88 88	400 400 500 500 500 500 500	26 26 19 19 19.2	84 85 85 85 88 88 88	400 400 500 500 500 500 500
6 Таблица. 50/0 раствор ар. сода 144 серии. Изготовлен 15/IX. Измерение 16/IX.	70 70 40 40 100	40 40 85.5 86 27.5	86 86 87 87 27.2	100 100 100 100 100	—	100 100 100 100 100	—	40 40 40 40 40	—	86 86 87 87 27.2	40 40 40 40 40	—	86 86 87 87 27.2	40 40 40 40 40
7 Таблица. Прежний раствор. Измерение 18/IX.	10 10 40 40 70 70 100	53 53 43 45 42 42 38	83 83 84 84 85 85 86	100 100 190 190 300 300 300	—	100 100 190 190 300 300 300	—	400 400 500 500 500 500 500	45 45 46	83 83 85 85 88 88 88	400 400 500 500 500 500 500	45 45 46	83 83 85 85 88 88 88	400 400 500 500 500 500 500
8 Таблица. Прежний раствор. Измерение 21/IX.	300 300 29.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 Таблица. Прежний раствор. Измерение 22/IX.	40 40 190 190 300 300 300	86.5 86.5 82.5 84 44.5 44.5 84	82.5 83 84 84 84 84 84	100 100 100 100 100 100 100	—	100 100 100 100 100 100 100	—	40 40 40 40 40 40 40	—	82.5 83 84 84 84 84 84	40 40 40 40 40 40 40	—	82.5 83 84 84 84 84 84	40 40 40 40 40 40 40
10 Таблица. Прежний раствор. Измерение 23/IX.	400 400 26 26 19 19 19.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 Таблица. 50/0 раствора ар. сода 146 серии. Изготовлен 26/IX 1917. Измерение 28/IX 1917.	40 40 70 70 100 100 100	48.2 48.3 44.5 44.5 40.5 40.1 37.8	83.5 84 86 86 86 87 88	100 100 100 100 100 100 100	—	100 100 100 100 100 100 100	—	40 40 40 40 40 40 40	—	83.5 84 86 86 86 87 88	40 40 40 40 40 40 40	—	83.5 84 86 86 86 87 88	40 40 40 40 40 40 40
12 Таблица. Прежний раствор. Измерение 5/IX.	70 70 880 880 88.2 88.2 84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13 Таблица. Прежний раствор. Измерение 16/IX	40 40 150 150 70 131.5 86.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Капли вытекают почти струей.

Сплошная струя.

Струя.

Температура.	Время истечения в 5 куб. сант. (в секунд)	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.	Температура.	Время истечения в 5 куб. сант.	Число капель в 5 куб. сант.
--------------	---	-----------------------------	--------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------	--------------------------------	-----------------------------

IV серия
опытов.
14 Таблица.
100% раствор
арсода 164 се-
ри. Изготовлен
ден 7/X. Изме-
рение 7/X.

500
600
600
700
700
800
800
900
900

60
29
30
19
20
15
15
13
13

Сплошная струя.

V Серия
опытов.
18 Таблица.
100% раствор
арсода серии d.
Изготовлен
13/X. Измере-
ние 13/X.

500
550
550
600
600
650
650
700
700
750

56.5
40
41
31
32
24
24.5
20
21
17

91.5
91
89
?

Сплошная струя.

40 100.5 88
40 103 88
70 100 87
70 102 87
100 100.5 88
100 102 88
130 102 88.5
130 103 88.5
160 102.5 89.5
190 100 89
220 97.5 90
220 99.5 90.5
250 97.5 89
300 86 90
300 87 90
400 53.2 90
400 53.2 90

17 Таблица.
Прежний рас-
твор. Измере-
ние 19/X.

40 118 87
70 104 87
70 105 87
100 92.5 87
100 93 87
130 81 86
130 81 86
160 70.5 86
160 70.5 86
190 63.5 87
190 64 87
220 56.5 87
220 59 86.5
250 51 87
250 51.2 88
300 41.5 89
300 42.5 89
400 31.0 99?
400 31.5 99?

40 122 96
40 121 97
70 117 95
70 116 95
100 114 95
100 113 94
130 113 96
130 113 95
160 113 95
160 113.5 95
190 109.5 93
190 108 92
220 103 93
220 105.5 93
250 100 93
250 102 92
300 78.5 91
300 80 91
400 49 91
400 49.5 92

VI Серия
опытов.
20 Таблица.
100% раствор
арсода 165 се-
рии в метило-
вом спирте
(1000/о). Изго-
товлен 20/X.
Измерение
20/X.

40
40
100
100
160
160
190
190
220
220
250
250
300

19
18.8
17.5
17.8
17
17
17
16.5
16.5
16.2
16
16
16
15.8
15.8

Сплошная струя.

15 Таблица.
Прежний рас-
твор. Измере-
ние 10/X.

19 Таблица.
Прежний рас-
твор. Измере-
ние 21/X.

300 365 96
350 207 95
400 133 94.5
400 133.5 94
450 79 92
450 81 92.5
500 56.8 91

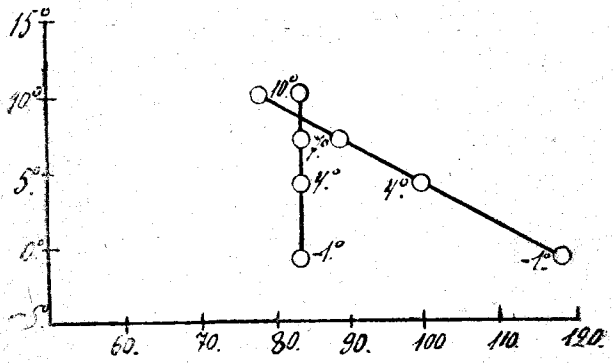
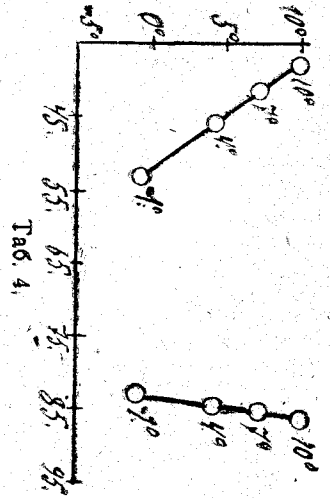
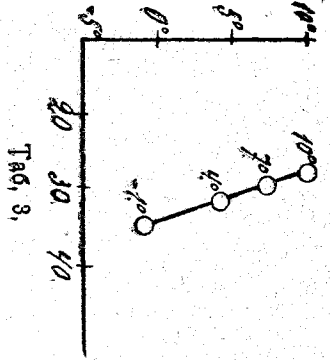
16 Таблица.
Прежний рас-
твор. Измере-
ние 11/X.

190 2040 99.5
220 1320 96
250 833 97
300 475 96
400 158 96
500 55 91

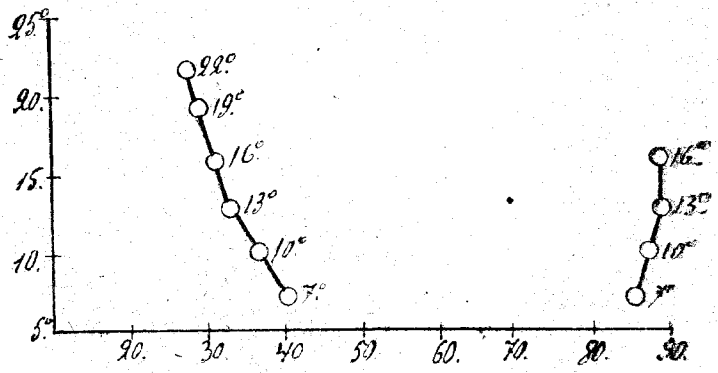
300 473 91
400 159 91

Струя.

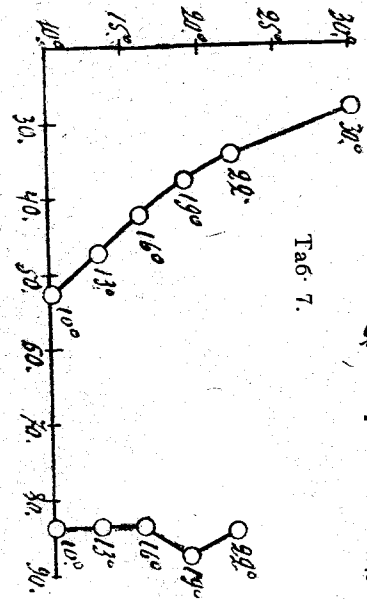
Сплошная струя.



Таб. 5.

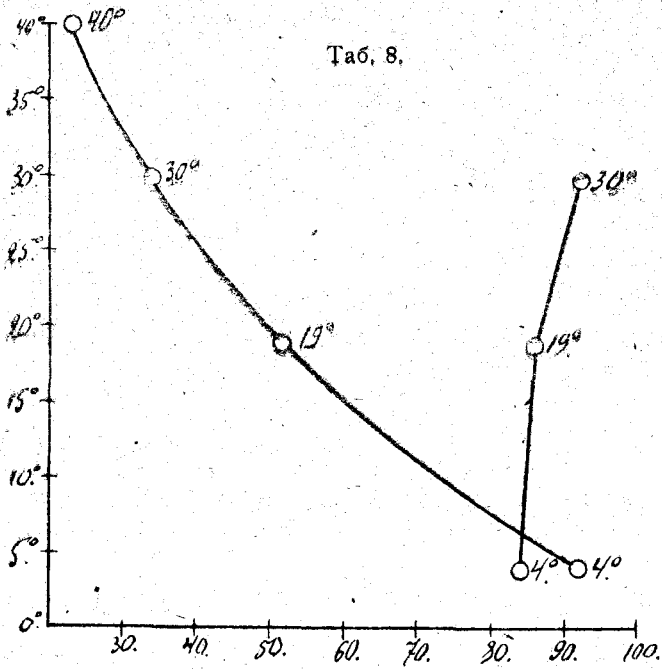


Таб. 6.

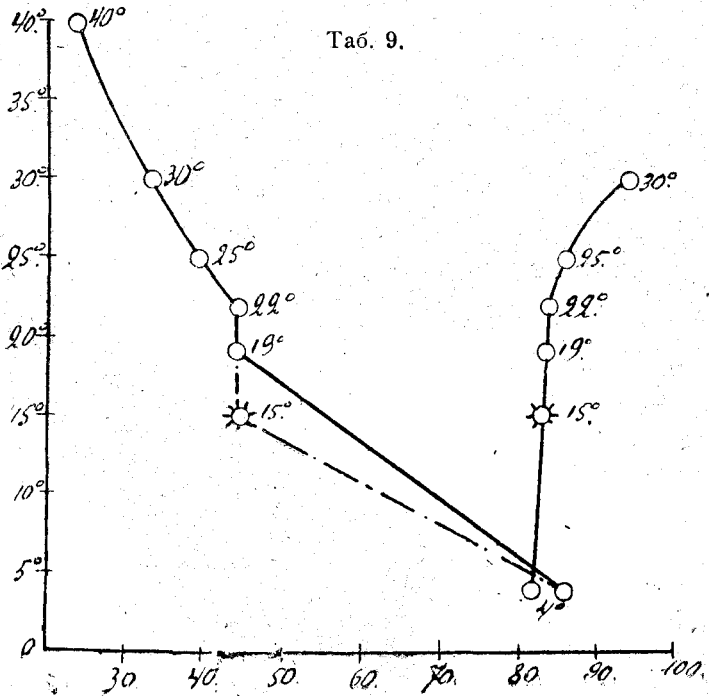


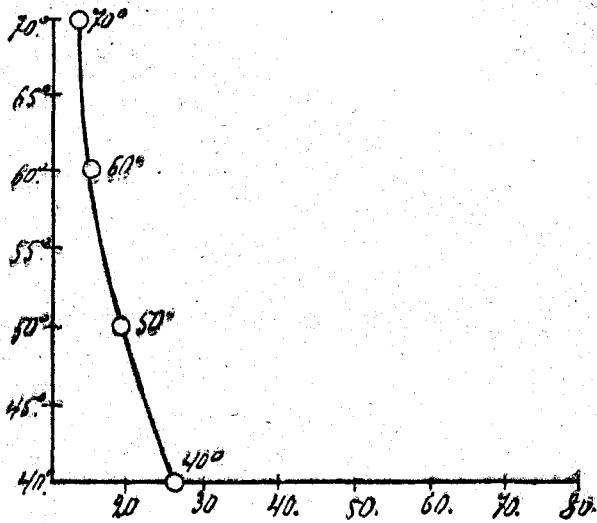
Таб. 7.

Таб. 8.

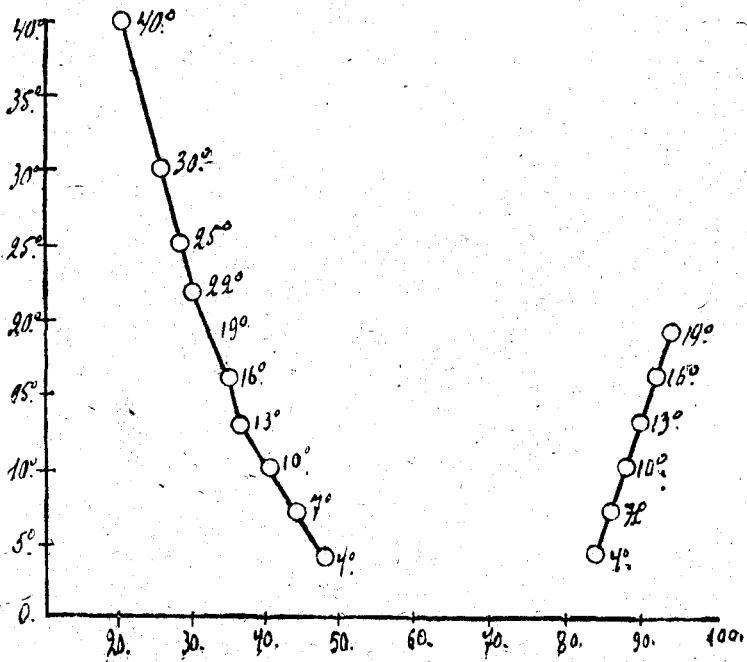


Таб. 9.

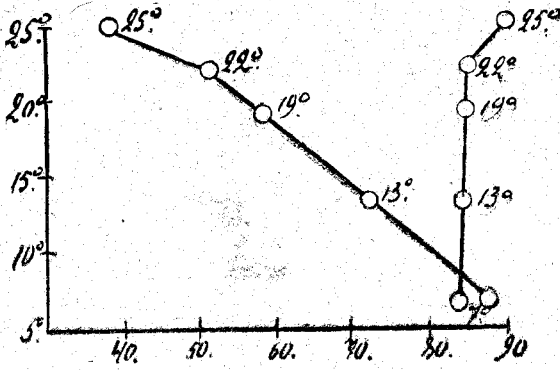




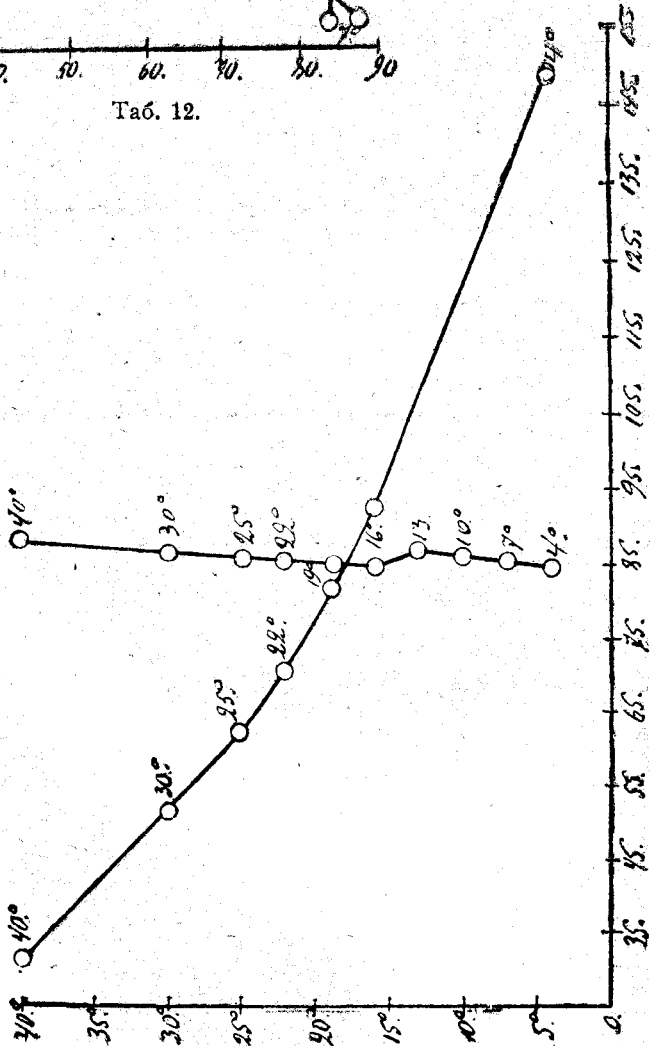
Таб. 10.



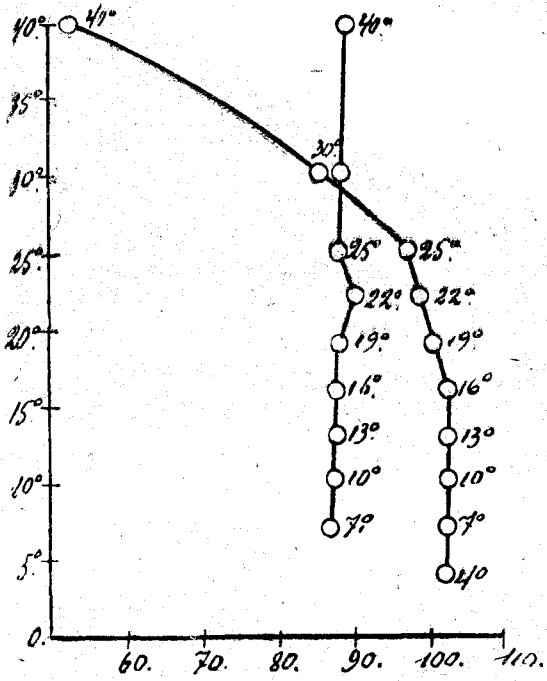
Таб. 11.



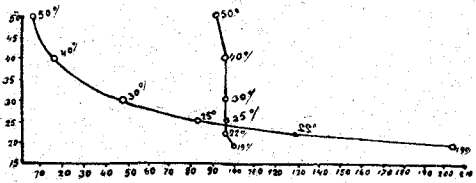
Таб. 12.



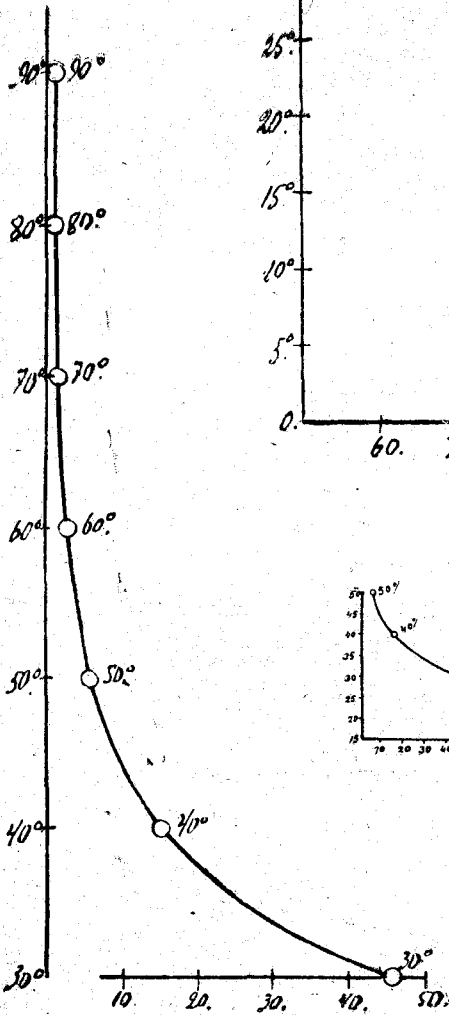
Таб. 13.



Таб. 14.

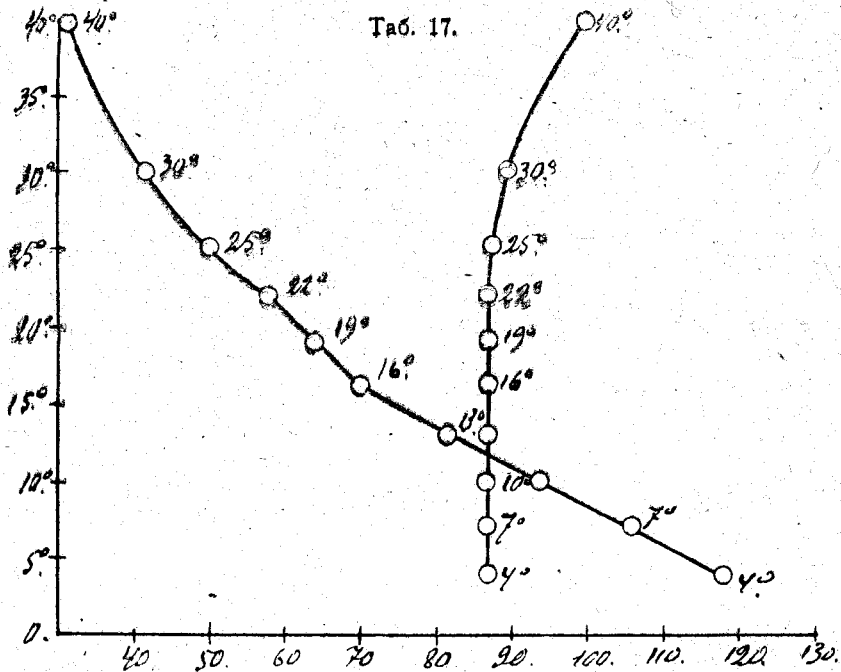


Таб. 15.

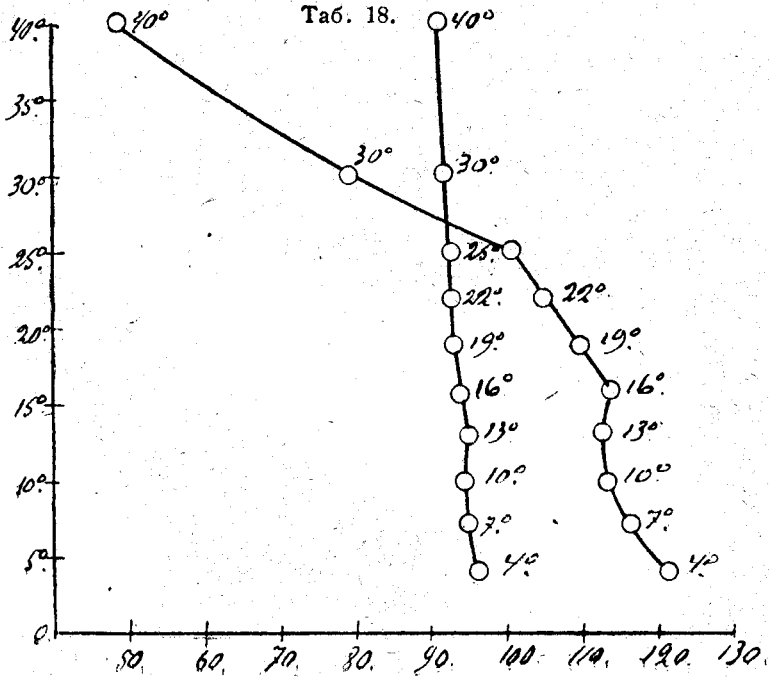


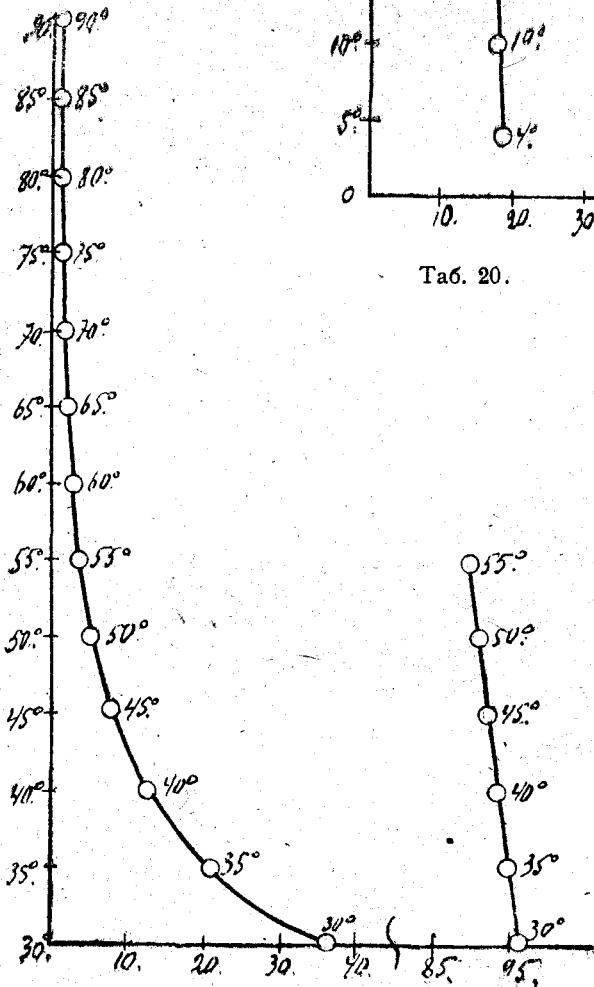
Таб. 16.

Таб. 17.

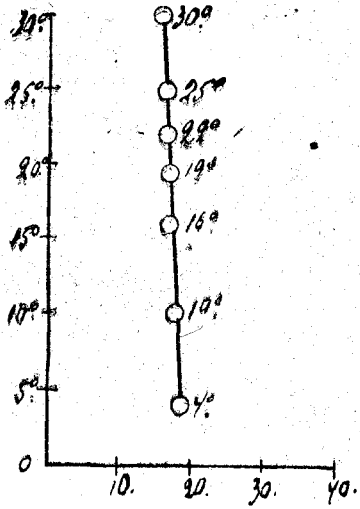


Таб. 18.

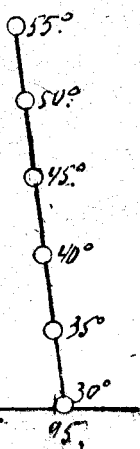




Таб. 19.



Таб. 20.



О скорости размагничения железа.

Б. Введенского.

Доложено на заседаниях Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 29 сентября 1918 и 10 ноября 1918.

§ 1. Введение. § 2. Постановка задачи. § 3. Метод. § 4. Приборы и их расположение. А. схема расположения приборов; В. маятник-прерыватель; С. прямые катушки и тороиды; Д. железные проволоки. § 5. Теория метода. § 6. Влияние токов Фуко. § 7. Источники ошибок и их устранение. § 8. Измерения. § 9. Результаты. § 10. Общие выводы.

§ 1. Введение.

Явление „магнитной вязкости“ (viscosity) или магнитного последействия (Nachwirkung), состоящее в том, что изменение намагничения ферромагнитных тел отстает от быстрых изменений магнитного поля, было установлено впервые работами Юинга ¹⁾ и Релея ²⁾. Исследование этого явления обещает пролить свет на свойства молекулярной структуры ферромагнитных веществ и представляет поэтому определенный научный интерес. Многочисленные работы ³⁾, посвященные исследованию магнитной вязкости,

¹⁾ I. A. Ewing, Phil. Trans. 176, p. 589, 1885; Magnet. Induktion и т. д. deutsch v. Holborn und Lindeck, p. 120, Berlin, 1892.

²⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. 23, p. 225, 1887.

³⁾ Кроме многочисленных статей Fromme в Ann. d. Phys. гг. 1878—1901, укажем здесь на следующие работы: F. Martens, Wied. Ann. 60, p. 61, 1897; I. Klemencic, Wied. Ann. 62, p. 68, и 63, p. 61, 1897; D. Mozzotto, Nuov. Cim. 11, p. 81, 1900; A. Bernini, Nuov. Cim. 2, p. 291, 1911 и 3, p. 295, 1912, а также Н. Roeder, Diss. Halle 1911 и W. Lütke, Diss. Halle 1912.

выянили, что процесс изменения намагничения можно представлять себе протекающим в две стадии: большая часть намагничения успевает измениться уже в самый незначительный промежуток времени вслед за изменением поля; затем процесс замедляется, измеряясь секундами и даже минутами.

Как Юинг и Релей, так и большинство других авторов, исследовали медленную часть процесса, начальное же, быстрое изменение намагничения, вследствие значительных экспериментальных трудностей, оставалось почти неисследованным. Гельмгольц ¹⁾, изучая исчезновение намагничения в тонких ($d = 0,28$ мм.) для избежания влияния токов Фуко проволоках, мог лишь констатировать, что процесс в таких проволоках практически заканчивался менее, чем в одну десятитысячную секунды. Позднейшие работы—Клеменчича ²⁾ и Гольборна ³⁾ велись при условиях, никоим образом не исключаяющих влияния токов Фуко: так, Клеменчич исследовал стержни в 4 мм. диаметром. Применявшиеся ими приборы (см. еще Луте) ⁴⁾ даже при исследовании проволок, достаточно тонких, не были бы способны регистрировать исследуемое явление.

Крупным шагом вперед является работа Гильдемейстера ⁵⁾, который, пользуясь маятником - прерывателем Гельмгольца ⁶⁾ и Эдельмана ⁷⁾, мог измерять промежутки времени в $\frac{1}{600.000}$ секунды и таким путем установил, что пучки из проволоки в 0,185 мм. диаметром, намагниченные в поле от 0,5 до 1,0 гауссов (внешнее поле), теряют половину своего (временного) намагничения в промежуток времени от $\frac{1}{300.000}$ до $\frac{1}{600.000}$ сек.

1) Н. Helmholtz, Pogg. Ann. 83, p. 505, 1851; см. также F. Smith, Phil. Mag. 31, p. 64, 1891.

2) I. Klemencic, Wied. Ann. 62, p. 68, 1897.

3) L. Holborn, Berl. Ber. 11, p. 173, 1896.

4) W. Luthe, Verh. d. d. phys. Ges., 15 Jahrg. p. 458, 1913, а также его диссертация (см. выше).

5) M. Gildemeister, Ann. d. Phys. 23, p. 401, 1907.

6) Н. Helmholtz, Ges. Abh. 1, p. 429.

7) M. Edelmann, Ann. d. Phys. 3, p. 274, 1900; M. Gildemeister u. O. Weiss, Ann. d. Phys. 17, p. 174, 1905.

Работа Гильдемейстера является повидимому последней в этой области. Она впервые обнаружила некоторую конечную скорость исчезновения намагничения в цилиндрических пучках тонкой железной проволоки. Однако исследованием Гильдемейстера вопрос отнюдь не исчерпывается. Скорость размагничения может зависеть от размагничивающего действия магнитных масс на концах пучка проволок, которое у коротких пучков больше, чем у продолговатых; отношение длины к диаметру у Гильдемейстера составляло от 22,7 до 35,6, следовательно почти не изменялось. Скорость размагничения может зависеть от степени намагничения железа; отдельные части цилиндрического пучка намагничены в разной степени, почему наблюдавшаяся Гильдемейстером скорость исчезания могла быть средней величиной для различных степеней намагничения. Поэтому особенно интересно исследовать скорость изменения магнетизма в тороидах, где процесс идет в однородно намагниченной массе железа и при том самопроизвольно, т. е. без всяких сложных посторонних воздействий, каково, напр., постепенно ослабевающее размагничивающее влияние свободных магнитных масс на концах пучка, имеющее место в опытах Гильдемейстера. Далее остаются неисследованными процессы намагничения и перемагничения, которые могли бы быть выяснены совместно с процессом размагничения при более широкой постановке вопроса, именно, если бы задаться целью исследовать скорость изменения магнетизма в разных частях петли гистерезиса.

Наконец, можно не признать доказательными доводы Гильдемейстера, что задерживающее влияние токов Фуко действительно исчезает при уменьшении диаметра проволоки до 0,185 мм.

Исходя из этих соображений, В. К. Аркадьев предложил мне выполнить настоящее исследование для возможно более полного изучения быстро изменяющейся части намагничения в железе.

§ 2. Постановка задачи.

Описанное явление магнитной вязкости вызывает отставание во времени намагничения железа от напряжения достаточно быстро меняющегося магнитного поля; это отставание сказывается в уменьшении магнитной проницаемости или восприимчивости во многопеременных магнитных полях; последнее явление, представляющее собой зависимость магнитных свойств от периода переменного поля, исследовалось многими авторами. М. Вин ¹⁾, Шамес ²⁾ и другие обнаружили заметное уменьшение проницаемости железа в полях от 100 до 200.000 периодов в 1 сек. Клеменчич ³⁾ и, позже Романов ⁴⁾ показали, что проницаемость при $9,1 \cdot 10^7$ и $4,1 \cdot 10^8$ периодов в 1 сек. еще порядка 100, а Аркадьев ⁵⁾, увеличивая частоту от $4,1 \cdot 10^8$ до $2,3 \cdot 10^{10}$ периодов в 1 сек., обнаружил, что в таком быстро переменном поле проницаемость железа уменьшается до 4, а никкеля до 1 ⁶⁾.

В настоящем исследовании вопрос ставится иначе: пусть магнитное поле изменяется на конечную величину (возникает, исчезает, увеличивается или уменьшается) мгновенно, т.-е. в промежуток времени малый по сравнению с продолжительностью последующего процесса изменения магнетизма; мы ставим себе задачей изучить процесс происходящего после этого в железе ничем не искажаемого свободного изменения намагничения.

1) M. Wien, Wied. Ann. 66, p. 859, 1898.

2) L. Schames, Ann. d. Phys. 27, p. 64, 1908.

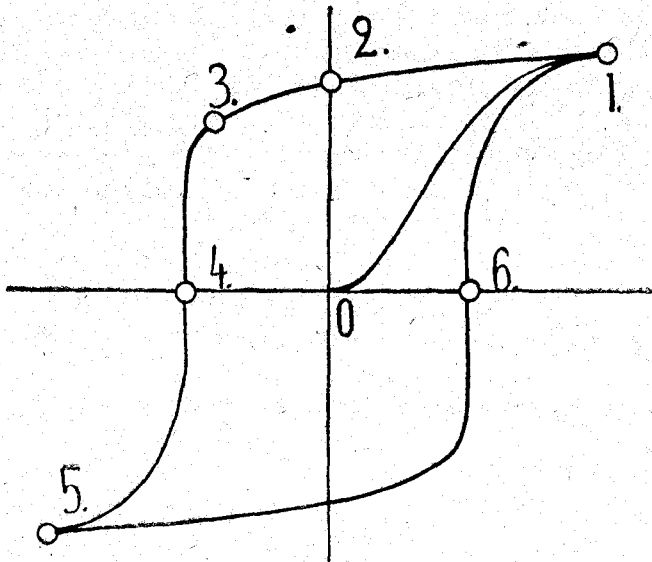
3) J. Klemencic, Wied. Ann. 50, p. 456, 1893; 53, p. 707, 1894.

4) В. И. Романов, Ж. Р. Ф. О., 50, p. 57, 1918.

5) В. К. Аркадьев, Ж. Р. Ф. О. 44, p. 165, 1912, 45, p. 45, и 103, 1913. Ann. d. Phys. 45, p. 133, 1914, 58, p. 105, 1919.

6) От действительного, обуславливающегося молекулярными свойствами вещества, уменьшения проницаемости следует отличать уменьшение кажущееся, обусловленное влиянием токов Фуко в теле железа. При больших частотах токи Фуко могут иметь весьма значительное влияние на проницаемость даже и очень тонких проволок или листов (до 0,03 мм.). См. напр. J. Zenneck, Ann. d. Phys. 9, p. 497, 1902; 11, p. 1121, 1903; E. E. Alexanderson, El. Zschr. 32, p. 1078, 1911; H. Fassbender und E. Hupka, Phys. Zs. 14, p. 1042, 1913.

Обозначим на кривой намагничения (фиг. 1) различные магнитные состояния точками 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6. Кусок железа с нулевым или почти нулевым размагничивающим фактором (тороид или длинная проволока) переходит при исчезновении внешнего поля из состояния 1 в состояние 2;



Фиг. 1.

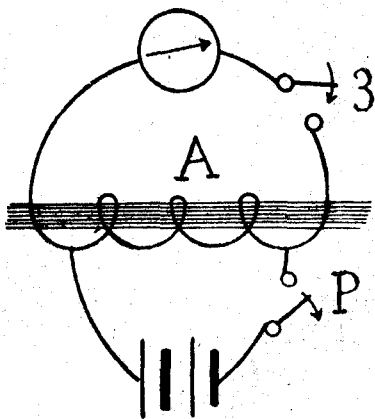
такой процесс может быть охарактеризован, как „самопроизвольное размагничение“. Если по исчезновении намагничивающего поля H подействовать на железо размагничивающим полем $-h$, то получится процесс 1—3; сделав h равным коэрцитивной силе, получим процесс 1—4—полное размагничение; дальнейшим увеличением h заставим железо перейти в состояние 5 (перемагничение). Переводя, наконец, железо из состояния 4 в 5 или из 0 в 1, получим два различных случая намагничения.

Исследования, произведенные до настоящего времени, касались процессов 1—3 и 1—5. При этом размагничивающее поле в процессе 1—3 обуславливалось действием магнитных масс на концах намагниченного пучка, которые исчезали одновременно с исчезновением намагничения.

Вследствие этого наблюдение размагничивания недостаточно длинных пучков в сущности не подходит под условия поставленной нами задачи, где предполагается, что поле изменяется много быстрее, чем намагничение. Однако этот вопрос имеет самостоятельный интерес, как теоретический, так и прикладной, поэтому он не исключается из рассмотрения в настоящем исследовании. Заметим еще, что процессы первого рода можно рассматривать, как процессы, зависящие только от свойств вещества железа, процессы же второго рода зависят еще от формы его и могут быть рассматриваемы, как процессы, характеризующие скорость изменения магнетизма в теле ¹⁾.

§ 3. Метод.

Применявшийся в настоящем исследовании метод таков же, как и тот, которым пользовались Гельмгольц, Клеменчич и Гильдемейстер в приведенных выше работах. Пучок железных проволок намагничивается в поле соленоида А (фиг. 2); в момент времени, являющийся началом процесса ($t=0$), ток в соленоиде размыкается, и магнетизм железа начинает исчезать. Баллистический гальванометр, присоединяемый к борнам соленоида, спустя весьма малый промежуток времени τ после размыкания тока, дает отклонение под влиянием электрического импульса, индуцированного исчезающим магнитным потоком в соленоиде. Промежуток τ должен быть выбран настолько малым, чтобы магнетизм железа не успел исчезнуть окончательно; вообще, отклонения гальванометра



Фиг. 2.

¹⁾ Ср. В. Аркадьев, Магнитные коэффициенты формы, вещества и тела, Ж. Р. Ф. О. 46, р. 22, 1914.

тем больше, чем τ меньше, и при $\tau = 0$, когда размыкание тока и присоединение гальванометра совершаются одновременно, отброс гальванометра наибольший ¹⁾.

Возможно, однако, соединять с гальванометром не соленоид A , а особую баллистическую катушку, связанную с A исключительно индуктивно. Предварительные исследования заставили отдать предпочтение первому способу ²⁾; причины тому: 1) второй способ не обладает существенными преимуществами перед первым, 2) баллистическая катушка усложняет условия, в которых оказывается железо после размыкания тока в A , 3) анализ явлений при втором способе сопряжен с гораздо большими трудностями, 4) усложняя схему расположения, второй способ не позволяет с таким удобством проверять исправность работы прибора и производить определение „нулевого положения“ (см. ниже).

Очевидно, что во всех случаях на гальванометр, кроме тока, возбужденного в обмотках исчезновением магнетизма в железе уже после присоединения гальванометра, будет действовать также и ток собственных колебаний обмотки, возникший в ней до присоединения гальванометра. Этот ток может кроме того влиять на исчезновение магнетизма, ускоряя или замедляя процесс, подобно тому, как это имеет место в магнитном детекторе Ретзерфорда-Маркони. Подобные обстоятельства, равно и влияние токов Фуко, развивающихся в железе, должны были быть учтены и по мере возможности устранены (см. § 5, 6, 7).

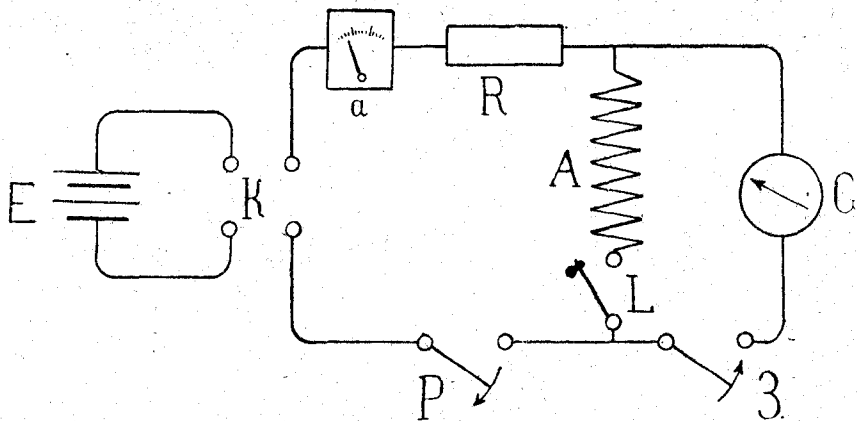
Размыкание батарейной цепи и присоединение гальванометра производилось при помощи маятника-прерывателя Гельмгольца (см. § 4) согласно схеме фиг. 2, где P означает размыкающий и Z —закрывающий контакты маятника. Последний позволял изменять промежуток времени τ с точностью в одну миллионную секунды.

¹⁾ Сравн. также ниже, § 8.

²⁾ Сравн. Гильдемейстер, I. с.

§ 4. Приборы и их расположение.

А. Схема расположения приборов. Общая схема представлена на фиг. 3. Ток батареи E (один—три сухих элемента), проходя через размыкающий контакт маятника P , питает обмотку A ; коммутатор K и безындукционный реостат R позволяют изменять направление и силу тока, измеряемую амперметром a . Баллистический гальванометр G присоединяется замыкающим контактом маятника $З$. Ключ L позволяет выключать A из общей цепи. Все провода брались возможно короткими и прямыми; провода к гальванометру шли бифилярно.

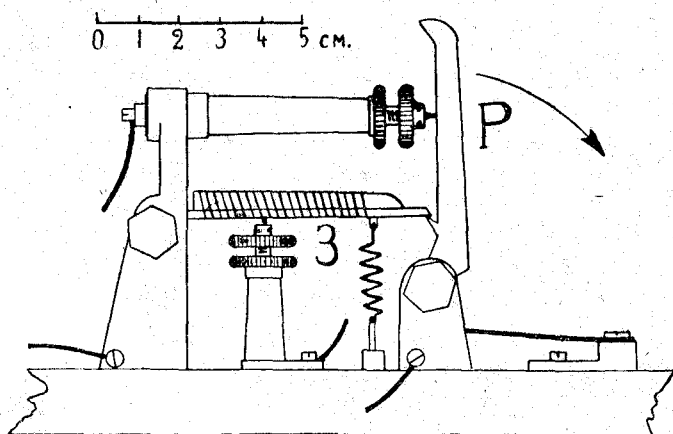


Фиг. 3.

Гальванометр фирмы Гартмана и Брауна с подвижной катушкой имел баллистическую постоянную в 6,003 мм. шкалы на 1 микрокулон при расстоянии до шкалы в 175 см.; полный период качания не демпфированного гальванометра—12 сек. Сопротивление малой обмотки 5,5 Ω , большой—100 Ω ; самоиндукция соответственно 2.10⁵ см. и 1,3.10⁷ см. Для измерений применялась исключительно малая обмотка; большая же в целях демпфирования была замкнута на сопротивление, близкое к критическому.

Реостат R состоял из никкелиновой проволоки, толщиной в 0.10, 0.15 и 0.20 мм., свернутой бифилярно. Самоиндукция его была исчезающе малой.

В. Маятник-прерыватель. Маятник обладал тремя салазками ¹⁾, передвигающимися посредством микрометрических винтов с шагом в 0,455 мм; разделенная на 100 частей головка винта позволяла производить установку до $\frac{1}{200}$ оборота, что соответствовало перемещению салазок на 0,00228 мм. Каждые из салазок несли по два контакта—размыкающий и замыкающий, из которых на каждой салазке применялся только один. Размыкающий контакт в том виде, в каком он доставляется фирмой, не оставлял желать лучшего. Рычаг же замыкающего контакта З (см. фиг. 4) оказался непригодным для достижения необходимой точности ²⁾ вследствие дрожания и подпрыгивания после замыкания. Поэтому сначала он был заменен деревянным, а его спиральная пружина—нитяным ластиком. Подобное устройство оказалось весьма пригодным, когда точность измерения не должна была превышать 10^{-5} сек.



Фиг. 4.

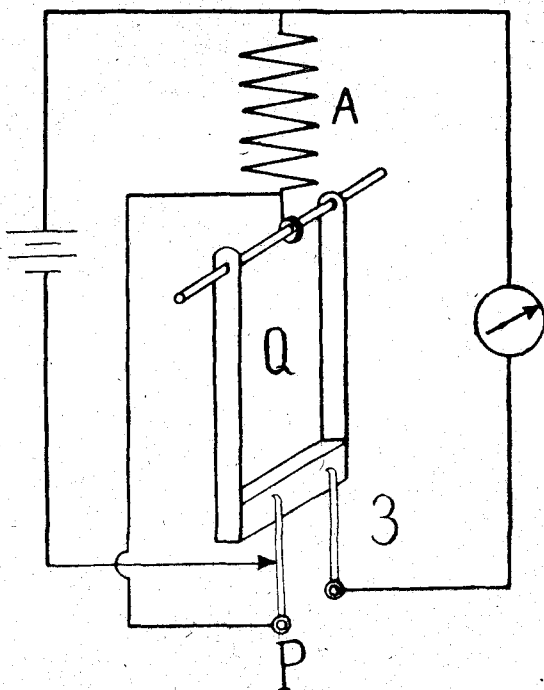
Однако при увеличении точности требовалась частая и кропотливая регулировка. Поэтому для измерения наиболее

¹⁾ Салазки с контактами были доставлены фирмой Эдельмана из Мюнхена. Подробное описание их см. M. Th. Edelmann l. c., и у M. Gildemeister и O. Weiss, l. c. Zschr. f. Instr, 25, p. 175, 1905.

²⁾ Как и в работе Гильдмейстера (l. c.). Указанный там прием здесь не дал хороших результатов.

коротких промежутков времени был применен следующий способ:

Замыкающий рычаг был удален совершенно; замыкание же производилось непосредственно ударом самого тела маятника о верхний острый конец одного из рычагов, предназначенных для размыкания (фиг. 5). Короткий промежуток времени ($1,4 \cdot 10^{-4}$ сек.), в течение которого конец рычага находился в



Фиг. 5.

контакте с телом маятника, был совершенно достаточно для измерения процессов, длившихся самое большое несколько сотых тысяч долей сек. Таким образом гальванометр оказывался соединенным с соленоидом лишь в течение малого промежутка времени, чем не только устранялось сильное затухание его колебаний ¹⁾, но также и совершенно исключалось действие термоэлектрических сил, оказывавших в противном случае сильное влияние ²⁾. Схема фиг. 5 показывает, что замыкание производилось ударом тела маятника Q о рычаг 3, размыкание — откидыванием рычага P.

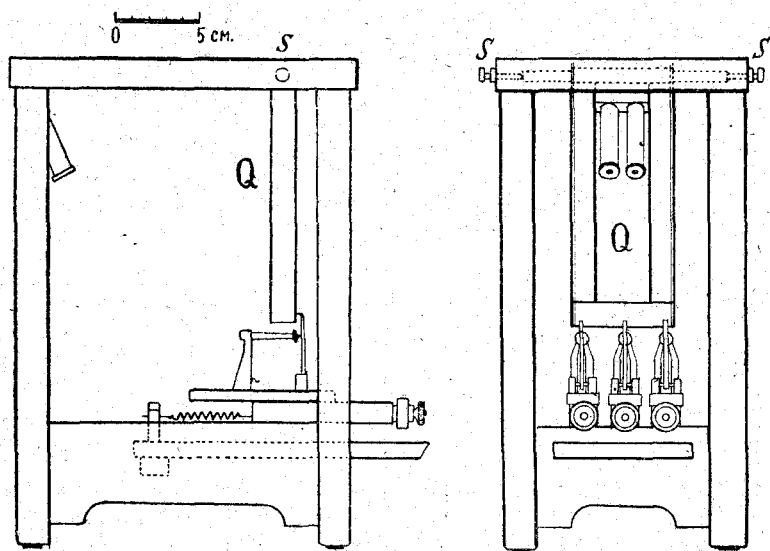
Так как в течение некоторого времени Q соединено также и с P, то, чтобы предотвратить различные, вызванные этим обстоятельством нежелательные явления, схема

¹⁾ Ср. также M. Gildemeister (l. c.).

²⁾ Ср. также § 7.

соединений выбрана так, чтобы тело маятника все время было металлически соединено с рычагом Р.

Салазки были установлены на массивной дубовой станине (фиг. 6), верхние перекладки которой несли два винта S с конусными выточками, служившими подшипниками для оси тела маятника Q. Последнее состояло из железной рамы, длиною в 30 см. с боковинами из таврового железа и железным параллелепипедом $11 \times 3 \times 3$ см. внизу; маятник обладал полным периодом качания и 1,02 сек. и,



Фиг. 6.

благодаря вращению на центрах (конических подшипниках), мог качаться без малейшего дрожания на оси.

Для осуществления более надежного контакта между откидывающимися рычагами и остальными частями прибора, рычаги были соединены с их оправами гибкими проводочками.

Условия правильной работы прибора указаны в § 7.

Определение константы прибора и проверка его работы.

Для определения промежутка времени, соответствующего относительному смещению контактов на одно деление ба-

рабана („цена деления“), применялась известная метода Пулье ¹⁾ для определения малых промежутков времени: в цепь батареи включались последовательно Р и З контакты прибора и гальванометр, и наблюдались отклонения гальванометра при различном относительном расстоянии контактов. Зависимость этих отклонений Z от промежутка времени t между замыканием и размыканием выражается ур-ием:

$$Z = \alpha \frac{E}{r} \left[t - \frac{L}{r} + \frac{L}{r} e^{-\frac{r}{L} t} \right], \quad (1)$$

где E —эл-дв. сила батареи, r и L —сопротивление и самоиндукция всей цепи и α —константа гальванометра. При большом $\frac{rt}{L}$ ур-ие (1) переходит в ур-ие прямой

$$Z = \frac{\alpha E}{r} t - \frac{\alpha EL}{r^2}. \quad (2)$$

При правильной работе прибора и пока относительные смещения контактов малы по сравнению с длиной тела маятника, эти последние должны быть пропорциональны времени t , а потому отклонения гальванометра должны укладываться на кривой (1) или на прямой (2), из которых и определяется цена деления.

Одновременно описанный метод служит также и надежным критерием правильности работы прибора. Перед каждой серией опытов производилась такая проба. Точкой касания кривой (1) с осью абсцисс определяется и „нулевое положение“ контактов, когда замыкание происходит одновременно с размыканием, что соответствует началу исследуемых процессов.

Из многих наблюдений было выведено, что смещение контактов на $\frac{1}{200}$ оборота винта соответствует $1,01 \cdot 10^{-6}$ сек.

Эта величина, полученная по методу Пулье, оказалась в полном согласии с величиной, полученной из определения скорости заряда конденсатора (см. ниже). Мы примем в круглых числах, что $\frac{1}{200}$ деления соответствует $1,10^{-6}$ сек.

¹⁾ F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., p. 511, 11 Aufl. 1910.

Правильность описанного метода измерения не раз испытывалась путем наблюдения различных хорошо известных процессов, как-то: возникновение тока, по ур. (1), колебания Томсоновских контуров и обмоток катушек, заряд и разряд конденсатора. Как пример процесса, по продолжительности и характеру близкого к процессам в железе, приведем заряд конденсатора через безындукционное сопротивление. Емкость C конденсатора равнялась 0,098 микрофарады, а сопротивление R , считая и сопротивление соединительных проводов и батареи, составляло 15,2 Ω . Заряд Q в момент t , выраженный в % полного заряда, определяется по формуле:

$$Q = 100 \left(1 - e^{-\frac{10^7 t}{0,98 \cdot 15,2}} \right).$$

Результаты пяти рядов измерений представлены в табл. I.

Таблица I.

Заряд конденсатора.

$C = 0,098 \text{ MF}; R = 15,2 \Omega$.

Обор. винта.	$10^6 t$ сек.	ИЗМЕРЕНИЯ					Среднее в % наб.	Вычисл.
		1	2	3	4	5		
0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{1}{200}$	1	2.8	2.1	3.2	1.2	0.8	44	49
$\frac{2}{200}$	2	2.9	3.4	3.8	3.3	3.6	74	74
$\frac{3}{200}$	3	4.8	4.2	3.9	4.0	4.0	89	87
$\frac{4}{200}$	4		4.2	4.3	4.6	4.0	94	93

Как видно из таблицы, отдельные числа заметно отличаются друг от друга, но среднее из 5 наблюдений выражает ход процесса в достаточном согласии с теорией ¹⁾.

¹⁾ Сопротивление цепи в настоящем случае состояло из никкелевой проволоочки $d = \infty 0,10$ мм. и длиной около 10 см., натянутой на

С. Прямые катушки и обмотки тороидов.

Обмотки катушек и тороидов должны были обладать возможно меньшей емкостью C и самоиндукцией L (§ 5); для этой цели их обмотки состояли из одного единственного слоя ¹⁾ проволоки (медной, изолированной шелком). У катушек последняя была навита на стеклянной трубке; у тороидов—на особый эбонитовый футляр в виде двух колец с выточками, в полость которых и заключались железные кольца. При основных исследованиях применялись три катушки (а, б, с) и семь тороидов (I—VII), из которых один без железа, а 6 заключали в себе железные проволоки различных диаметров. Пустой тороид, представляя по своим размерам почти точную копию остальных, служил для определения самоиндукции L и отброса Li_0 (§ 5) пустой обмотки остальных тороидов (ср. также сказанное в § 8). Емкость C катушек, относительно которой достаточно было знать лишь порядок величины (§ 5), вычислялась по формуле Друде ²⁾, дающей C в зависимости от длины катушки h и радиуса ее сечения R :

$$C = 2\alpha R \frac{2 + \frac{h^2}{R^2} + \frac{R^2}{h^2}}{10 + 4 \frac{h^2}{R^2} + 3 \frac{R^2}{h^2}},$$

причем фактор 2α , данный Друде лишь для катушек с $\frac{h}{2R} = 6$, экстраполировался по приведенным у Друде числам и был принят для наиболее длинных катушек равным 10; возможные при этом неточности не могут иметь практического значения, так как (см. § 5) увеличение емкости даже в 100 раз осталось бы почти неощутимым. Емкость тороидов, вероятно, превышала таковую

планке. Когда же бралось сопротивление „безиндукционного магазина Гарм.-Бр., результаты получались весьма сильно разнящимися от теории.

¹⁾ Гельмгольц и Гильдемейстер применяли обмотку из двух отдельных спиралей, навитых бифилярно и соединенных последовательно (иногда каждая спираль применялась отдельно). Подобный способ обмотки, позволяя удобно испытывать изоляцию оплетки, чрезмерно и непроизводительно увеличивает емкость, делая кроме того неприменимыми простое предположение относительно нее, положенное в основу дальнейших рассуждений.

²⁾ P. Drude, Ann. d. Phys. 9, p. 302, 1902.

катушек; однако мы несомненно оценим ее слишком высоко, приняв для нее, как это сделано в дальнейшем, величину, в 100 раз превышающую емкость соответствующих по своим размерам катушек. Различные данные обмоток приведены в табл. II и III.

Таблица II.
Прямые катушки.

ОБОЗНАЧЕНИЕ.	a	b	c
Длина h см.	8,8	4,4	1,7
Поперечник $2R$ см.	0,6	0,6	0,6
Длина проволоки l см.	875	470	102
Диаметр „ δ см.	0,010	0,010	0,018
Сопротивление 10^{-9} г CGS э-м.	19,5	10,4	1,02
Полное число витков n	460	240	33
Самоиנדукция 10^{-4} L CGS э-м.	9,20	3,03	0,59
Емкость C по Друде	порядка 10^{-21} CGS эд-м.		

Таблица III.
Обмотки тороидов.

ОБОЗНАЧЕНИЕ.	I	II	III	IV	V	VI	VII
Внешний диаметр см.	2,37	2,55	2,30	2,55	2,55	2,53	2,55
Внутренн. „ „	1,60	1,45	1,40	1,43	1,42	1,42	1,42
Высота „ „	1,05	1,20	1,00	1,20	1,20	1,21	1,21
Длина обмотки l „	340	510	362	430	448	447	448
Диаметр „ „	у всех тороидов 0,018 см.						
Сопротивл. 10^{-9} г CGS э-м.	2,05	3,20	1,94	2,56	2,63	2,90	2,83
Число витков n	122	146	125	122	127	130	125
Самоиנדук. 10^{-4} L CGS э-м	—	—	—	—	—	—	2,1

Д. Железные проволоки.

Измерению подвергался набор проволок диаметром от 1,74 до 0,043 мм.; при этом наиболее тонкие сорта (0,097; 0,082; 0,052 и 0,043 ¹⁾), по заверению фирмы, их изготовившей, были вытянуты из одного и того же материала (русское железо). Пучки и тороиды по изготовлении ²⁾ прокалывались в атмосфере CO₂ при вишневом калении, затем пропитывались парафином. От прокалки проволоки выигрывали в „магнитной мягкости“, проводимость же их уменьшалась, что лишь с трудом могло бы быть отнесено целиком на счет какого-либо химического изменения вещества железа, ибо вес проволоки от прокалки увеличивался весьма незначительно (см. табл. IV и V).

Таблица IV.

Проводимость железных проволок.

10¹⁰ CGS э.м.

Диаметр пров. в мм. d.	1.74	0.50	0.36	0.161	0.097	0.082	0.052	0.043
Проводим. до прокалки $\sigma \cdot 10^5$	7,05	6,75	—	8,91	7,83	7,76	7,52	7,32
„ после $\sigma \cdot 10^5$	—	6,48	9,76	—	6,70	6,76	6,29	6,59
$\frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} \cdot 100$	—	5,5	—	—	14,3	12,8	16,8	10,0

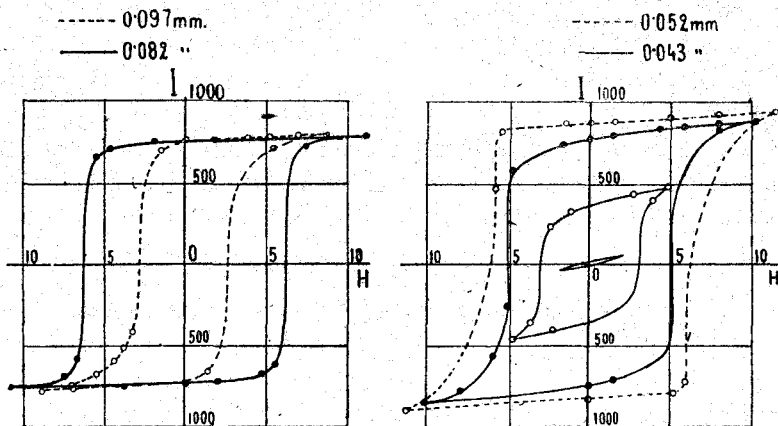
Проволоки наиболее тонкие ($d = 0,082$ мм. и ниже) даже и после отжига обладают значительной по сравнению с мягкими сортами величиной задерживающей силы H_c (до 6 гауссов) и характерным ходом кривой намагничивания (см. фиг. 7), напоминающей кривые для магнитных кристаллов или тонких слоев электролитического железа ³⁾. Однако опре-

¹⁾ Диаметр был определен при помощи счета интерференционных полос натриевого света между двумя плоско параллельными стеклами.

²⁾ При их изготовлении не употреблялось клея или иного связующего вещества, которое могло бы при калке вступить с железом в химическое соединение.

³⁾ См. P. Weiss, Bull. d. séances d. la Soc. Franç. de phys. 1907, p. 9, M. Ch. Maurin. C. R, 131, p. 410 и 880, 1900; W. Kaufmann u. W. Meier. Phys. Zschr. 12, p. 513, 1911; R. Gans, Phys. Zschr. 12, p. 911, 1911.

деленной зависимости H_c от d не наблюдалось. Наибольшие величины намагничения I (см. крив. фиг. 7) приблизительно одинаковы у всех тонких проволок, но несколько ниже наблюдаемых обычно для железа величин. Особенно заметна жесткость проволок на петлях, полученных при малых величинах поля (см. кривые для $H=2$ и $H=4,7$ на фиг. 7).



Фиг. 7.

Площадь сечения железа S в пучках определялась обычным способом по длине и объему пучка, вычисленному по его весу p и плотности железа Δ ; для тороидов (проволочных колец) из тонких проволок S определялось по среднему радиусу кольца R' при помощи теоремы Гульдена, где R' —расстояние от оси кольца до центра тяжести площади S ; очевидно, что $2\pi R' \cdot S \cdot \Delta = p$.

Пучки и кольца описаны в табл. V и VI.

Таблица V.
Тороиды.

ОБОЗНАЧЕНИЕ.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Диам. пров. d мм.	0,50	0,161	0,097	0,082	0,052	0,043
Все тороида до прокатки p гр.	—	2,20	1,86	3,10	2,52	1,85
„ „ после „ p' „	0,51	2,25	1,89	3,13	2,55	1,85
Средн. диаметр $2R'$ см.	1,70	1,94	1,68	1,94	1,94	1,94
Площадь сечения S см. ²	0,008	0,046	0,046	0,066	0,053	0,040

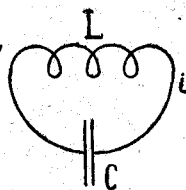
Таблица VI.
Прямые пучки.

Диам. проволоки d мм.	1,74	0,50	0,36	0,161	0,043	0,043	0,043
Растянутасть $\Delta = \frac{1}{\delta} \dots$	20	55	80	28	67	42	3
Вес гр.	5,2	1,47	0,45	1,85	0,31	0,95	0,76
Длина 1 см.	7,0	9,4	8,0	8,5	6,7	6,7	1,5
Толщина δ см.	0,35	0,17	0,1	0,3	0	0,16	0,5

Для предупреждения чрезмерного нагревания катушки и тороида помещались в керосиновой ванне, где они висели, не касаясь дна, на подводящих ток проволоках.

§ 5. Теория метода.

При анализе условий измерения мы будем пользоваться представлением об обмотке катушки или тороида, как об обыкновенном Томсоновском контуре ¹⁾ с емкостью C , сосредоточенной на концах обмотки (см. схему фиг. 8); в этом смысле мы и будем говорить о токе, идущем на заряд емкости обмотки. Введем обозначения: i_t и V_t — ток и разность потенциалов обмотки в момент t ; r , C и L — сопротивление, емкость и самоиндукция обмотки; j — разрядный ток емкости обмотки;



Фиг. 8.

J — ток в гальванометре с самоиндукцией и сопротивлением l и g ;

N — полный поток индукции в n витках обмотки;

S — площадь сечения обмотки.

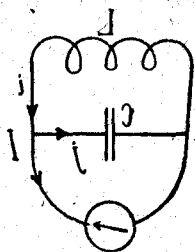
¹⁾ Таким упрощенным представлением пользуется, напр. Друде (l. с.), причем сделанные им выводы экспериментально подтверждаются и лишь незначительно расходятся с выводами Ленца (W. Lenz, Ann. d. Phys. 43, p. 749, 1914), которые более строги.

Весь процесс измерения протекает в три фазы:

Первая фаза до момента размыкания батарейной цепи, а также и самый момент размыкания. Тогда:

$$t = 0; i = i_0; V = V_0 = i_0 r.$$

Вторая фаза — начиная от момента размыкания $t = 0$ до присоединения гальванометра $t = \tau$ (схема фиг. 8):



Фиг. 8.

$$0 < t < \tau \left. \begin{aligned} ir &= V - \frac{dN}{dt} \\ i &= -C \frac{dV}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Третья фаза — (схема фиг. 9) — от момента присоединения гальванометра τ (до момента его размыкания T ; при этом мы можем положить $T = \infty$, так как T всегда было достаточно велико. Тогда имеем:

$$\tau \leq t \leq \infty \left. \begin{aligned} ir + Jg + \frac{dN}{dt} + l \frac{dJ}{dt} &= 0 \\ i &= J + j = J - C \frac{dN}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

И так как $J = 0$, то:

$$i_r = j = -C \left(\frac{dV}{dt} \right)_\tau.$$

Ур. (2) дают:

$$J = \frac{r}{r+g} \left(Cr \frac{dV}{dt} - \frac{dN}{dt} - l \frac{dJ}{dt} \right),$$

откуда для количества э-ва Q_τ , протекающего через присоединенный в момент τ гальванометр ¹⁾:

$$Q_\tau = \int_\tau^\infty J dt = \frac{r}{r+g} \left[Cr (V_\infty - V_\tau) - (N_\infty - N_\tau) - l (J_\infty - J_\tau) \right].$$

Так как N_t связано с величиной намагничения I_t соотношением:

$$N_t = L i_t + 4\pi n S I_t, \quad (3)$$

¹⁾ Ср. М. Gildemeister, l. c.

то можно положить $N_{\infty} = 0$, если под I_c понимать временное намагничение. А так как далее $J_{\infty} = J_c = 0$, то

$$Q_{\tau} = \frac{I}{r+g} (N_{\tau} - CrV_{\tau}). \quad (4)$$

Как видим, отбросы гальванометра можно бы было считать пропорциональными намагничению, ещё существующему в железе в момент присоединения гальванометра, если бы величины

$$Li_{\tau} \text{ и } CrV_{\tau}$$

были достаточно малы по сравнению с

$$4\pi n SI_c.$$

Вопрос сводится таким образом к определению i_{τ} и V_{τ} , что не может быть выполнено помощью непосредственного измерений.

Мы применим следующий метод:

Так как в самый момент присоединения гальванометра вследствие равенства $J_c = 0$ режим в цепи следует считать неизменившимся, то, дифференцируя (4) по t , имеем для $t = \tau$:

$$(r+g) \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\tau} = \frac{d}{dt} (N - CrV)_{\tau};$$

из ур. (1) находим:

$$\frac{d}{dt} (N - CrV)_{\tau} = V_{\tau};$$

поэтому:

$$(r+g) \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\tau} = V_{\tau}; \quad (5)$$

и

$$i_{\tau} = -C \left(\frac{dV}{dt} \right)_{\tau} = -C (r+g) \left(\frac{d^2Q}{dt^2} \right)_{\tau}. \quad (6)$$

Поэтому на основании (4) и (3):

$$(r+g)Q_{\tau} = Li_{\tau} + 4\pi n SI_c - CrV_{\tau} \quad (7)$$

или

$$Q_{\tau} = -CL \left(\frac{d^2Q}{dt^2} \right)_{\tau} - Cr \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\tau} + \frac{4\pi n S}{r+g} I_c. \quad (7')$$

С достаточным приближением можно положить:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \text{ и } \left(\frac{d^2Q}{dt^2}\right) = \frac{\Delta^2 Q}{\Delta t^2},$$

где $\Delta t = 1 \cdot 10^{-6}$ сек. Из приведенных ниже таблиц и кривых нетрудно обнаружить, что порядок этих величин не превышает соответственно:

$$10^6 Q_0 \text{ и } 10^{13} Q_0, \quad (8)$$

если Q_0 представляет колич. э-ва, протекающее через гальванометр при $\tau = 0$. Поэтому, если принять для L наибольшую встречающуюся величину, а именно $6 \cdot 10^4$ см., для $r = 2 \cdot 10^{10}$ CGS э-м. и, наконец для $C = 10^{-19}$ CGS э-м., т.е. величину, в 100 раз большую, чем емкость катушек ¹⁾, то получим при $t \geq 10^{-6}$ сек.:

$$\begin{aligned} \text{порядок } CL \left| \frac{d^2Q}{dt^2} \right| &= 10^{-2} Q_0 \\ \text{„ } C\gamma \left| \frac{dQ}{dt} \right| &= 2 \cdot 10^{-3} Q_0 \end{aligned} \quad (9)$$

Приведенные значения наименее благоприятные. Можно было бы думать, что они приведут к значительным ошибкам, когда Q_t составляет малую долю Q_0 , т.е. вблизи конца процесса. Но в этой области кривая Q_t идет уже настолько полого, что входящие в (7) производные еще меньше, чем принято в (8). Благодаря этому без ощутимой ошибки в (7) можно пренебречь членами с производными, так что для Q_t окончательно получим:

$$Q_t = \frac{4\pi nS}{r+g} I_t,$$

т.е. отклонения гальванометра пропорциональны намагничению I_t , существующему в

¹⁾ Это предположение с избытком покрывает, возможное влияние емкости различных, присоединенных к обмотке приборов, так как 10^{-19} соответствует емкости шара с поперечником в 180 см. или же емкости двух проволок около 20 метров длины, находящихся на расстоянии 10 см. друг от друга.

железе в момент присоединения гальванометра.

Исключением является лишь отброс для $\tau = 0$; здесь мы имеем на основании (7):

$$\frac{4\pi n S I_0}{r+g} = Q_1 - \frac{L i_0}{r+g} + \frac{C r V_0}{r+g}.$$

Легко убедиться в незначительности последнего члена в правой части; на величину же $\frac{L i_0}{r+g}$ необходимо ввести поправку, величина которой получается непосредственно из опыта, через наблюдение отброса пустой обмотки при $\tau = 0$.

Ясно, что вследствие незначительности силы тока i_1 , в этот момент должна быть ничтожна и сила поля внутри обмотки $H_1 = \frac{4\pi n I_1}{h}$ (h — длина, занятая оборотами), что можно заключить на основании (6), (9) и констант обмоток, приведенных в табл. II и III. Так, напр., при внешнем поле $H_0 = 1$ гауссу, H_1 при $\tau = 10^{-6}$ сек. порядка 0,01 гаусса (при отбросе в 6 мм.) и порядка 0,1 гаусс при $H_0 = 10$ гауссов.

Таким образом, требование, выставленное в § 2, чтобы намагничивающее поле исчезало мгновенно, выполняется при условиях опыта в той мере, что H по прошествии 10^{-6} сек. падает до 0,01 своей начальной величины.

Мы выяснили, что процесс исчезновения постоянного тока в обмотке совершается достаточно быстро; иначе можно показать, что столь же быстро прекращаются в обмотке электрические колебания, если они возникают после замыкания цепи.

Вследствие уменьшения кажущейся проницаемости токами Фуко и вследствие незначительности площади сечения S' железа по сравнению с сечением обмотки S ¹⁾,

1) Обычно $\frac{S'}{S}$ составляло около 0,1.

самоиндукция обмотки при колебаниях должна лишь незначительно (в небольшое число раз) меняться от присутствия железа; поэтому полуволна колебания в обмотке будет приблизительно определяться формулой Друде:

$$\frac{\lambda}{2} = f \cdot l,$$

где l — длина проволоки обмотки, а f — фактор, близкий к 1¹⁾. Точно так же и величина затухания δ (Джаулева или иного, происходящего от присутствия в ур-нии энергии колебания члена вида $E \cdot i^2 dt$), будет определяться через:

$$\delta = \frac{E}{2L'} = \frac{E}{2L},$$

так как L' мало отличается от самоиндукции обмотки без железа. Величина δ лишь в незначительной степени будет зависеть от омического сопротивления обмотки, вычисленного для данной частоты ν ; несравненно большее значение имеет поглощение энергии колебания токами Фуко в железе. Для этой величины при незатухающих колебаниях по Ценнеку²⁾ получается в его обозначениях:

$$L_F dt = \frac{\pi \cdot n p_m \cdot \pi n}{w_m'^2 + (\pi n p_m)^2} \frac{N^2}{V^2} i^2 dt,$$

где w_m' и p_m — „омическое магнитное сопротивление“ и „магнитная самоиндукция“; $n = \pi \nu$, N — полное число витков и $V = \frac{l}{4\pi}$. Переходя к CGS э-м. единицам и деля

числитель и знаменатель на $w_m'^2 = \left(\frac{4\pi h}{\mu S'} \right)$ CGS э-м, получим³⁾:

$$L_F = \frac{\nu \zeta (4\pi)^2}{2\chi^2} \cdot \frac{i^2}{w_m} = \frac{\nu \mu S' 4\pi N^2}{2h \chi} i^2, \quad (10)$$

где

$$\chi = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{\pi \nu \delta \mu}{2}},$$

1) P. Drude, l. c.

2) I. Zenneck, Ann. d. Phys. 11, p. 1124, ур. (4), 1903.

3) На основании формул Ценнека l. c. p. 1138 (ф. 3) и p. 1127 ф. (9).

а d — диаметр железной проволоки. Выражение для L_F справедливо, пока γ значительно больше 1. Частота ν , определенная по формуле Друде, порядка 10^8 SEC^{-1} ; тогда при $d = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$ и $\mu = 100$ имеем γ около 2,5, так что ф. (10) приближенно верна. При этом

$$L_F \text{ порядка } 10^{13} \text{ i}^2$$

(10) может быть представлено в виде

$$L_F = E i^2,$$

где E порядка 10^{13} и размерности сопротивления. Поэтому происходящее от L_F затухание будет

$$\delta = \frac{\varepsilon}{2L},$$

что при L порядка 10^5 CGS дает

$$\delta \text{ порядка } 10^8 \text{ SEC}^{-1},$$

или, если считать, что вследствие присутствия железа L увеличилось даже в 10 раз,

$$\delta \text{ порядка } 10^7 \text{ SEC}^{-1}$$

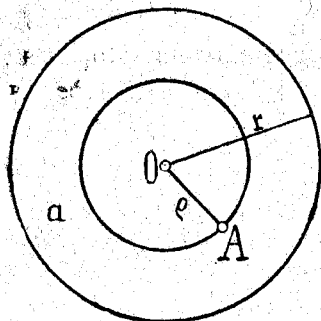
Принимая последнюю величину, как наименее выгодную, можно сказать, что колебательный ток в обмотке уже в течение немногих десятимиллионных долей сек. падает практически до нуля ¹⁾ и, следовательно, во все последующие моменты уже не может влиять на результаты.

§ 6. Влияние токов Фуко.

Исчезновение индукции B в железе необходимо сопровождается появлением токов Фуко, которые как бы стре-

¹⁾ В виду, приблизительного характера вычислений мы пренебрегли между прочим уменьшением ν вследствие затухания; так как δ пропорционально $\sqrt{\nu}$, то уменьшение ν повлечет за собою и уменьшение δ . Легко показать, что уменьшение ν и δ не может быть значительно. Действительно, представляя δ в виде $a\sqrt{\nu}$, где $a = \frac{\varepsilon}{L} \sqrt{\nu} = 10^3$ и полагая $\nu^2 = \omega^2 - \delta^2$, где ω — „собственная частота“, получим $\delta = 10^3 \sqrt{\omega^2 - \delta^2}$ или $\delta^4 + 10^{12} \delta^2 - 10^{28} = 0$, и легко видеть, что единственный имеющий физический смысл корень последнего уравнения имеет величину порядка 10^7 .

мятся замедлить исчезновение индукции. Поэтому проявление магнитной вязкости, как свойства молекулярного, может быть совершенно замаскировано замедляющим действием токов Фуко. Однако влияние токов Фуко уменьшается с уменьшением толщины проволоки. Ниже будет показано, что уже для проволок в 0,1 мм. диаметром это влияние для нашего случая мало заметно и практически совершенно незаметно при толщине проволок в 0,05 или 0,04 мм.



Фиг. 10.

Рассмотрим в поперечном сечении железной цилиндрической проволоки некоторую точку А (фиг. 10) вскоре после исчезновения внешнего поля, направленного по оси проволоки. Тогда токи Фуко в цилиндрической трубке *a* создадут в точке А, отстоящей от оси проволоки на расстояние ρ , поле H_ρ , для

которого справедливо следующее дифференциальное уравнение ¹⁾:

$$\frac{\partial^2 H_\rho}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial H_\rho}{\partial \rho} = 4\pi\mu\sigma \frac{\partial H_\rho}{\partial t}, \quad (1)$$

при чем железный цилиндр предполагается бесконечно длинным; понятно, что это уравнение применимо также и для случая замкнутой магнитной цепи, радиус кривизны которой везде значительно больше радиуса сечения. Вторым необходимым допущением является постоянство проницаемости μ . Это последнее допущение в нашем случае близко к истине, так как можно положить ²⁾

$$\mu = \frac{B - (B)}{H} = \frac{B_p}{H_p} = \text{const.}, \quad (2)$$

если (B) есть остаточная индукция, а B_p — величина временной индукции. На основании формул, приведенных

¹⁾ См. I. Zenneck, Ann. d. Phys. 9, p. 497, 1902. Здесь уравнение приведено в несколько иных обозначениях и в CGS э.м. ед.

²⁾ Сравн. W. Luthе, l. с.

Коном ¹⁾, Ценнек ²⁾ дал решение ур. (1) для случая, когда на железо действует синусоидальное внешнее поле.

Решим (1) для нашего случая, когда действовавшее на железо постоянное поле исчезало и железо предоставлено самому себе.

Согласно (2) примем $B_p = \mu \cdot H_p$ и предположим, что магнитной вязкости не существует. Введем обозначение $\rho = r \cdot x$, при чем r есть внешний радиус сечения проволоки (фиг. 10). Тогда вместо (1) имеем

$$ar^2 \frac{\partial B_x}{\partial t} = \frac{\partial^2 B_x}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial B_x}{\partial t}, \quad (3)$$

при чем $a = 4\pi \mu \sigma$. Тогда частный интеграл (3) можно написать в виде

$$B_x = B_0 \cdot A \cdot e^{-\frac{\lambda^2 t}{ar^2}} J_0(\lambda x),$$

где B_0 — значение индукции во всех точках сечения при $t = 0$, A и λ — некоторые пока произвольные постоянные и J_0 — Бесселева ф-ия первого рода нулевого порядка. Общий интеграл представится в виде суммы:

$$B_x = B_0 \sum_{\nu=1}^{\infty} A_{\nu} e^{-\frac{\lambda_{\nu}^2 t}{ar^2}} J_0(\lambda_{\nu} x), \quad (4)$$

где A_{ν} и λ_{ν} суть функции ν . В начальный момент должно быть при всяком x :

$$B_x = B_0 \text{ при } t = 0. \quad (2)$$

Так как мы пренебрегаем магнитной вязкостью, то на границе ($x = 1$), где влияние токов Фуко, очевидно, не имеет места, B должно исчезать при всяком t , т. е.

$$B_x = 0 \text{ при } x = 1. \quad (3)$$

¹⁾ E. Cohn, D. elektrom. Feld, p. 364.

²⁾ л. с.

Очевидно, что условия (α) и (β) приводятся к следующим:

$$\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_{\nu} J_0(\lambda_{\nu} x) = 1 \quad (\alpha')$$

$$\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_{\nu} e^{-\frac{\lambda_{\nu}^2 t}{a r^2}} J_0(\lambda_{\nu} r) = 0, \quad (\beta')$$

при чем для удовлетворения последнего условия необходимо и достаточно, чтобы

$$J_0(\lambda_{\nu}) = 0 \text{ при любом } \nu. \quad (\beta'')$$

На основании одного положения теории Бесселевых ф-ий ¹⁾ обоим условиям (α') и (β'') можно удовлетворить, положив $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{\nu}$ соответственно равными первому, второму . . . корням ур-ия $J_0(\lambda_{\nu}) = 0$ и определив A_{ν} из условия:

$$A_{\nu} = \frac{2 \int_0^1 J_0(\lambda_{\nu} x) x dx}{[J_0'(\lambda_{\nu})]^2},$$

что, на основании соотношений ²⁾

$$J_0(\lambda_{\nu} x) \cdot x = \frac{dx \cdot J_1(\lambda_{\nu} x)}{\lambda_{\nu} dx}$$

и

$$J_0'(\lambda_{\nu}) = -J_1(\lambda_{\nu}),$$

где J_1 — Бесселева ф-ия первого порядка, приводится к виду

$$A_{\nu} = \frac{2 J_1(\lambda_{\nu})}{\lambda_{\nu} [J_1(\lambda_{\nu})]^2} = \frac{2}{\lambda_{\nu} J_1(\lambda_{\nu})},$$

и выражение (4) для величины индукции в точке ρ примет вид:

$$B_x = 2B_0 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} e^{-\frac{\lambda_{\nu}^2 t}{a r^2}} \frac{J_0(\lambda_{\nu} x)}{\lambda_{\nu} J_1(\lambda_{\nu})}.$$

1) Riemann—Weber, Partielle Differentialgl, т. I, 191, (8) и (9)

2) Riemann—Weber, p. 162, ур. (16) и p. 161, ур. (16).

Наблюдению, однако, поддается лишь общая величина потока индукции N в железе, которая будет:

$$N = d\rho \cdot 2\pi\rho \cdot B_z = 2\pi r^2 \int_0^1 x B_x \cdot dx$$

$$= 4\pi r^2 B_0 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} e^{-\frac{\lambda_\nu^2 t}{a r^2}} \frac{\int_0^1 J_0(\lambda_\nu x) x \cdot dx}{\lambda_\nu J_1(\lambda_\nu)}$$

Вычисляя по предыдущему интеграл под знаком суммы, получим для величины потока

$$N = \pi r^2 \phi(r, t) \cdot B_0, \quad (5)$$

где

$$\phi(r, t) = 4 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\lambda_\nu^2} e^{-\frac{\lambda_\nu^2 t}{4\pi\mu\sigma r^2}}. \quad (5')$$

Здесь величина потока N дается, как функция r и t , в виде бесконечного ряда, довольно быстро сходящегося, особенно при значительном t или малом r . Выражение (5) можно представить в виде:

$$\frac{N}{\pi r^2 \cdot B_0} = \phi(r, t). \quad (5'')$$

Таким образом ϕ есть средняя по всему сечению железной проволоки величина индукции, выраженная в долях начального ее значения при $t=0$. Из (5') видно, что ϕ убывает тем медленнее, чем толще проволока, и что $0 \leq \phi \leq 1$.

Входящую в формулы величину μ можно было бы определять из ур. (2). Однако лучшие результаты достигаются следующим приемом: так как в выражение для ϕ время t и радиус проволоки r входят только в сочетании

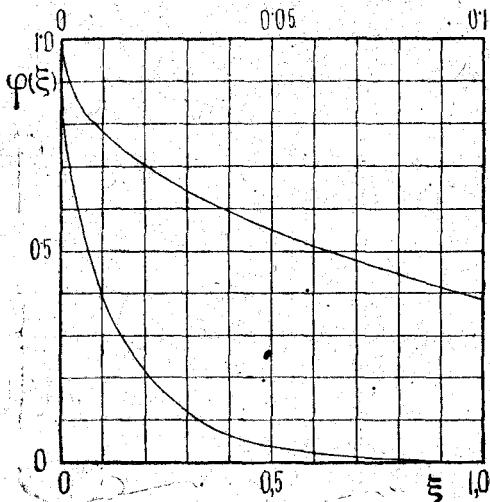
$$\xi = \frac{t}{4\pi\mu\sigma r^2}, \quad (6)$$

то можно положить

$$\phi(r, t) = \varphi(\xi) = 4 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\lambda_\nu^2} e^{-\xi \lambda_\nu^2} \quad (7)$$

На фиг. 11 функция $\varphi(\xi)$ представлена графически; получив экспериментально для проволоки определенного радиуса ряд значений ϕ при различных значениях t , при

помощи кривой фиг. 11 легко найти соответствующие значения ξ и на основании (6) определить среднюю величину μ . Кривые, вычисленные на основании полученного таким



Фиг. 11.

образом значения μ при помощи той же кривой фиг. 11, приведены ниже (см. фиг. 13, 14, 15), где выясняется и степень совпадения выведенной формулы с опытом и границы ее применимости. Здесь укажем лишь, что выведенная формула вполне объясняет наблюдаемую Гопкинсоном¹⁾ и Вильсоном¹⁾ пропорциональность между продолжительностью процесса в желез-

ных цилиндрах и площадью сечения этих цилиндров. Действительно, пусть мы наблюдаем время θ , в течение которого ϕ , а следовательно, и φ , убывает до $\frac{1}{2}$ своей начальной величины; из кривой фиг. 11 для $\varphi = \frac{1}{2}$ получаем $\xi = 0,0625$, а на основании (6):

$$\theta = 4,0,0625 \cdot \mu \pi r^2 = \alpha \cdot \pi r^2 \quad (8)$$

т.е. наблюдаемую Гопкинсоном и Вильсоном закономерность²⁾.

§ 7. Источники ошибок и их устранение.

А. Ошибки метода. В дополнение к изложенному в § 5, где установлена „мгновенность“ исчезновения поля

¹⁾ I. Hopkinson and E. Wilson, Proc. Roy. Soc. London, 56, p. 108, 1894.

²⁾ Так как ур. (1) может представлять собой самые разнообразные физические явления, как, напр., теплопроводность или диффузию в круглом цилиндре, то приведенное здесь решение ур. (1) может иметь более широкое приложение. Вследствие этого и приведенные кривые фиг. 11 могут представлять более общий интерес, как пособие при подсчете всех процессов, определяемых ур. (1).

в обмотке, укажем на следующие наблюдения, подтверждающие безошибочность примененного метода:

1) изменение самоиндукции обмотки катушки почти в 20 раз, а самоиндукции обмотки тороида около 4 раз не меняли продолжительности процесса при одних и тех же N и толщине железных проволок; точно также не изменяли скорости исчезновения магнетизма;

2) увеличение самоиндукции батарейной цепи путем включения самоиндукции без железа в $1,1 \cdot 10^5$ см.;

3) включение той же самоиндукции в цепь гальванометра;

4) наложение на испытуемый тороид массивного латунного цилиндра, диаметром в 3 и высотой в 5 см., следствием чего, между прочим, должно было быть увеличение емкости тороида.

Так как изменение емкости и самоиндукции обмоток не могло не изменить их собственных колебаний, то только что приведенные отрицательные результаты позволяют заключить об отсутствии влияния этих колебаний как на показания гальванометра, так и на процессы в железе.

Точно так же не может влиять и величина самоиндукции гальванометра l , что подтверждает и ур. (4) § 5, где l не входит.

В. Влияние токов Фуко в связи с изменением толщины проволоки (§ 6) разобрано в § 8.

С. Маятник-прерыватель.

1) Работа его контролировалась путем „пробы кривой“ (§ 4) перед началом каждой отдельной серии измерений; кроме того, иногда точки отдельных кривых серии для контроля брались поочередно с точками проверочной кривой, для чего ключ L (фиг. 3) оставляли поочередно замкнутым и разомкнутым. Этим достигалось то, что проверка работы прибора производилась во время измерения продолжительности процесса в железе;

2) этот прием обеспечивал также точное определение (до 10^{-6} сек.) „нулевой точки“ каждой отдельной кривой; таким образом предотвращались ошибки, которые могли бы произойти от смещения нулевой точки;

3) влияния искры размыкания не обнаруживалось;

4) увеличение силы тока выше 0,2 амп. несколько вредило правильности действия прибора; однако это затруднение могло быть почти совершенно устранено тем, что батарейный ток замыкался перед самым спуском маятника; устраняя этим путем нагревание контакта, можно было доходить до силы тока в 0,5 амп.; при сравнительно сильных токах бралось значительное число отдельных измерений;

5) необходимо было тщательно следить за отсутствием хотя бы малейшего дрожания и качания во всех частях прибора; большие ошибки могло также вызвать неплотное прилегание контактных рычагов к их стойкам, что легко обнаруживалось на ощупь и устранялось соответствующей регулировкой прижимной пружины;

6) весь прибор должен прочно стоять на столе;

7) он не должен во время измерения подвергаться резким колебаниям температуры; летом было необходимо работать в прохладное время суток и при закрытых окнах;

8) было замечено, что для постоянства и точности отсчетов микрометрический винт необходимо вращать все время в одном и том же направлении, увеличивая натяжение спиральной пружины, оттягивающей салазки.

Д. Влияние термоэлектрических и других электродвижущих сил случайного происхождения (напр., эл.-дв. силы индукции при качании маятника в магнитном поле земли) сводилось к нулю благодаря тому, что гальванометр был соединен с обмоткой лишь на 1 десяти тысячную сек. Это легко было доказать, если, выключив батарею, замкнуть цепь на себя и пустить прибор в ход, — при этом гальванометр не давал никакого отклонения.

Е. Предположение о влиянии самоиндукции и емкости соединительных проводов и включенных в цепь приборов устраняется сказанным под буквой А.

Г. Вопрос о влиянии расположенных близ тороида металлических масс решается пунктом А (4) в отрицательном смысле; не влияли и диэлектрики, так как тороиды и катушки давали одинаковые результаты, были ли они окружены керосином или нет, лежали ли они на стеклянном дне ванны или свободно висели на проволоках.

Г. Благодаря керосиновому охлаждению и тому, что

ДЕБЕТРА...
Рабочая...
О. Г. С... С

ток никогда не оставался долго замкнутым, сопротивление медных, даже и наиболее тонких, проволок не менялось настолько, чтобы влиять на силу тока в обмотках. Температура керосина оставалась постоянной даже при наиболее продолжительных опытах, что позволяло заключить, что и температура железа не повышалась значительно.

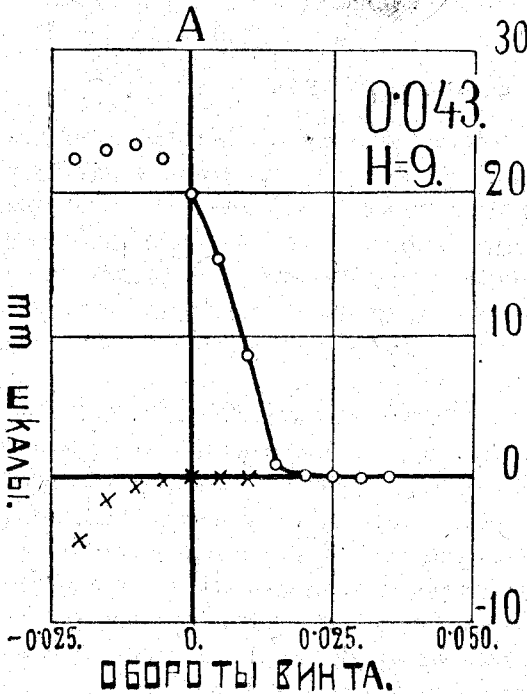
§ 8. Измерения.

Главное внимание было обращено на свободные (см. ниже) от влияния токов Фуко (т. Ф.) процессы в наиболее тонких проволоках диаметром 0,043 мм. и в условиях, при которых проявляются свойства вещества проволок вне зависимости от формы, т.-е. в тороидах. Исследование толстых проволок имело почти исключительно служебное значение, как материал для суждения о значении толщины проволок и в частности для проверки выведенной формулы (§ 5). Точно также второстепенное значение придавалось и исследованию прямых пучков, особенно в виду отсутствия резкого различия в ходе процесса между ними и тороидами. Пучки всегда имели приблизительно ту же длину, что и намагничивающие катушки, так как применение более длинных катушек уменьшило бы затухание колебаний обмоток вследствие того, что не все витки содержали бы железо. Равным образом было оставлено и исследование особенно длинных стержней, так как катушки тогда имели бы слишком значительную самоиндукцию.

Все исследования производились по способу „замыкания ударом“ (§ 4), за исключением лишь проволок $d=1,74$ мм., где применялся деревянный замыкающий рычаг.

Перед началом каждой серии измерений железо намагничивалось в поле около 25 гауссов при помощи переменного тока, постепенно ослабляемого введением жидкого сопротивления. После включения постоянного тока последний несколько раз коммутировался. Первое измерение служило одновременно также и для проверки работы прибора, при чем бралось несколько точек и по ту сторону нулевого положения, где замыкание предшествует размыканию. При каждом относительном положении контактов делалось два

измерения—при замкнутом и при разомкнутом ключе L (фиг. 3), вследствие чего одновременно измерялся также и процесс возрастания тока в цепи (§ 4), контролировавший работу прибора и определявший нулевую точку. Фиг. 12 представляет такое измерение для пров. $d = 0,043$ (тороид)



Фиг. 12.

в поле в 9 гауссов; кружками обозначен процесс в железе, крестиками—контрольная кривая; точка соприкосновения последней с осью t соответствует нулевому положению. Исследуемый процесс в железе изображается частью верхней кривой, лежащей справа от ОА¹⁾. При последующих измерениях той же серии (та же проволока в поле той же силы) можно было ограничиваться одной—двумя точками слева от ОА.

Окончательно в качестве результата данной серии бралось среднее из 3 до 6 измерений. В качестве примера приведена таблица VI

¹⁾ Вопреки замечанию Гильдмейстера (I. c., § 3), отклонения гальванометра, соответствующие нулевому положению, далеко не всегда бывают наибольшими, в чем легко убедиться из данных самого Гильдмейстера (см., напр., его фиг. 2, Versuch r , s , а также g и o). Однако точки, соответствующие нулевому положению, всегда служат границей между неправильной „предварительной“ частью кривой и плавной кривой, выражающей самый процесс. Таким образом у кривой r Гильдмейстера несомненно имело место „смещение нуля“ прибора.

для процесса в пров. $d = 0,043$ мм. при силе поля в 10,5 гауссов.

Таблица VI.

10 ⁶ . t сек.	ИЗМЕРЕНИЯ.						Среднее.
	1	2	3	4	5	6	
— 1	34,0	33,8	34,2	33,0	32,8	32,2	33,3
0	32,6	31,0	31,0	31,5	31,5	31,2	31,5
+ 1	31,2	29,0	13,0	19,2	26,8	29,2	24,7
2	17,2	18,0	11,0	3,2	11,8	19,2	13,4
3	2,0	1,5	0,5	0,4	5,8	5,6	2,6
4	0	0	0	0	0	0	0

Возможно, что отклонения отдельных чисел друг от друга не всецело объясняются случайными дефектами работы прибора и что на них оказывает влияние некоторое, трудно установимое с точностью, изменение в магнитном состоянии, находящееся в зависимости с предыдущей их „историей“. Что подобные явления возможны, подтверждает следующий факт: проволока $d = 0,043$ мм., прокаленная и пролежавшая в течение $2\frac{1}{2}$ лет, вначале при исследовании теряла свое намагничение до половины в среднем менее, чем в одну миллионную сек. ($H = 9$ гаусс.); однако после того, как эта проволока была неоднократно подвергнута действию различных магнитных полей, продолжительность процесса возросла почти в 2 раза.

Таблица VII представляет результаты 5 различных серий наблюдений с той же проволокой в поле в 10 гауссов, произведенных в различное время.

Последний столбец таблицы—среднее из всех наблюдений — дает таким образом общее представление относительно течения процесса в данной проволоке. Такие средние величины и представлены ниже во всех диаграммах.

Таблица VII.

10 ⁶ · t сек.	СЕРИИ НАБЛЮДЕНИЙ.					Среднее.
	1	2	3	4	5	
0	31,7	30,9	30,5	31,0	31,5	31,1
1	23,0	25,0	29,5	21,0	24,7	24,8
2	14,0	18,7	20,2	17,1	13,4	16,6
3	7,0	15,8	14,6	13,0	2,6	10,6
4	2,0	7,1	11,2	3,3	0	4,5
5	0	0,2	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0

Согласно § 5 величина отклонения при $t=0$ должна быть еще уменьшена на величину отброса, соответствующего реакции самоиндукции обмотки, т.е. на величину $\frac{Li_0}{r+g}$, которая определялась непосредственно из отброса пустой обмотки, при чем в случае тороидов вводилась еще поправка на разницу в площадях сечения, в числах витков и в сопротивлении отдельных тороидов по сравнению с пустым. Однако эта последняя в большинстве случаев была незначительна (доли %, общей величины отклонения). Отбросы при токе в 0,5 амп. имели следующую величину (табл. VIII).

Таблица VIII.

Пустой тороид.	КАТУШКИ.		
	a	b	c
1,5 мм.	6,5	4,25	0,8

При изменении силы тока отбросы оказывались пропорциональными последней. Приведенные ниже кривые уже исправлены на отбросы пустых обмоток. Для удобства

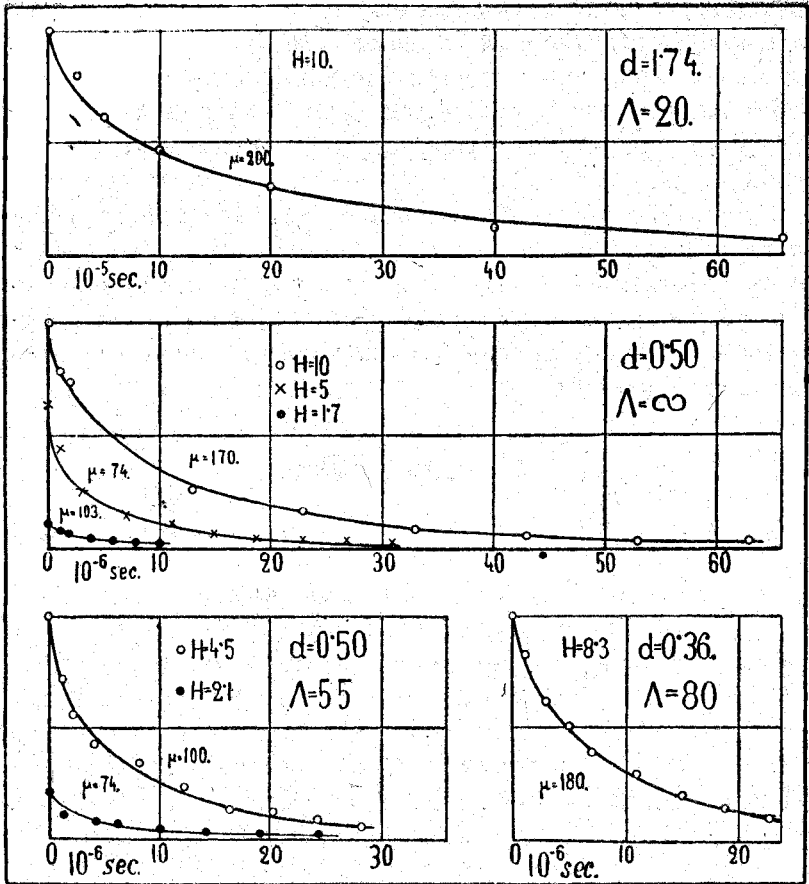
сравнения продолжительностей процессов ординаты проволок различной толщины даны в произвольных масштабах, при чем за единицу принята величина временного намагничения I_0 при наивысшем значении встречающегося на данной диаграмме силы поля (обычно $H=10$ гауссов).

Все исследованные процессы естественно разделяются на две группы: 1) процессы в толстых проволоках ($d > 0,2$ мм.), где преобладающее значение имеют токи Фуко, и 2) процессы в тонких проволоках (начиная с $d=0,1$ мм.), где влияние токов Фуко незаметно. Промежуточным звеном являются проволоки $d=0,161$ мм.

§ 9. Результаты.

А. Процессы в проволоках диаметра $d=1,74$ мм. до $d=0,16$ мм. Влияние токов Фуко.

В толстых проволоках замечается вполне ясно выраженная зависимость длительности процесса от толщины проволок: в то время, как пров. $d=1,74$ мм. теряет свое намагничение до половины в течение 8,3 стотысячных сек., пров. $d=0,50$ мм. требует для того же процесса всего 6,0 миллионных, а пров. $d=0,16$ мм.—2,0 миллионных сек. (см. также табл. IX и диагр. фиг. 13 и 17). Далее, течение процесса в каждой отдельной проволоке при определенном H вполне объясняется влиянием токов Фуко на основании выведенной в § 6 формулы; действительно, определяя указанным в конце § 6 методом входящую в формулу величину μ и вычисляя течение процесса по формуле (5') того же §, мы найдем (фиг. 13), что экспериментальные точки в большинстве случаев расположены весьма близко от построенных теоретически кривых на фиг. 13. Во всяком случае, продолжительность процессов объясняется влиянием токов Фуко вполне удовлетворительно; это делается вполне наглядным, если, условившись считать за меру продолжительности процесса промежуток времени θ , в течение которого намагничение успевает уменьшиться вдвое (Halbierungskonstante), сопоставить вычисленные величины θ с непосредственно



Фиг. 13

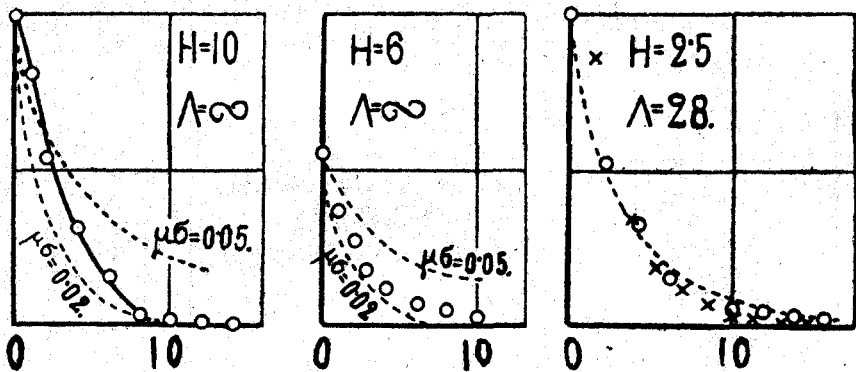
полученными из экспериментальных кривых (табл. IX, а также фиг. 17).

Таблица IX.

d мм.	1,74	0,50	0,50	0,50	0,36
H гаусс	10	10	5	1,7	8,3
μ	200	170	74	103	180
10^{10} набл. сек.	83	6,0	2,3	2,9	5,0
10^{10} вычисл. сек.	83	6,5	2,0	3,6	4,8

В. Переходный случай. Пров. $d = 0,161$ мм.

Т. к. влияние токов Фуко уменьшается с утончением проволоки ($\theta = a \cdot d^2$), а магнитная вязкость, как свойство молекулярное, не должна зависеть от d , то, начиная с некоторого d , вязкость должна получить преобладающее значение, и, следовательно, экспериментальные кривые будут расположены выше теоретических, если для μ сохранить значение, полученное для толстых проволок, как это и видно на диагр. фиг. 14 для проволок $d = 0,161$ мм., где теоретические кривые обозначены прерывистыми линиями. Пришлось бы увеличить μ не менее, чем в два раза, чтобы возможно было объяснять, хотя и приблизительно, течение процесса токами Фуко.



Фиг. 14.

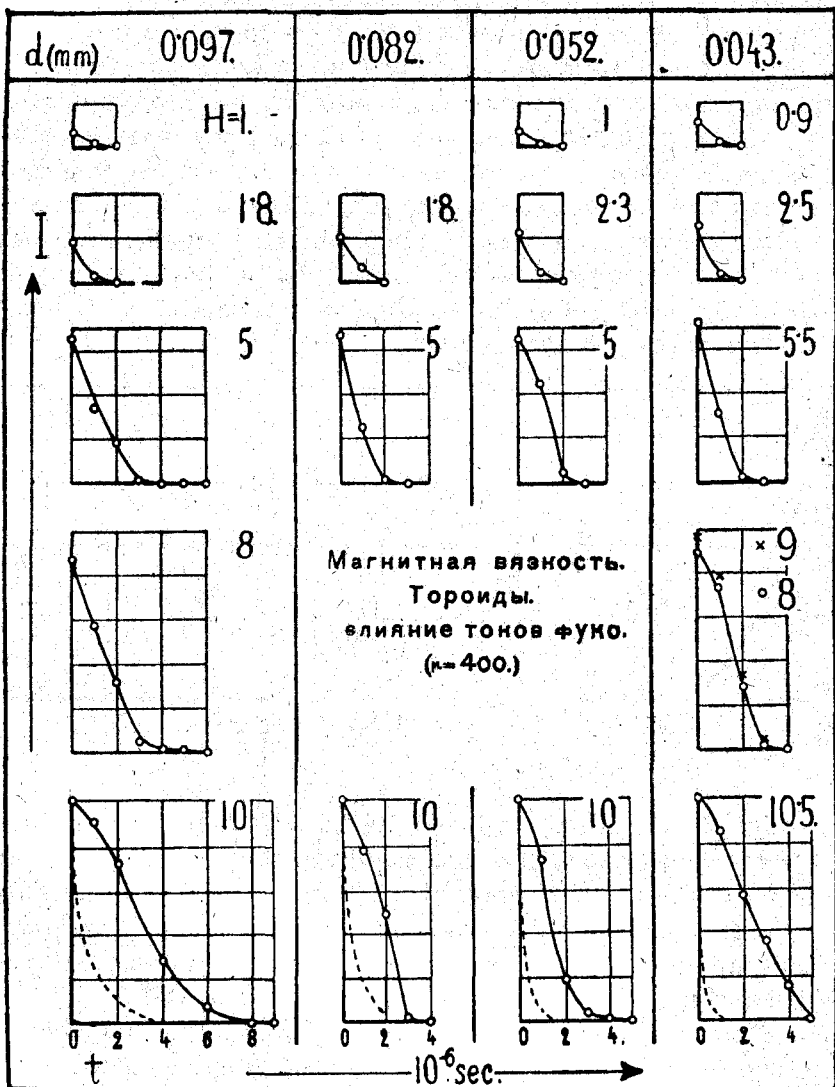
Лишь в слабых полях (в пучках $\Lambda = 28$) процесс по-прежнему определяется токами Фуко. Приблизительно той же толщины проволоку исследовал Гильдемейстер в условиях, близких к условиям кривой для $\Lambda = 28$ рассматриваемой диаграммы, где его числа представлены крестиками и довольно близко совпадают с нашими.

Таким образом в опытах Гильдемейстера влияние токов Фуко нельзя считать вполне устраненным.

С. Тонкие проволоки ($d \leq 0,10$ мм.). Магнитная вязкость.

Влияние токов Фуко практически исчезает лишь в проволоках не толще $0,10$ мм.; здесь, как и следовало ожидать,

продолжительность процесса θ уже не убывает более с уменьшением диаметра, оставаясь приблизительно постоянной.



Фиг. 15.

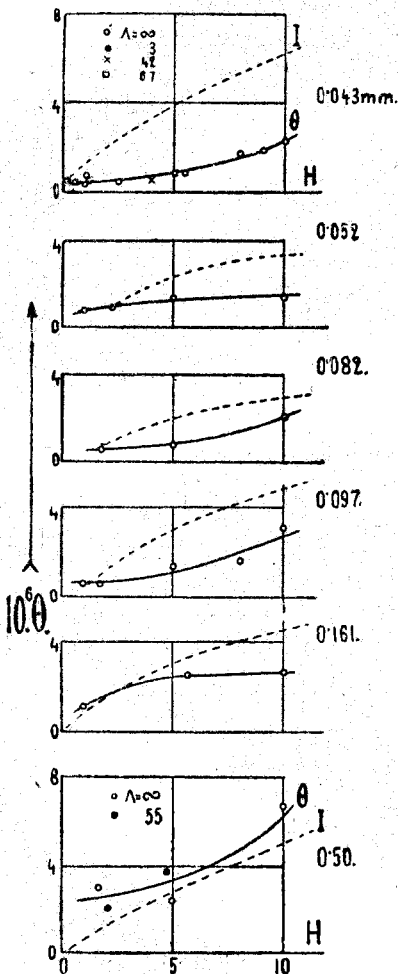
а) Процессы в тороидах. Таблица X представляет числа (отклонения гальванометра в мм. шкалы), полученные для тонких проволок в тороидах; верхние числа при $t=0$

Таблица X.

Исчезновение намагничения в тонких проволоках (тороиды).

d	0.097 мм.					0.082 мм.			0.052 мм.				0.043 мм.						
	H	1,0	1,8	5	8	10	1,8	5	10	1	2,3	5	10	0,9	2,5	5,5	8	9	10,5
10 ⁶ t сек.		1,6	6,8	16,5	22,5	25,3	2,3	7,2	11,4	2,3	6,3	18,6	28,0	1,9	7,0	20,0	24,9	27,1	31,1
	0	1,6	6,8	16,2	22,1	24,8	1,9	6,4	9,5	2,2	6,0	18,0	27,0	1,8	6,7	19,4	24,0	26,0	29,5
	1	0,3	1,3	8,6	14,3	22,4	0,8	2,5	8,2	0,3	1,3	12,7	19,4	0	0,7	8,7	19,3	21,1	24,8
	2	0	0,8	4,6	8,7	18,0	0	0,2	5,3	0	0	1,4	5,2		0	0,8	7,9	11,7	16,6
	3	0	0,4	0,6	—	—		0	1,7			0	0,7			0	0,5	1,4	10,6
	4		0	0,2	4,1	7,0			0				0,3				0	0	4,5
	5			0,1	—	—							0						0
	6			0	0,9	1,8													0
	7				—	—													
	8				0,1	0,2													
	9				—	0,1													
10				0	0														

суть непосредственно наблюдаемые, нижние исправлены на отброс пустой обмотки. Данные таблиц представлены графически на фиг. 15 (сплошные линии). Теоретические кривые, вычисленные для $\mu = 400$ ¹⁾, (прерывистые линии) проходят гораздо ниже экспериментальных, что и дает возможность заключить, что в тонких проволоках мы имеем дело исключительно с магнитной вязкостью. Продолжительность процесса определенно возрастает с увеличением H , как это явствует из фиг. 16, где сплошные кривые изображают изменение θ с H . Прерывистые линии представляют соответствующее изменение величины временного намагничения I ; так как обе кривые имеют приблизительно одинаковое течение, то в первом приближении можно сказать, что продолжительность процесса в данной проволоке тем больше, чем значительнее изменение намагничения в этом процессе. Однако эта продолжительность не находится в прямой зависимости от абсолютной величины временного намагничения. Кривые фиг. 17, выражающие зависимость θ от d при $H = \text{const.}$, подтверждают



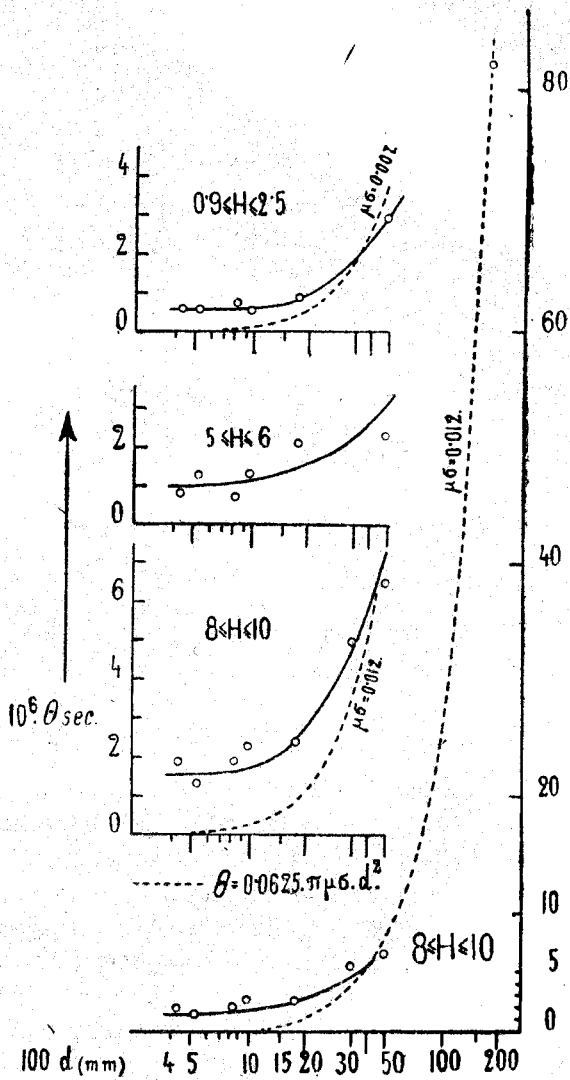
Фиг. 16.

сказанное выше о том, что θ при достаточном утончении проволоки не должно более убывать с уменьшением d .

¹⁾ Таким образом для μ взята величина, заведомо значительно превышающая такую для толстых проволок.

Пунктирные кривые представляют θ для того случая, если бы магнитная вязкость отсутствовала и если бы процесс определялся исключительно токами Фуко¹⁾. Из хода прерывистых кривых видно, насколько мала была бы продолжительность процесса в тонких проволоках в этом последнем случае по сравнению с фактически наблюдаемую продолжительностью.

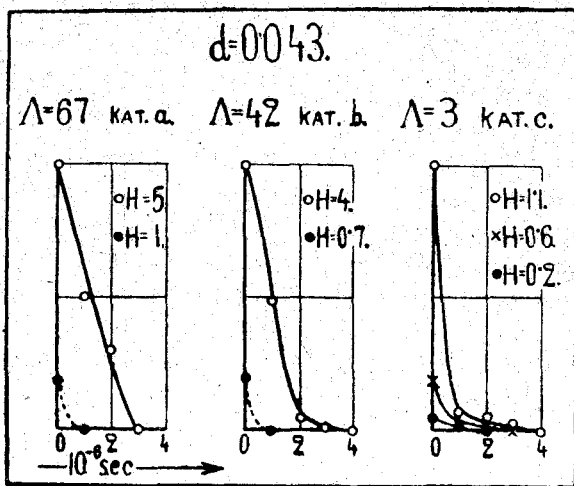
б) Прямые пучки дают в общем такое же течение процесса, что и тороиды (см. фиг. 18). Лишь для пучков наименьшей растянутости ($\Delta = 3$) замечается большая длительность процесса в той его части, где намагничение уже исчезло более, чем на половину. На фиг. 16, $d = 0,043$, сопоставлены величины θ при различных H и Δ , при чем видно, что даже и значительное изменение Δ не меняет продолжительности процесса.



Фиг. 17.

¹⁾ θ , в случае отсутствия вязкости, было бы пропорционально площади сечения проволоки. Ср. выше примечание в конце § 6.

Под H здесь, как и в предыдущих диаграммах, подразумевается величина поля, действующего на вещество („внутреннее поле“), которое получают, учитывая



Фиг. 18.

при помощи данных Мэнна размагничивающее действие концов пучка ¹⁾).

§ 10. Общие выводы.

Исследование процессов исчезновения временного намагничивания в железных проволочных тороидах и пучках при помощи несколько измененного маятника-прерывателя Гельмгольца-Эдельмана показало следующее:

- 1) Течение процесса в толстых проволоках ($1,74 \leq d \leq 0,36$ мм.) определяется всецело влиянием токов Фуко; при этом
 - а) выведенные в § 6 теоретические формулы (5') или (6) и (7) хорошо выражают все такие процессы;
 - б) продолжительность θ исчезновения первой половины временного намагничивания убывает вместе с диаметром проволоки, оставаясь приблизительно пропорциональной пло-

¹⁾ Расчет для цилиндрических пучков указан у В. К. Аркадьева, Ж. Р. Ф. О. 46, стр. 22, 1914.

шади сечения ее; этот, полученный впервые Гопкинсоном и Вильсоном, результат подтверждается и выведенными здесь формулами.

2. При достаточно тонкой проволоке ($d = 0,161$ мм.) магнитная вязкость вызывает систематические отклонения от теории.

Эти отклонения не могут обуславливаться токами Фуко; они не могут вызываться влиянием самоиндукции обмотки, приборов и проводов, так как при изменении величины самоиндукции продолжительность процесса не менялась; точно также не могло быть существенным и влияние искры размыкания, которое не могло бы остаться неизменным при изменении самоиндукции.

3. В наиболее тонких проволоках ($d = 0,082$; $0,052$ и $0,043$ мм.) течение процесса определяется исключительно магнитной вязкостью. При этом продолжительность процесса θ

а) уже не стоит в прямой зависимости от толщины проволок, переставая убывать вместе с диаметром;

б) она возрастает с усилением магнитного поля, действующего на вещество проволок;

в) для данной проволоки она возрастает с увеличением исчезающего во время процесса временного намагничивания;

г) временное намагничивание исчезает до половины начальной величины в промежуток времени от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,3 \cdot 10^{-6}$ сек. в зависимости от силы поля.

4. Процессы в прямых пучках не отличаются существенно от процессов в тороидах.

5. Результаты Гильдемейстера подтверждаются данными настоящего исследования с той оговоркой, что примененная им проволока не могла по своей значительной толщине быть вполне свободной от влияния токов Фуко.

Считаю своим приятным долгом выразить также и здесь мою глубокую признательность Владимиру Константиновичу Аркадьеву за предложение темы и руководство при выполнении работы. Приношу также благодарность за

предоставленные мне помещение и приборы проф. П. П. Лазареву, в лаборатории которого производилась работа, и проф. А. П. Соколову за любезно выданные реостаты. Настоящее исследование было произведено частью на средства О-ва Сольвей, частью на средства О-ва им. С. Х. Леденцова.

Москва, Физическая лаборатория
Университета им. А. Л. Шанявского.

Январь 1919 года.

О скольжении разреженных газов вдоль поверхности твердой металлической стенки.

А. К. Тимирязев.

Доложено на заседании Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 29 октября 1916 г.

Введение.

§ 1.

В исследовании автора настоящей статьи: „О внутреннем трении в разреженных газах и о связи скольжения с явлением температурного скачка на границе твердого тела и газа“ ¹⁾, напечатанной в 1914 году, был указан метод, позволяющий удобно и быстро измерять коэффициент внутреннего трения и величину скольжения, появляющегося при больших разрежениях. Кроме того, там же была выведена связь между коэффициентом скольжения и коэффициентом температурного скачка, при чем в основу была положена теория Maxwell'я-Boltzmann'a,—теория, принимающая между молекулами силы отталкивания, обратно пропорциональные пятой степени расстояния,—а также и пограничные условия на твердой стенке, предложенные Maxwell'ем в его исследовании о разреженных газах ²⁾. Найденная связь подтвердилась на опыте с воздухом и углекислым газом. Весной 1914 года появилось интересное

¹⁾ А. К. Тимирязев, „О внутреннем трении“ и т. д. Временник Общества имени X. С. Леденцова, 1914. Приложение № 5. См. также Ann. d. Physik 40, p. 971, 1913.

²⁾ J. C. Maxwell, „On stresses in rarefied Gases arising from Inequalities of Temperature“, Phil. Trans. Royal Soc. Part. I 1879 Appendix; Scientific Papers Vol. II, p. 703.

теоретическое исследование Baule ¹⁾, где дается несколько иная теория явлений в разреженных газах и более подробно разбираются процессы, происходящие на твердой стенке.

Эта „новая“ теория, как показывает Baule, во-первых, лучше сходится с опытными данными и, во-вторых, позволяет, кроме того, определять по величине скольжения расстояния между атомами в твердой стенке, следовательно, она идет значительно дальше, чем „старая“ теория. Однако, при более детальном разборе работы Baule, возникает ряд сомнений. Прежде всего теория проверена всего только для одной никкелевой поверхности, и поэтому представляется весьма желательным проделать еще ряд измерений для поверхностей металлов по возможности различного атомного веса; далее, подсчеты Baule основаны на опытных данных, отчасти устарелых, отчасти ошибочных, как, например, определении диаметра молекулы водорода О. Е. Meyer'ом ²⁾.

Наконец, с теоретической стороны необходимо точно установить, к чему сводится различие между „старой“ и „новой“ теорией, а также разобрать критически вводимые Baule новые предположения, так как они не вполне сходятся с целым рядом хорошо установленных фактов ³⁾. Выяснению этих вопросов и посвящено настоящее исследование ⁴⁾.

Теория.

§ 2.

Все различие ⁵⁾ теории Baule, или новой, как называет ее сам Baule, от старой сводится к пограничным условиям.

1) В. Baule, Ann. d. Physik 44, 1914, p. 145.

2) На это обстоятельство не было, повидимому, обращено внимания в новейших работах, где обсуждается исследование Baule, см. S. Dushman. Theory and Use of the Molecular Gauge Physical Review 5, p. 212, 1915. I. Langmuir. The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. Phys. Rev. 8, p. 149, 1916.

3) См. также I. Langmuir, l. c.

4) Некоторые из приведенных здесь соображений были высказаны автором на диспуте в Петербурге 16 ноября 1914 года.

5) Пользование результатами теории Hilbert'a: Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Intergalgleichungen никакого изменения

Baule представляет себе молекулы и атомы как упругие шары, при чем в твердом теле эти шары расположены в виде пространственной решетки. Частицы газа массы m и диаметра σ попадают на эту решетку, составленную из шаров радиуса σ^* и массы m^* и отстоящих друг от друга на расстоянии a (расстояние между центрами). Из геометрических соображений, соединенных с теорией упругого удара, Baule показывает ¹⁾, что из всех газовых частиц, падающих на решетку по всевозможным направлениям, доля ν полетит обратно в область, занятую газом, ударившись только об один из шаров решетки; остальная часть $1 - \nu$, отскочив от одного шара, непременно ударится о другой, — таким образом эта группа полетит в газ, ударившись по крайней мере два раза об атомы решетки. Величина ν может быть выражена следующим образом:

$$\nu = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2a} \right)^2 \left\{ \frac{m^* - m}{2m^*} + \text{Log} \frac{4a}{\sigma + \sigma^*} \right\}. \quad (1)$$

Если молекулы газа попадают на твердую стенку из слоя газа, движущегося параллельно стенке со скоростью V , а самая стенка движется со скоростью v^* , то те из них, которые столкнулись с одним только шаром решетки (т.е. принадлежащие к группе ν), будут иметь в среднем скорость v' по тому же направлению, определяемую следующим образом:

$$v' = \alpha' v + (1 - \alpha') v^*, \quad (2)$$

где $\alpha' = \frac{m}{m + m^*}$ (2'). Если на стенке произошло два столкновения и более, то скорости параллельно стенке, по предположению Baule, выравниваются, т.е. молекулы группы $1 - \nu$ будут, улетая от стенки, иметь скорости v^* . В этом и заключается отличие „новой“ теории от „старой“. Maxwell также разделил молекулы на две группы: на одну, отражающуюся по закону упругого удара от твердой стенки

по существу не вносит; это доказывается лучше всего тем, что старая теория вместе с новыми пограничными условиями приводит непосредственно к результатам, полученным Baule.

¹⁾ В. Baule, l. с.

с той же скоростью \bar{v} , т.-е. следовательно, как от бесконечной упругой стены,—эту часть он обозначил $1 - f$,—и другую, f , как бы поглощаемую и вновь испускаемую стенкой со скоростью v^* параллельно стенке. Но у Maxwell'я доля f , соответствующая $1 - \gamma$ теории Baule, является „феноменологической“ постоянной, у Baule строение твердой стенки вполне определенное, а потому он может вычислить свою постоянную γ , и в силу этого у него должно получиться расхождение с Maxwell'ем в скорости отраженных молекул: у Maxwell'я при отражении от бесконечной стенки получается та же скорость, что и в падающей, именно v , у Baule же при отражении от отдельных шаров получается скорость v' .

Точно также в задаче о теплопроводности молекулы газа, ударившиеся один раз о какой-либо из шаров, составляющих решетку, приобретают в среднем кинетическую энергию ϵ' , равную

$$\epsilon' = \alpha \epsilon + (1 - \alpha) \epsilon^*, \dots \quad (3)$$

где ϵ —энергия до столкновения (средняя), ϵ^* —средняя энергия шаров решетки, а $\alpha = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m + m^*)^2}$ (3'). Если молекула газа ударится два и более раз подряд о шары решетки, то предполагается, что она принимает в среднем энергию ϵ^* .

Составим условия, которые должны выполняться на твердой стенке в том случае, когда рассматривается передача количества движения через газ. Передача количества движения в газе в $1''$ через cm^2 выражается:

$$-\mu \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = \rho \bar{\xi} \bar{\eta}, \dots \quad (4)$$

где μ —коэффициент трения, \bar{v} —средняя скорость слоя газа, принимая во внимание молекулы, летящие по всем направлениям, ρ —плотность, ξ и η —слагающие скорости молекулы по осям x и y . Знак минус потому, что количество движения передается в сторону убывающей скорости. Эта величина (4) должна равняться при установившемся состоянии избытку количества движения, сообщаемого стенкой газу, над тем, которое сообщается газом стенке; а это, в свою очередь, сводится к произведению массы, падающей на стенку

или уносимой от нее (эти две величины равны друг другу при установившемся движении) в l'' и через cm^2 , на разность скоростей. Так, для первой группы молекул мы получим $\nu \rho \bar{c}_2^{\prime}(v' - v)$, для второй $(1 - \nu) \rho \bar{c}_2^{\prime}(v^* - v)$; складывая эти два выражения вместе и приравняв сумму величине переноса (4), а также принимая во внимание, что число частиц, летящих от стенки через cm^2 и в течение l'' ,

$$\rho \bar{c}_2^{\prime} = p \sqrt{\frac{M}{2\pi R\theta}} \dots \dots \quad (5) \quad 1)$$

где R —газовая постоянная, M —молекулярный вес, θ —абсолютная температура, а p —давление, мы получим условие на стенке:

$$-\mu \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = p \sqrt{\frac{M}{2\pi R\theta}} [(v' - v)\nu + (v^* - v)(1 - \nu)] \dots \dots \quad (6)$$

Заменяя здесь v' из (2), находим:

$$-\frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{2\pi R\theta}{M}} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = (1 - a'\nu)(v^* - v) \dots \dots \quad (6' B)$$

Это соответствует теории Baule. Если же мы в согласии с Maxwell'ем предположим, что отражение происходит не от отдельных шаров, а от бесконечной плоскости, то $v' = v$, и из (6) получим

$$-\frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{2\pi R\theta}{M}} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = (1 - \nu)(v^* - v) \dots \dots \quad (6' M)$$

Если N число молекул газа в единице объема, из которых половина летит к стенке, половина обратно, то средняя скорость прилежащего к стенке слоя \bar{v} получается, принимая во внимание (2), следующим образом

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\frac{1}{2} N v + \frac{1}{2} N \nu v' + \frac{1}{2} N (1 - \nu) v^*}{N} = \frac{1}{2} [v + \nu v' + (1 - \nu) v^*] \dots \dots \\ &\dots \dots v - v^* = \frac{2(\bar{v} - v^*)}{1 + a'\nu} \dots \dots \quad (7 B) \end{aligned}$$

1) Вычисляется, принимая во внимание распределение скоростей Maxwell'я.

в соответствии с предположениями Baule. Та же самая величина по Maxwell'ю принимает вид:

$$\bar{v} = \frac{\frac{1}{2}Nv + \frac{1}{2}N\gamma v + (1-\gamma)\frac{N}{2}v^*}{N} = \frac{1}{2}[v(1+\gamma) + (1-\gamma)v^*] \dots$$

$$\dots v - v^* = \frac{2(\bar{v} - v^*)}{1+\gamma} \quad (7 M)$$

Соединяя между собой (6'В) и (7В), а также (6'М) и (7М), имеем в окончательном виде результаты „новой“ и „старой“ теории:

$$\frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{\pi R\theta}{2M} \frac{1 + \alpha'\gamma}{1 - \alpha'\gamma} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}} = \bar{v} - v^* \dots \quad (8 B)$$

и

$$\frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{\pi R\theta}{2M} \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}} = \bar{v} - v^* \dots \quad (8 M)$$

Таким образом коэффициент скольжения получается, по Baule,

$$\delta_B = \frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{\pi R\theta}{2M} \frac{1 + \alpha'\gamma}{1 - \alpha'\gamma}} \dots \quad (9)$$

по Maxwell,

$$\delta_M = \frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{\pi R\theta}{2M} \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}} \dots \quad (9')$$

или, по прежним обозначениям,

$$a = \frac{a_0}{p} = \frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{\pi R\theta}{2M} \frac{2-f}{f}} \quad (\text{см. Тимирязев, л. с.}). \quad \text{В теории}$$

теплопроводности получается коэффициент, аналогичный δ , именно коэффициент температурного скачка

$$\gamma = \frac{1 + \alpha\gamma}{1 - \alpha\gamma} \frac{k}{p} \sqrt{\frac{2M\theta\pi}{R} \frac{1}{n+4}} \dots \quad (10)$$

где k —коэффициент теплопроводности, а n —число степеней свободы в молекуле (внутримолекулярных). Если принять предположения Maxwell'я, то в (10) по аналогии с (7) и (8)

окажется, вместо множителя $\frac{1+\alpha v}{1-\alpha v}$, существенно отличного от $\frac{1+\alpha'v}{1-\alpha'v}$, одинаковый с $(8M) \frac{1+v}{1-v}$. Таким образом, все различие обусловлено тем, что в „новой“ теории дается вполне определенное строение стенки. Это представляет, конечно, значительный успех, позволяющий связать v с молекулярными размерами (i). Но, с другой стороны, необходимо выяснить, насколько это строение стенки может соответствовать действительности. Прежде всего теория Baule не считается с адсорбцией, а между тем в настоящее время выяснено, особенно благодаря исследованиям Langmuir'a, что твердые тела, если они не были сильно прокалены в самом совершенном из доступных нам vacuum'ов, всегда покрыты слоем газа, часто, правда, в одну молекулу толщиной ¹⁾. Но во всяком случае в обычных условиях, в которых произведены были опыты с определением скольжения и температурного скачка, адсорбированный газ должен был оказывать влияние.

Другое возражение сводится к тому, насколько мы можем рассматривать каждый из атомов решетки независимым: при перемещении во время столкновения должны сказаться молекулярные силы, действие которых сведется к тому, что вместо действительной массы атомов решетки мы должны были бы подставить массы „приведенные“, при чем они будут больше действительных ²⁾.

Для выяснения этих вопросов необходимо определить коэффициенты скольжения по возможности для большего числа поверхностей из различных металлов. Желательно также исследовать случаи, где несомненно должна быть сильная адсорбция, как, например, случай платины в атмосфере водорода. С этой целью и были предприняты измерения скольжения газов: водорода, воздуха и углекислого газа, на поверхностях: алюминия, никкеля, золота и платины.

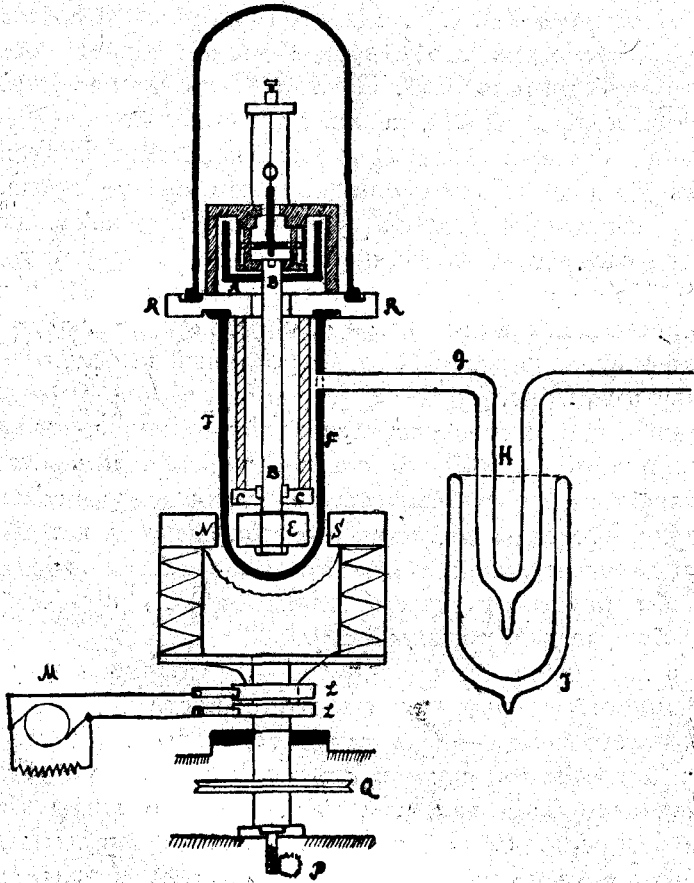
1) I. Langmuir, Phys. Review. 1. c.; Proc. of the Nation. Academy of Sciences. Vol. 3, p. 141, 1917; J. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, p. 2286.

2) См. также J. Langmuir, Phys. Rev. 1. c.

Метод и описание прибора.

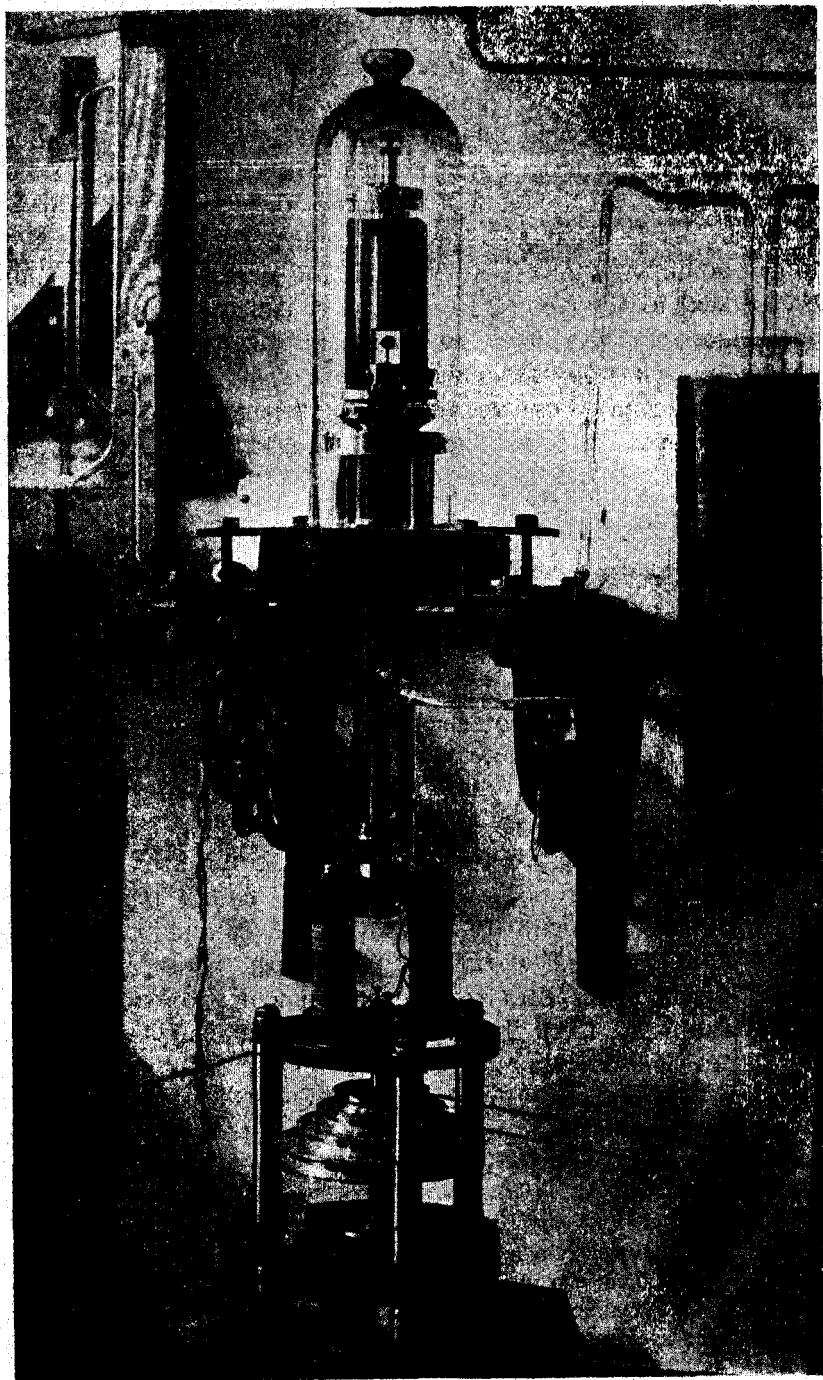
§ 3.

В настоящем исследовании, так же как и в упомянутом выше (Тимирязев, Временник Общ. имени Леденцова, 1. с.), был применен метод стационарного отклонения подвешен-



Фиг. 1.

ного на тонкой проволоке цилиндра, помещенного внутри полого цилиндра, вращавшегося с постоянной скоростью. Но прибор пришлось перестроить в виду необходимости избавиться от ртутных паров. На фиг. 1 дано схематическое изображение прибора. Главное отличие от старого сводится



к тому, что ось прибора, на которую насажен цилиндр А, вращавшаяся в ртутном затворе, заменена более короткой ВВ, опирающейся на шариковый подпятник сс. Благодаря закрепленному на оси якорю е из мягкого железа, эту ось можно было вращать электромагнитом сквозь стеклянный шлифованный колокол FF.; шлиф был залит плицеином. Колокол сообщался с насосом и манометром MacLeod'a при помощи трубки GHK, у которой часть H могла погружаться в Дьюаровский сосуд с жидким воздухом J. Этим способом можно было вымораживать ртутный пар ¹⁾. Вращение оси производилось с помощью электромагнита NS, возбуждавшегося маленькой динамо-машиной M ²⁾ и приводившегося в движение небольшим мотором с зубчатой передачей. Внешний вид прибора изображен на стр. 209.

Измерения.

§ 4.

Измерения скольжения.

Для измерения скольжения на различных металлических поверхностях были изготовлены ³⁾ цилиндры как для подвешивания на крутильной проволоке, так и для насаживания на вращающуюся ось; одна пара была выточена из алюминия, остальные из латуни, при чем одна пара из последней группы была отниккелирована, другая вызолочена и, наконец, третья покрыта блестящим слоем платины ⁴⁾. Таким образом можно было произвести измерения для четырех поверхностей металлов различных атомных весов. Способ измерения был тот же, что и в первом исследовании (Тимиразев, I. с.). Для каждого из устанавливаемых зна-

¹⁾ Ср. J. L. Hogg. Proc. Amer. Acad. Vol. XLV, p. 3. 1909.

²⁾ Динамо-машина была предоставлена мне П. П. Кандидовым; пользуюсь случаем, чтобы выразить ему мою искреннюю признательность.

³⁾ Считаю своим долгом выразить глубокую признательность А. И. Акулову, бывшему механику покойного П. Н. Лебедева, выполнившего с особой тщательностью многие ответственные детали прибора.

⁴⁾ Платинирование производилось по способу Jordis'a, см. Streker Hilfsbuch für Elektrotechnik, p. 742.

чений давления p измерялось по нескольку отклонений вправо и влево; отклонения приводились к определенному числу оборотов (1 оборот в сек). Так как скольжение выступает всего резче при низких давлениях, то в каждом ряде измерения производились в пределах от 0,02 м/м до 0,001 м/м ртутного столба и по одному при атмосферном давлении. Вычисление коэффициента скольжения производилось следующим образом. Отклонение крутильного прибора α выражается:

$$\alpha = 4\pi\mu\omega \frac{R_1^2 R_2^2}{R_1 + R_2} h \frac{\frac{2L}{D}}{(R_2 - R_1) + 2 \frac{a_0}{p} \frac{R_1^3 + R_2^3}{R_1 R_2 (R_1 + R_2)}} \dots \quad (11)$$

(см. Тимирязев, л. с. стр. 45),

где R_1, R_2 — радиусы внутреннего и наружного цилиндров, h — высота внутреннего цилиндра, μ — коэффициент трения, ω — угловая скорость, L — расстояние скалы от зеркала, D — направляющая сила и $\frac{a_0}{p} = \delta$ — „коэффициент скольжения“ (9).

Введем сокращенные обозначения:

$$4\pi\mu\omega \frac{R_1^2 R_2^2}{R_1 + R_2} h \cdot \frac{2L}{D} = A; \quad R_2 - R_1 = \Delta; \quad \frac{R_1^3 + R_2^3}{R_1 R_2 (R_1 + R_2)} = c_0. \quad (12)$$

Применяя (11) для двух различных давлений p_1 и p_2 и соответствующих им отклонений α_1 и α_2 , находим:

$$\alpha_1 = \frac{A}{\Delta + \frac{2a_0}{p_1} c_0} \quad \text{и} \quad \alpha_2 = \frac{A}{\Delta + \frac{2a_0}{p_2} c_0}; \quad \text{деля почленно эти два}$$

уравнения и решая относительно a_0 , находим:

$$a_0 = \frac{\Delta}{2c_0} \frac{p_1 p_2 (\alpha_2 - \alpha_1)}{p_2 \alpha_1 - p_1 \alpha_2} \dots \quad (13)$$

Если p_2 порядка атмосферного давления, а p_1 порядка 0,02 м/м ртутного столба, то $p_1 \alpha_2$ можно пренебречь, тогда выражение (23) упрощается:

$$a_0 = \delta_p = \frac{\Delta}{2c_0} p_1 \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_1} \dots \quad (13')$$

По этой формуле и производился расчет. Приводим подробную таблицу одного из рядов наблюдений (табл. 1). Таким же образом определялись величины a_0 для других газов и для других поверхностей. Результаты измерений изображены графически на черт. (фиг. 2, 3, 4, 5 и 6), а средние значения коэффициентов δ_p помещены в табл. 2. Из приведенных кривых видно, что точки вполне удовлетворительно ложатся на прямые.

Отступления всего заметнее для углекислого газа и для водорода на платиновой поверхности, что следует приписать изменениям в давлении, обусловленным абсорбцией газов стенками.

Таблица 1.

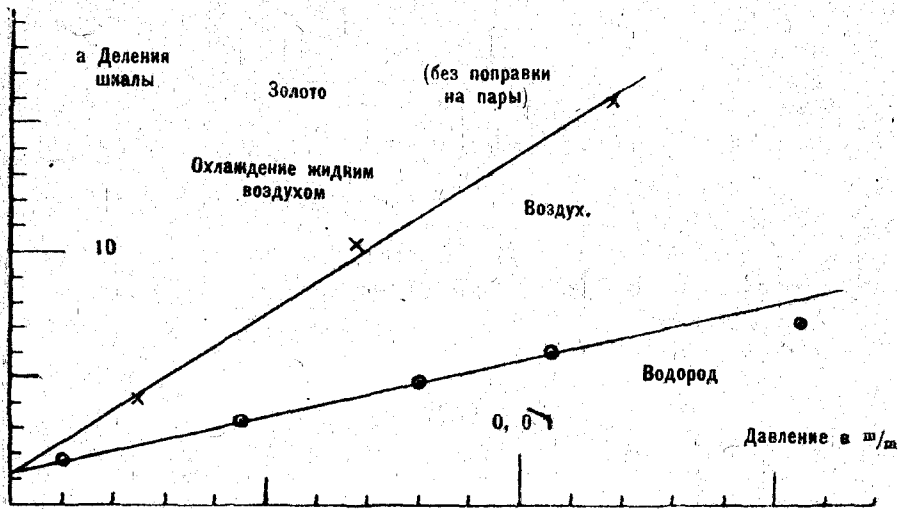
Ряд. № 6.	Золоченая поверхность Водород. $t = 14^{\circ}\text{C}$.		Ртутный пар выморожен жидким воздухом.	
	r в м/м.	α ¹⁾ в делениях шкалы.	$\delta_p = a_0$ ²⁾ C.G.S.	Постоянные.
750	45,5	—	$c_0 = 1,006$	
0,0155	6,05	14,0	Зазор Δ в см.	
0,0106	4,83	12,4	$\Delta = 0,209$.	
0,008	3,61	12,9	Наиб. отступ.	
0,0045	2,10	12,8	от среднего знач.	
0,001	0,46	13,6	a_0 6,5%.	
Средняя арифм. $a_0 = 13,1$				

Таблица 2. δ_p выраж. в C.G.S.

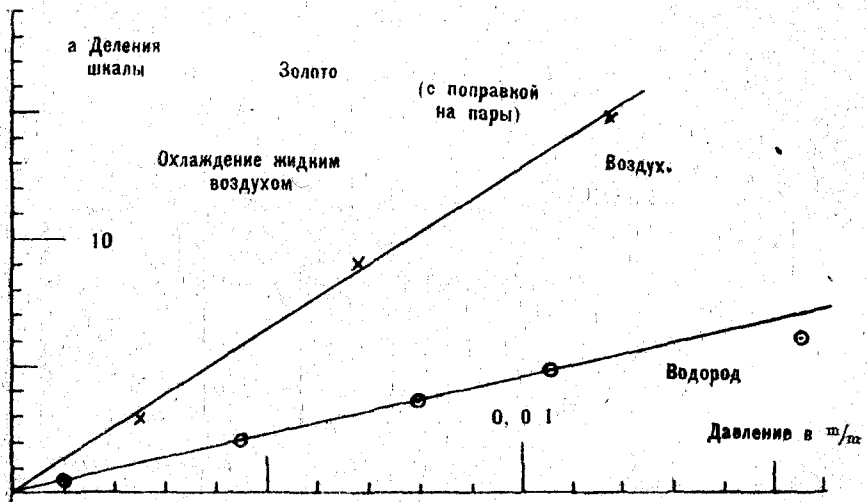
П о в е р х н о с т и:	Al.	Ni.	Au.	Pt.
Водород.	13,5	12,8	13,1	16,1
Воздух	9,6	8,95	8,2	8,65
Углекислый газ	7,4	5,6	—	5,3

1) α — средняя величина из нескольких отсчетов вправо и влево. При охлаждении жидким воздухом остается еще малое отклонение, обусловленное, по всем вероятностям, испарениями спуска, заменявшего смазку Ramsay, достать которую было невозможно во время войны; см. фиг. 2 и 3; в таблице 1 сделана на это отклонение поправка.

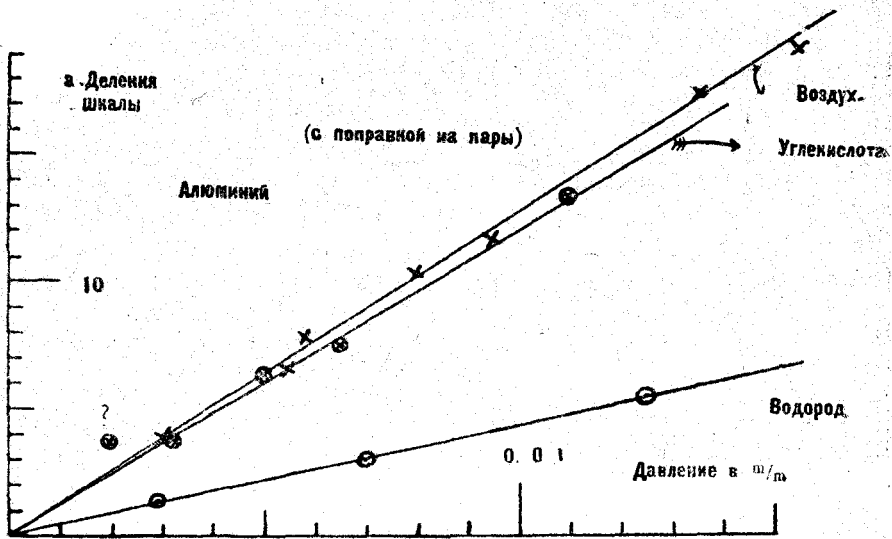
2) Давление p_1 в (13') выражалось в „барах“, т.-е. в динах на см², для чего r в м/м надо умножить на $0,1.13,6.981 = 1333,0$.



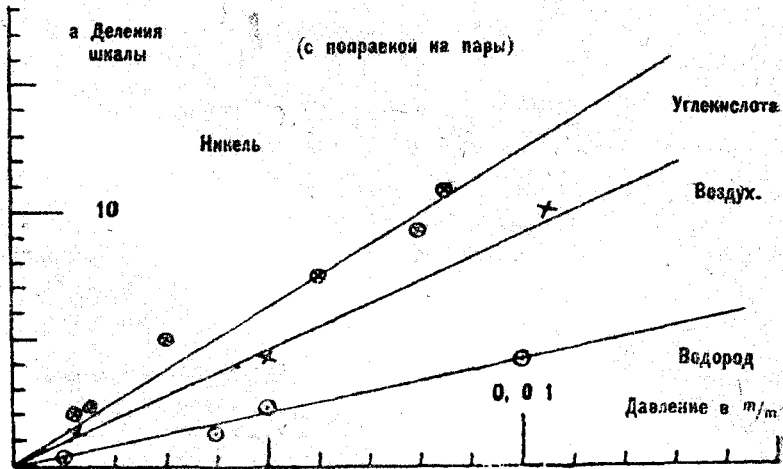
Фиг. 2.



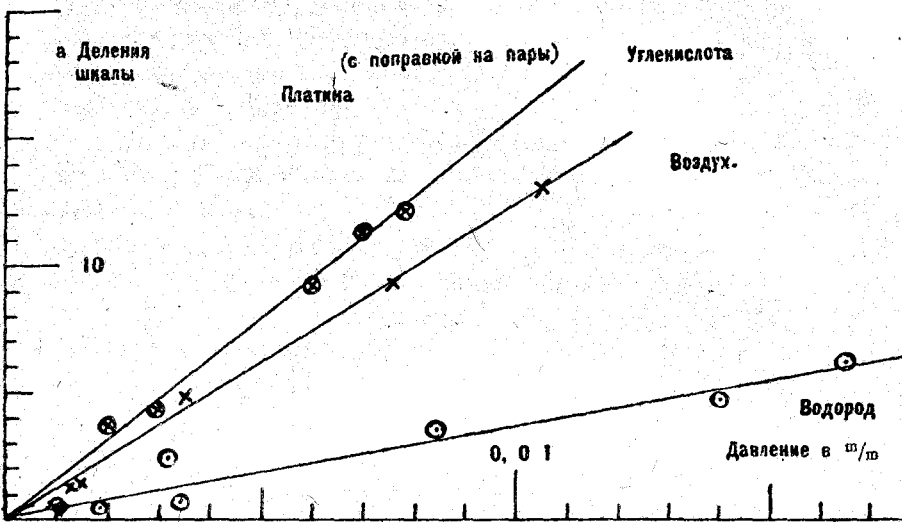
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

§ 5.

Сравнение теории с опытом.

Для сравнения теории Baule с опытом надо вычислить для каждой поверхности и для каждого газа величины δ_p и γ_p . Это вычисление для всесторонней проверки теории удобно расположить следующим образом, δ_p и γ_p разбиваются на два множителя, из которых первый зависит от взаимодействия газа и твердого тела, а второй только от

газа: $\delta_p = \frac{1 + \alpha'v}{1 - \alpha'v} \times \mu \sqrt{\frac{\pi R \theta}{2M}}$ и $\gamma_p = \frac{1 + \alpha v}{1 - \alpha v} \times \sqrt{2\pi} \frac{k}{n + 4} \sqrt{\frac{M \theta}{R}}$ [см. § 2. (10)].

Если вычислить для трех газов, с которыми только и производились опыты, вторые множители, то проверку теории можно расположить по следующей схеме:

	Скольжение.	Температурный скачок.	
Водород	$\delta_p = \frac{1 + \alpha'v}{1 - \alpha'v} \times 12,7$	$\gamma_p = \frac{1 + \alpha v}{1 - \alpha v} \times 18,36$	} (14)
Воздух	$\delta_p = \quad \times 6,45$	$\gamma_p = \quad \times 9,91$	
Углекислый газ	$\delta_p = \quad \times 4,32$	$\gamma_p = \quad \times 5,46$	

Пользуясь этой схемой, можно или вычислять по (1), (2') и (3') $\alpha\gamma$ и $\alpha\nu$ и сравнить вычисленные таким образом значения δ_p и γ_p с наблюдаемыми, или по наблюдаемым δ_p и γ_p вычислять входящие в $\alpha\gamma$ и $\alpha\nu$ величины a и найденные таким образом величины вставить в остающиеся выражения δ_p и γ_p и сравнить их с опытными данными. Во всяком случае необходимо знать величины диаметров σ и σ^* . Вот тут-то Baule и сделал ошибку, взяв устарелые числа; для сравнения расположим старые и новые данные в следующую таблицу:

	$\sigma \cdot 10^8$ (Baule)	$\sigma \cdot 10^8$ 1) Испр.
Водород	3,06	2,28
Воздух	1,57	2,99
Углекислый газ . .	1,62	3,11

	$\sigma^* \cdot 10^8$ (Baule)	$\sigma^* \cdot 10^8$ Испр. 2)	$a \cdot 10^8$ Испр.
Al.	—	2,02	2,54
Ni.	1,44	1,73 3)	2,21
Pt.	—	1,92	2,46
Au.	—	1,99	2,56

Как видно из этих таблиц, данные, которыми пользовался Baule, неверны.

1-й способ проверки. Если мы вычислим для всех рассмотренных случаев (1), пользуясь исправленными значениями σ , σ^* и a , а также атомными весами, то, как оказы-

1) $\sigma \cdot 10^8$ Испр. вычислялись по новым данным для коэффициентов трения и по новому определению числа молекул в грамм-молекуле, сделанному Millican'ом.

2) $\sigma^* \cdot 10^8$ Испр. вычислены по данным J. Traube. Jahrb. d. Radioact. und Elektr. 1908.

3) Для той же величины В. К. Аркадьевым из совершенно других соображений было получено число $1,66 \cdot 10^{-8}$; см. В. К. Аркадьев. Журн. Русск. Ф.-Х. Общ. XLV, стр. 29, 1913.

вается, все значения для γ получаются больше единицы, что не имеет физического смысла, так как γ должно быть ≤ 1 . Такой результат можно себе объяснить следующим образом: величина a , получаемая теоретически, представляет собою кратчайшее расстояние между атомами в решетке, а поверхность металла может совпадать с такой плоскостью, проходящей через решетку, в которой атомы расположены гораздо реже, поэтому действительное значение a может быть значительно больше. Воспользуемся вторым способом, тем самым, которым пользовался Baule, именно, пользуясь опытными данными, определим величины a .

2-ой способ. Подставляя в (14) результаты измерений, находим $a'\gamma$ и $a\gamma$, а помня, что $a' = \frac{m}{m+m^*}$ и $a = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m+m^*)^2}$, отыскиваем γ . Результаты этих вычислений сведены в таб. 3.

Т а б л и ц а 3.

	γ из скольжения.		γ из скольжения.		γ из темп. скачка ¹⁾
Al	Водород . . . 0,436	Ni	Водород . . . 0,121	Al	Водород . . . 0,82
	Воздух . . . 0,381		Воздух . . . 0,491		Воздух . . . 0,462
	Углек. газ. . . 0,424		Углек. газ. . . 0,300		Углек. газ. . . 0,60
Pt	Водород . . . 11,58 ²⁾	Au	Водород . . . 1,5 ³⁾	Pt	Водород . . . 0,636
	Воздух . . . 1,12		Воздух . . . 0,934 ³⁾		Воздух . . . 0,256
	Углек. газ. . . 0,56		Углек. газ. . .		Углек. газ. . . —

1) По данным П. Лазарева. О температурном скачке. Москва, 1910.

2) О скольжении водорода вдоль платины см. ниже.

3) По данным Smoluchowski. Wiener Ber. 108 Abt., IIa, 1899.

Полагая в (1) $\frac{2a}{\sigma + \sigma^*} = x$, получим $\gamma = \frac{\pi}{2} \frac{1}{x^2} \left[\frac{m^* - m}{2m} + \text{Log } 2x \right]$, решая это трансцендентное уравнение графически, мы можем найти величины x , соответствующие опытным данным для γ , и, пользуясь числами для σ и σ^* , определить a . Результаты этих вычислений сведены в таблицу 4.

Т а б л и ц а 4. $a \cdot 10^8$.

	Al (скольж.)	Ni (скольж.)	Ni (температурный скачок).	Au (скольжение).	Pt (скольжение).	
Водород . . .	3,4	— 1)	3,69	3,41	—	
Воздух . . .	6,62	5,05	5,9	3,91	3,85	
Углек. газ . .	5,25	6,54	4,7	—	6,12	
	} 5,09		} 4,77		} 3,66	
	} 5,8		}		} 4,98	

Из приведенной таблицы видно, что, хотя порядок величины a правилен и получающиеся значения больше вычисленных кратчайших расстояний между атомами, но они не одинаковы для одного и того же металла при опытах с различными газами.

Согласие теории с опытом у Baule объясняется тем, что он определил a из данных для температурного скачка в водороде и получил число большее, чем в таблице 4, так как для найденного им $x = \frac{2a}{\sigma + \sigma^*}$ у него $\sigma + \sigma^*$ было больше вследствие неправильного значения σ для водорода. Но зато это число хорошо подошло к опытам с воздухом и углекислотой, так как для этих газов у него σ были взяты меньше действительных. Если же взять средние значения из табл. 4 и вычислить все δ_p и γ_p , то согласие теории с опытом получается далеко не такое, как у Baule. В таб. 5 приведены результаты этих вычислений наряду с теми, какие получаются при вычислении по „старой“ теории, т.-е. по условию $\delta_p = \frac{8}{15} \gamma_p$, там же приведены и числа, найденные Baule. *

1) Вследствие близости числового значения $\frac{1 + \alpha^2 \nu}{1 - \alpha^2 \nu}$ к единице расчет не имеет смысла: ошибка очень велика.

Т а б л и ц а 5.

		δ_p вычисл. Baule.	δ_p выч. с исправл. по Baule.	δ_p выч. по темп. скачку $\delta_p = \frac{8}{15} \gamma_p$.		δ_p набл.
Ni	Водород . .	14,6 C.G.S.	13,1	Лаз. ¹⁾ 74,5	Смол. ²⁾ 60,6	12,8
	Воздух. . .	10,1	9,25	8,96	8,26	8,95
	Углек. газ. .	6,7	6,7	5,61	6,88	5,6

		γ_p вычисл. Baule.	γ_p вычисл. с исправл. по Baule.	γ_p набл. Лаз.	γ_p набл. Смол.
Ni	Водород . .	139,5	48,6	139,5	113,7
	Воздух. . .	14,7	18,5	16,8	15,5
	Углек. газ. .	10,4	9,4	10,5	12,9

		δ_p испр.	$\delta_p = \frac{8}{15} \gamma_p$ Смол.	δ_p набл.	γ_p выч. исправл.	γ_p набл. Смол.
Au	Водород . .	12,9	42,5	13,1	48,6	79,9
	Воздух. . .	8,0	8,0	8,2	9,26	14,97

Влияние адсорбции.

Все предшествующие расчеты были основаны на предположении, что столкновения происходят между молекулами газа и атомами твердого тела, т.е. предполагалось, что адсорбированного газа нет. Опыт со скольжением водорода вдоль поверхности платины ясно показывает, что это предположение не оправдывается. Для $\alpha'\nu$ в этом случае мы получаем $\alpha'\nu = 0,118$. Полагая $\nu = 1$, мы получим для α наименьшее значение 0,118, что в 11,6 раза больше теоре-

1) По данным П. Лазарева.

2) По данным Смолуховского; большие отступления для водорода объясняются, повидимому, влиянием адсорбции, а также примесями, так как чрезвычайно трудно получить при малых давлениях чистый газ, не прокаливая предварительно всего прибора.

тического значения $\frac{m}{m+m^*} = \alpha' = 0,0102$, где под m^* разумеется атомный вес платины 195,2. Наименьшее значение $\alpha' = 0,118$ дает для m^* наибольшее значение 15. Таким образом молекула водорода ударяется о массу, гораздо более легкую, чем атом платины. Кроме этого, мы при расчетах не можем пользоваться теоретическими величинами $\frac{m}{m+m^*}$ еще и по следующим соображениям: неизвестно, как действуют соседние атомы решетки и не влияют ли они на процесс столкновения. Попытку в этом направлении, т.-е. попытку вычислить „приведенную“ массу, сделал Langmuir ¹⁾, но его соображения не привели к удобным, для количественных подсчетов, результатам. Вопрос может быть окончательно решен только тогда, когда будут выяснены строение адсорбированного газового слоя, расстояния между его частицами, а также и силы, действующие между ними, что позволит вычислить „приведенную“ массу, которую и надо подставлять вместо m^* .

Результаты.

1) Все различие „новой“ теории Baule от „старой“, основанной на положениях Maxwell'я-Boltzmann'a, приводится к условиям на твердой стенке: по старой теории отражение молекул происходит так же, как упругий шар отражается от упругой стенки бесконечной массы; по „новой“ — молекулы отражаются отдельными атомами пространственной решетки, изображающей твердую стенку, при чем отдельные элементы решетки предполагаются независимыми друг от друга.

2) При вычислениях Baule воспользовался неверными величинами для диаметров молекул, вследствие чего согласие теории с опытом случайно получилось лучше, чем это оказывается на деле.

3) Были измерены коэффициенты скольжения трех газов: водорода, воздуха и углекислого газа, на поверхностях

¹⁾ J. Langmuir, Phys. Review VIII, p. 149, 1916.

алюминия, никкеля, золота и платины; вычисленные на основании их по теории Baule расстояния a между отдельными атомами решетки дают хотя и правильный порядок величины, но данные* для одной и той же поверхности, полученные с различными газами, сильно отличаются между собой.

4) Опыты с водородом на поверхности платины с несомненностью подтверждают влияние слоя газа, адсорбированного твердой стенкой, не учитываемого теорией Baule. Влиянием этого слоя можно объяснить результаты, указанные в п. 3.

5) Теория явлений скольжения и температурного скачка может быть выяснена в деталях только после того, как выяснится строение адсорбированного газового слоя.

Настоящее исследование было выполнено в Лаборатории имени П. Н. Лебедева при Университете Шанявского¹⁾; считаю своим долгом выразить благодарность обществу имени Леденцова и обществу Сольве за предоставленные средства.

¹⁾ Лаборатория эта была организована П. Н. Лебедевым в 1911 году и была ликвидирована Университетом Шанявского в 1917 году. Вопреки мнению большинства членов правления Университета о слабой ее научной деятельности, в ней были закончены при крайне тяжелых материальных условиях в 1914—1917 году, кроме настоящей работы, еще и печатаемые в этом сборнике работы Г. Б. Порты и В. И. Романова, а также диссертация В. И. Романова, напечатанная в журнале Русск. Физ.-Хим. Общества в 1918 г.

Применение кристаллической пластинки с неизвестной разностью хода для измерения разности хода в другой пластинке.

Н. Веденеева.

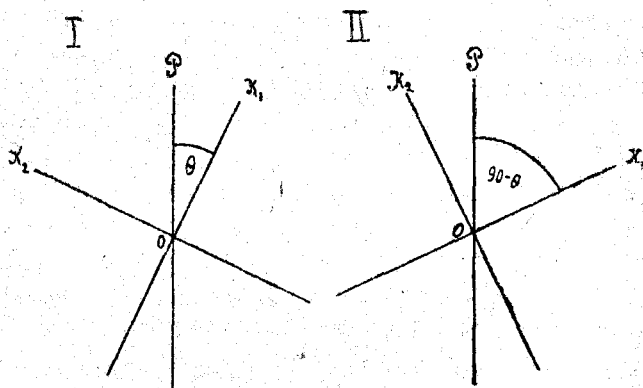
Доложено на заседании Московского Физического Общества имени П. И. Лебедева 17 ноября 1918 г.

Разность хода двух распространяющихся в кристаллической пластинке лучей легко может быть измерена с довольно большой точностью без помощи специального прибора (компенсатора) или пластинки с предварительно измеренной разностью хода. Достаточно к поляризационному прибору, состоящему из двух николей, присоединить кристаллическую пластинку, разность хода в которой знать не требуется.

Способ измерения основан на законе, которому следуют эллиптические колебания, получающиеся путем сложения двух взаимно перпендикулярных прямолинейных, а именно: если при неизменной разности фаз δ таких колебаний менять от 0 до ∞ отношение $\frac{A}{B}$ их амплитуд A и B , то для каждого эллипса, встречающегося при изменении $\frac{A}{B}$ от 0 до 1, найдется другой, ему подобный, в пределах значений $\frac{A}{B}$ от 1 до ∞ . Подобие эллипсов наступает всякий раз, когда два отношения $\frac{A}{B}$ связаны условием: $\frac{A'}{B'} = \frac{A''}{B''}$, где A' и B' , A'' и B'' — величины амплитуд в первом

и втором случаях. Этот вывод непосредственно следует из известной формулы $\sin 2\vartheta = \sin 2\varphi \sin \delta$, где ϑ и φ —углы, tg которых соответственно равны отношениям $\frac{a}{b}$ и $\frac{A}{B}$ полуосей эллипса—амплитуд прямолинейных колебаний.

Отсюда следует, что кристаллическая пластинка, помещенная перпендикулярно к падающим на нее прямолинейно поляризованным лучам, превращает их в лучи, поляризованные по одному и тому же эллипсу тогда, когда она занимает два изображенные на черт. 1 положения, характеризующиеся азимутами Θ и $90 - \Theta$ (OP —направление колебаний в поляризаторе, OK_1 и OK_2 —пластинке). Эллиптические колебания, будучи в обоих случаях одинаковыми по форме и по знаку, различаются своим расположением в пространстве: одноименные полуоси эллипсов лежат по разные стороны от OP , образуя с этим направлением равные углы.



Черт. 1.

В этом легко убедиться, предположив, что в положении II OK_1 и OK_2 поменялись местами. Тогда прямолинейные колебания вдоль OK_1 и OK_2 , а следовательно и слагающиеся из них эллиптические суть зеркальные отражения соответственных колебаний в положении I. Если переменить затем знак разности фаз для измененного положения II, что равносильно переходу к положению II в неизменном виде, то изменение это скажется лишь на знаке эллипса; знак этот

станет одинаковым со знаком эллипса в положении I. Поэтому смещение пластинки из положения I в положение II, не влияя на форму и знак эллипса, вызывает лишь поворот осей его на некоторый угол 2α .

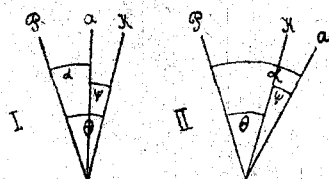
Угол 2α связан с разностью фаз δ и с азимутом Θ соотношением

$$\operatorname{tg} 2(\Theta - \alpha) = \operatorname{tg} 2\Theta \cos \delta,$$

получающимся из известного равенства $\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\varphi \cos \delta = \operatorname{tg} 2\Theta \cos \delta$ (ибо $\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \Theta = \frac{A}{B}$) заменой ψ , угла между полуосью эллипса и направлением одного из данных прямолинейных колебаний, равным ему углом $\Theta - \alpha$.

Чтобы убедиться в правильности такой замены, обратимся к черт. 2. Полуось эллипса, на чертеже повернутая от ОР по часовой стрелке, может занимать относительно направления колебаний ОК, составляющего с ней острый угол, одно из положений: I или II. Условимся различать эти положения знаком и считать уг. ψ положительным, когда он отсчитывается от ОК против часовой стрелки.

При таком условии угол $\rho \text{ о } \alpha = \Theta - \psi$. Если Θ изменится в $\Theta' = 90 - \Theta$, то ось эллипса расположится по другую сторону от ОР, составляя с ОР угол, по абсолютной величине равный $\Theta - \psi$. Угол поворота 2α полуоси эллипса равен, следовательно, $2(\Theta - \psi)$, а $\psi = \Theta - \alpha$.



Черт. 2.

Итак, если Θ и α известны, то разность фаз δ найдется по формуле

$$\cos \delta = \frac{\operatorname{tg} 2(\Theta - \alpha)}{\operatorname{tg} 2\Theta}.$$

Для измерения α служит та пластинка с неизвестной разностью фаз, о которой говорилось выше. Эта пластинка помещается между николями поляризационного прибора вслед за пластинкой, разность фаз в которой требуется измерить, и ориентируется так, чтобы превращать эллиптическое колебание, посылаемое исследуемой пластинкой, в прямолинейное; последнее тушится анализатором. Когда

полное затемнение достигнуто, компенсирующую пластинку скрепляют неподвижно с анализатором, первоначальный азимут Θ исследуемой пластинки меняют на азимут $90 - \Theta$ и вращают вторую пластинку вместе с анализатором до тех пор, пока вновь не наступит полное затемнение. Угол поворота анализирующей системы и есть искомый угол 2α .

Формула $\cos \delta = \frac{\operatorname{tg} 2(\Theta - \alpha)}{\operatorname{tg} 2\Theta}$ показывает, что в зависимости от величины Θ и α разность фаз δ определяется для одной и той же пластинки с различной точностью. Чтобы решить, в каких условиях измерение дает лучшие результаты, исследуем функциональную зависимость α от Θ , тем более, что она представляет интерес и в других случаях.

Преобразованием равенства $\operatorname{tg} 2(\Theta - \alpha) = \operatorname{tg} 2\Theta \cos \delta$ получаем

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{(1 - \cos \delta) \operatorname{tg} 2\Theta}{1 + \operatorname{tg}^2 2\Theta \cos \delta} \quad (1)$$

Сократим эту дробь на $\cos \delta$, предварительно прибавив и отняв $\cos \delta$ от знаменателя:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\alpha &= \frac{m \operatorname{tg} 2\Theta}{m + \frac{1}{\cos^2 \Theta}} \\ &= \frac{m \sin 4\Theta}{(m+2) + m \cos 4\Theta} \quad (2), \text{ где } m = \frac{1 - \cos \delta}{\delta}. \end{aligned}$$

Дифференцируем обе части последнего равенства по Θ :

$$\frac{2}{\cos^2 2\alpha} \frac{d\alpha}{d\Theta} = \frac{4m [m + (m+2) \cos 4\Theta]}{[(m+2) + m \cos 4\Theta]^2},$$

а так как

$$\begin{aligned} \frac{1}{\cos^2 2\alpha} &= 1 + \frac{m^2 \sin^2 4\Theta}{[(m+2) + m \cos 4\Theta]^2} \\ &= \frac{(m+2)^2 + m^2 + 2m(m+2) \cos 4\Theta}{[(m+2) + m \cos 4\Theta]^2}, \end{aligned}$$

то

$$\frac{d\alpha}{d\Theta} = \frac{m [m + (m+2) \cos 4\Theta]}{2 + m(2+m) + m(2+m) \cos 4\Theta} \dots (3) =$$

$$= 1 - \frac{2(m+1)}{2 + m(2+m) + m(2+m) \cos 4\Theta} \quad (4)$$

Знаменатель дроби (3) всегда отличен от нуля и, кроме того, положителен, ибо, когда $\cos \delta > 0$, то m положительно, а когда $\cos \delta < 0$, то m отрицательно и по абсолютной величине больше 2-х. Знак $\frac{da}{d\Theta}$ определяется поэтому знаком числителя дроби (3). Знак этот дважды меняется при изменении Θ от 0 до 90° , если $\cos \delta > 0$; в этом случае a проходит через maximum и minimum при двух значениях Θ , а именно Θ_{\max} и $90 - \Theta_{\max}$, удовлетворяющих условию: $\cos 4\Theta_{\max} = \cos 4(90 - \Theta_{\max}) = -\frac{m}{2+m}$. Условие это имеет смысл, ибо при $\cos \delta$ положительном $|\frac{2}{2+m}| < 1$. Для значений Θ , заключенных между 0 и Θ_{\max} , формулы (3) и (4) дают: $0 < \frac{da}{d\Theta} < 1$. При увеличении Θ от 0 до Θ_{\max} a тоже, следовательно, увеличивается, при чем значения a всегда меньше соответствующих значений Θ . Пройдя через maximum, a убывает до нуля (при $\Theta = 45^\circ$), становится далее отрицательным (т.-е. полуось эллипса располагается по другую сторону от ОР), достигает при $\Theta = 90 - \Theta_{\max}$ minimum'a, снова возрастает и обращается в нуль при $\Theta = 90^\circ$.

Эти изменения a изображены кривыми 1, 2, 3, 4 (черт. 3), построенными для разностей фаз δ соответственно равных $22,5^\circ$, 45° , $67,5^\circ$ и $6,85^\circ$. Ломаная линия 5 принадлежит пластинке $\frac{\lambda}{4}$. Как видно из чертежа, maximum'ы и minimum'ы становятся все более резко выраженными по мере увеличения δ . Заметим, кстати, что все они расположены на двух прямых, соединяющих вершины ломаной с точками $\Theta = 25,5^\circ$ и $\Theta' = 67,5^\circ$ оси абсцисс.

В самом деле:

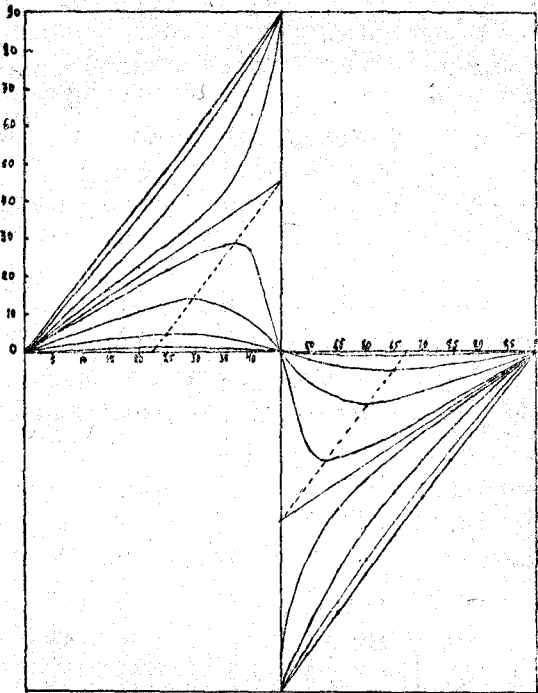
$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\alpha_{\max} &= \frac{m \sin 4\Theta_{\max}}{(m+2) + m \cos 4\Theta_{\max}} = \frac{\frac{m}{m+2} \sin 4\Theta_{\max}}{1 + \frac{m}{m+2} \cos 4\Theta_{\max}} = \\ &= \frac{-\cos 4\Theta_{\max} \cdot \sin 4\Theta_{\max}}{1 - \cos^2 4\Theta_{\max}} = -\operatorname{ctg} 4\Theta_{\max}, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{d\alpha_{\max}}{d\Theta_{\max}} = \frac{2}{\sin^2 4\Theta_{\max} (1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha_{\max})} = 2.$$

При $\delta = 0$, $\cos 4\Theta_{\max} = 0$, а, следовательно, $\Theta_{\max} = 22^{\circ}5'$.

Если $\cos \delta < 0$, то $\frac{d\alpha}{d\Theta}$ знака не меняет, оставаясь положительным при всех значениях Θ ; а так как в этом случае $\frac{d\alpha}{d\Theta} > 1$, то α всегда больше Θ , при $\Theta = 45^{\circ}$ дости-



Черт. 3.

гает 90° , а при $\Theta = 90^{\circ}$ равно 180° . Кривые 6, 7, 8 и 9 фиг. 3 принадлежат пластинкам с δ равным 95° , $112^{\circ}5'$, 135° и $157,5^{\circ}$. При построении кривых значения α большие 90° откладывались вниз от оси абсцисс, так как в этих случаях α можно считать отрицательным.

С помощью кривых фиг. 3 легко ответить на вопрос, при каких значениях Θ точнее определяется $\cos \delta$: для пла-

стинки в $67,5^\circ$ удобно брать, например, $\Theta = 25$, ибо тогда 2Θ и $2(\Theta - \alpha)$ лежат в области углов, tg которых изменяются сравнительно медленно.

Предлагаемый способ измерения мало пригоден для пластинок с $\delta < 25$ ¹⁾. Однакож им все-таки можно воспользоваться для измерения небольших разностей фаз, если присоединить к исследуемой пластинке другую с неизвестной, но с достаточно большой разностью фаз Δ и определить из опыта $\Delta + \delta$ и $\Delta - \delta$.

Самое измерение можно вести двумя способами.

1. Исследуемую пластинку помещают между перекрещенными николями, определяют ее нулевой азимут и поворачивают ее затем на заданный угол Θ . Вставивши затем компенсирующую пластинку, измеряют 2α , как указано ранее.

Для иллюстрации того, какие результаты дает такой способ измерения, приводим кривую разностей фаз для слюдяной пластинки (черт. 4). По оси абсцисс отложены λ в μ ²⁾; точками отмечены измеренные разности фаз (в градусах). Для каждой длины волны сделано 8 измерений. Из нижеследующей таблицы видно, насколько разнятся между собою результаты отдельных наблюдений ³⁾.

$$\lambda = 452,7.$$

Θ	2α	δ
25°	9,24°	43°40'
	9,21°	43°38'
22°30'	8,96°	43°24'
	8,81°	43°

Θ	2α	δ
20°	8,76°	43°43'
	8,68°	43°32'
18°	8,07°	43°8'
	8°,06'	43°7'

Среднее $43^\circ 24' \pm 3'$.

1) В этих случаях δ вычисляется по формуле $\cos(180 - \delta) = \frac{\text{tg } 2(\alpha - \Theta)}{\text{tg } 2\Theta}$.

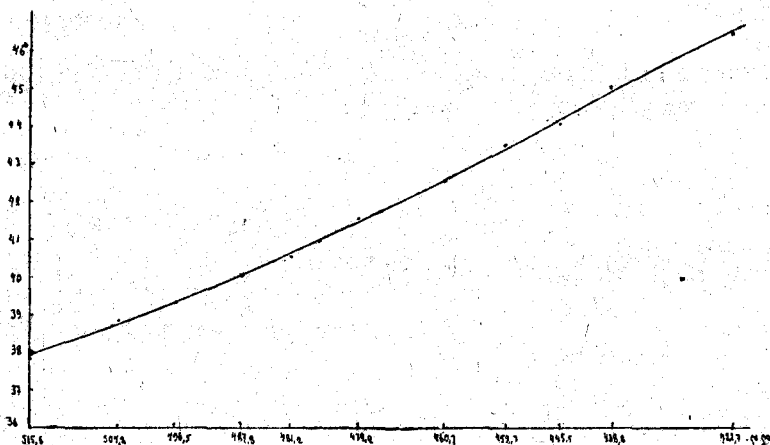
2) Источником света служила дуговая лампа с продажными S_α и S_β углями.

3) Каждая цифра получена из 10 отсчетов для 2α .

Отсчеты по нониусу при определении 2α колебались в пределах $0,2^\circ$.

2. Скрепляют компенсирующую пластинку с анализатором и находят два положения его и исследуемой пластинки, при которых наблюдается полное затемнение. Угол Θ определится из разности отсчетов для исследуемой пластинки; эта разность равна $90^\circ - 2\Theta$ или $90^\circ + 2\Theta$. Угол поворота анализатора равен 2α .

Этот способ предпочтительнее ввиду того, что число требующихся при нем отсчетов сведено к минимуму, а полное затемнение достигается легче, чем в первом случае.



Черт. 4.

Пластинкой с неизвестной разностью фаз можно воспользоваться для измерения дихроизма, если таковой существует.

Пусть Θ есть азимут исследуемой пластинки, K_1 и K_2 направления колебаний в ней, которым соответствуют коэффициенты поглощения k_1 и k_2 ; обозначим через A амплитуду колебаний в поляризаторе, а через d —толщину пластинки. По выходе из пластинки амплитуды колебаний вдоль K_1 и K_2 соответственно равны $Ae^{-k_1 d} \cos \Theta$ и $Ae^{-k_2 d} \sin \Theta$. Эти колебания дают эллипс такой формы, которая повторится уже не при азимуте $90^\circ - \Theta$, как это было при отсутствии дихроизма, а при некотором другом, который мы

обозначим через Θ' . Амплитуды колебаний по K_1 и K_2 при азимутах Θ и Θ' удовлетворяют соотношению:

$$\frac{Ae^{-k_1 d} \cos \Theta}{Ae^{-k_2 d} \sin \Theta} = \frac{Ae^{-k_1 d} \sin \Theta'}{Ae^{-k_1 d} \cos \Theta'}$$

Если Θ и Θ' известны, то $k_2 - k_1$ определится из формулы

$$k_2 - k_1 = \frac{\lg \operatorname{tg} \Theta + \lg \operatorname{tg} \Theta'}{2d \cdot \lg e}$$

Чтобы найти выражение для $\cos \delta$ в том случае, когда пластинка обладает дихроизмом, преобразуем равенство $\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\varphi \cos \delta$, положив $\frac{e^{-k_2 d}}{e^{-k_1 d}} = n$ и помня, что $\operatorname{tg} \varphi$ есть отношение амплитуд прямолинейных колебаний, из которых складается данное эллиптическое.

Для азимута Θ получаем

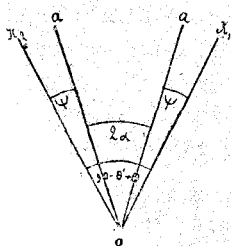
$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{2 \operatorname{tg} \varphi}{1 - \operatorname{tg}^2 \varphi} \cos \delta = \frac{2n \operatorname{tg} \Theta}{1 - n^2 \operatorname{tg}^2 \Theta} \cos \delta,$$

а для азимута Θ' :

$$\operatorname{tg} 2\psi' = \frac{2n \operatorname{tg} \Theta'}{1 - n^2 \operatorname{tg}^2 \Theta'} \cos \delta; \text{ так как по предыдущему } \operatorname{tg} \Theta' = \frac{1}{n^2 \operatorname{tg} \Theta}, \text{ то } \operatorname{tg} 2\psi' = -\frac{2n \operatorname{tg} \Theta}{1 - n^2 \operatorname{tg}^2 \Theta} \cos \delta = -\operatorname{tg} 2\psi \text{ и } \psi = 90 - \psi'.$$

На фиг. 5 изображено положение OK_1 при азимуте Θ и положение OK_2 при азимуте Θ' . Нетрудно видеть, что $2\psi = K_2 OK_1 - 2\alpha = \Theta + 90 - \Theta' - 2\alpha$,

$$\text{откуда } \cos \delta = \frac{\operatorname{ctg} [\Theta' - \Theta + 2\alpha] (1 - n^2 \operatorname{tg}^2 \Theta)}{2n \operatorname{tg} \Theta}.$$



Черт. 5.

Заметим в заключение, что измеряемая пластинка должна быть приклеена к стеклу, иначе δ может быть определено неверно. Так, напр., для одной и той же слюдяной пластинки, один раз не прикрытой, другой раз приклеенной к стеклу канадским бальзамом, найдены следующие разности фаз:

δ

λ μμ	Бвв стекла.	Со стеклом.
483,2	62°9'	57°41'
481,2	54°53'	57°55'
478,4	51°45'	58°18'

Такое разногласие результатов измерения объясняется тем, что пластинка, будучи достаточно тонка, давала в спектроскопе ряд интерференционных полос, шириною от 2 до 7, μμ. Так как интерференционная картина для обоих родов распространяющихся в пластинке лучей различна, то пластинка обладает кажущимся дихроизмом. Понятно поэтому, что, если считать углом $90^\circ - 2\Theta$ (или $90^\circ + 2\Theta$) угол поворота пластинки из одного положения, при котором наблюдается полное затемнение, в другое такое же и вычислять δ по формуле $\cos \delta = \frac{\operatorname{tg} 2(\Theta - \alpha)}{\operatorname{tg} 2\Theta}$, то найденная величина δ может не иметь ничего общего с действительной.

Очерствение хлеба, как физикохимический процесс.

Н. А. Шилов.

Доложено на заседании Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 16 февраля 1919 г.

Вопрос об очерствении хлеба был исследован с научной точки зрения Катцем ¹⁾.

Выводы, к которым пришел Катц в своей работе, сводятся к тому, что очерствение хлеба есть процесс обратимый и потому не только скорость, но и направление его зависит от температуры. Непосредственные опыты Катца показали, что быстрое очерствение хлеба наблюдается лишь при температурах ниже приблизительно 50° . Мало того: очерствевший хлеб при нагревании выше этой температуры снова приобретает свойства свежего хлеба („освежается“). На основании этого Катц считает состояние свежего хлеба при обыкновенной температуре метастабильным, состояние же черствого хлеба стабильным, и обратно: при температуре выше приблизительно 50° состояние черствого хлеба метастабильным и свежего—стабильным. Таким образом температура в 50° представляет собою точку перехода или температуру равновесия двух фаз—черствого и свежего хлеба. Что касается скорости процесса очерствения, то, как и следует ожидать на основании такого вывода, скорость эта замедлена при температурах выше точки перехода или близких к ней, а также при очень низких температурах, при которых вообще скорости химических процессов имеют малую величину. Действительно, на практике известно, что

¹⁾ Zeit. Elektroch. 1913, 202 и 663.

наилучшие условия сохранения хлеба в свежем состоянии наблюдаются при очень низких температурах (ниже -10°) или же при температурах выше 50° .

Помимо громадного научного и практического значения работы Катца, она заслуживает внимание еще и тем, что в ней выработаны методы объективного исследования степени очерствения хлеба, помимо вкусовых признаков. Катц пользовался для этого тремя определениями: 1) степень набухания самого хлеба; 2) степень набухания крахмала, выделенного из хлеба; 3) растворимость этого крахмала. Особенно удобен первый метод, легко осуществимый на практике, но вместе с тем имеющий за собою и теоретическую подкладку: вряд ли можно сомневаться в том, что входящие в состав хлеба коллоидальные вещества, при своем усвоении и превращении в организме, действуют именно, как коллоиды, в зависимости от степени своей дисперсности и обратимости своего коллоидного состояния, что стоит в непосредственной связи с степенью набухания, т.е. способности к оводнению. Действительно, и по опытам Катца и по нашим опытам, степень набухания хлеба находится в полном соответствии с консистенцией и вообще с теми признаками, которые на практике определяются понятием черствого или свежего хлеба.

Знакомясь ближе с работами Катца, мы замечаем, однако, что его данные требуют некоторой проверки и дополнений, не только применительно к различным сортам хлеба, но и по существу. Так, например, полной обратимости для процесса очерствения во всех опытах Катца не обнаружилось, и освежение черствого хлеба удается автору лишь в некоторых частных случаях, при чем причины неудачи им совершенно не выяснены. Точно также не выяснено в подробности взаимоотношение процессов очерствения и высыхания хлеба. Это и заставило нас повторить работу Катца, взяв в качестве объекта исследования различные сорта ржаного хлеба, с которыми Катц совсем не имел дела. Экспериментальная часть исследования выполнена А. А. Серкиной, в качестве дипломной работы в лаборатории физической химии Московского Коммерческого Института.

Методика работы была очень проста. Отвешенное коли-

чество хлеба (обыкновенно 10 граммов) сохранялось в плотно закупоренных цилиндрах в термостате с определенной температурой (0° — 75°) в течение, обыкновенно, 48 часов или более. Степень набухания хлеба определялась следующим образом: взвешенное количество (10 граммов) растиралось в ступке с водой, протиралось через сито, смывалось в мерный цилиндр, к полученной массе прибавлялась вода до объема 250 к. с., несколько капель толуола во избежание загнивания и все это оставлялось стоять 24 часа. По истечении этого срока производился отсчет объема занимаемого набухшей хлебной массой. Так как невозможно было получить хлеб для опытов непосредственно свежим, то приходилось производить определение набухаемости хлеба в момент начала каждого опыта, и таким образом все цифры имеют значение сравнительных или дифференциальных.

Опыты были поставлены с сеяным, сладким и кислым хлебом одного и того же происхождения. Полученные результаты приведены в таблице 1-ой, при чем числа показывают разницу в степени набухания свежего хлеба и того же хлеба после 48-часового сохранения при различных температурах.

Т а б л и ц а 1.

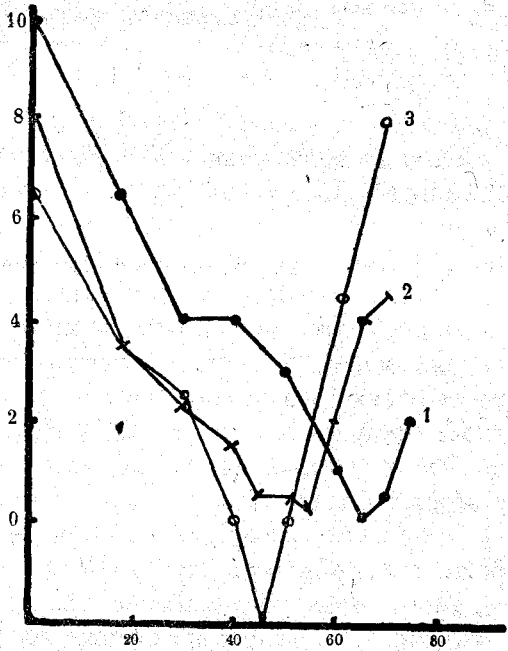
Температура опыта:	0°	18°	30°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
1. Сеяный хлеб . .	10	6.5	4.0	4.0	—	3.0	—	1.0	0	0.5	2.0
2. Сладкий хлеб . .	6.5	3.5	2.25	1.5	0.5	0.5	0.25	2.0	4.0	4.5	—
3. Кислый хлеб . .	8.0	3.5	2.5	0	-2.0	0	2.0	4.5	—	8.0	—

Числа таблицы I и соответственные кривые чертежа I показывают с очевидностью, что процесс очерствения хлеба имеет минимум скорости при некоторой температуре, характерной для каждого сорта хлеба: для сеянного около 65° , для сладкого около 55° , для кислого около 45° . Выше и ниже

1) В этом опыте произошло некоторое освежение хлеба: набухаемость после опыта больше, чем исходная.

этих „критических“ температур скорость очерствения хлеба значительно повышается. Этот результат, т.-е. значительная скорость очерствения хлеба не только ниже, но и выше некоторой определенной температуры, принципиально отличает наши результаты от данных Катца и заставляет видеть в явлении очерствения хлеба процесс более сложного характера, чем предполагает этот автор. Наличие минимума для скорости очерствения хлеба можно объяснить себе лишь предположением, что этот процесс суммируется из двух налагающихся, но независимых друг от друга реакций, — одна из них задерживается, другая, напротив, вызывается и ускоряется при повышении температуры.

Дальнейшие опыты в этом направлении показали нам справедливость такого допущения и, мало того, они доказали, что только процесс очерствения при температуре ниже критической представляется обратимым, хлеб же очерствевший при температуре выше критической не может быть освежен: очерствение его не обратимо. В таблице 2-ой приведены опыты, которые это подтверждают. В опытах А хлеб был очерствевшим в течение 2-х суток при 0° , была измерена его набухаемость по сравнению с начальной, и затем хлеб сохранялся при 55° , при чем периодически определялась его набухаемость. В опытах В предварительное очерствение было произведено при 67° , дальнейшее же производилось, как и в опытах А.



Черт. 1.

Т а б л и ц а 2.

А. (очерствение при 0°).	2 суток при 0°.	4 часа при 55°.	1 сутки при 55°.	2 суток при 55°.	3 суток при 55°.
Сладкий хлеб.	5.0	1.5	1.0	2.0	3.0
Свяный хлеб.	10.0	0.5	0	3.5	—
В. (очерствение при 67°).	2 суток при 67°.	5 часов при 55°.	1 сутки при 55°.	2 суток при 55°.	
Сладкий хлеб	4.5	5.5	6.0	6.5	

Помимо этих количественных опытов, некоторые качественные наблюдения подтверждают тот же вывод: хлеб, очерствевший при температуре ниже критической, сохраняет свой цвет и даже вкус, несмотря на изменения консистенции, тогда как хлеб, очерствевший при температуре более высокой, чем критическая, приобретает темную окраску, неприятный вкус и становится клейким, ослизлым. Наличие двух различного характера процессов очерствения хлеба—одного обратимого и другого необратимого—вполне объясняет также тот факт, что Катц не во всех своих опытах получил полную обратимость явлений очерствения.

Если мы зададим себе теперь вопрос о том, какова природа тех процессов, из которых складывается явление очерствения хлеба, то наиболее вероятно следующее предположение. Процесс обратимого очерствения хлеба имеет, повидимому, коллоидальный характер и аналогичен процессу затвердевания гелей. За это говорит именно его обратимость и отсутствие резкого изменения им химических свойств. За это же говорит и характерная особенность, наблюдающаяся для освеженного черствого хлеба,— он вторично черствеет гораздо быстрее, чем непосредственно свежий хлеб; такого рода особенность напоминает те явления, которые наблюдаются при оводнении и при обезвоживании коллоидальных гелей: процессы эти, обыкновенно, не совершаются для одного и того же вещества дважды по одному и тому же пути, хотя бы они и повто-

рялись при одинаковых условиях. Коллоидный процесс очерствения затрагивает, по всей вероятности, крахмалистые вещества хлеба, изменяя их коллоидальные свойства, и на основании полученных нами данных необходимо признать, что этот коллоидный процесс замедляется с повышением температуры.

Что касается второго, необратимого, процесса очерствения хлеба, то необратимость его и сопровождающие его видимые изменения во внешних признаках хлеба говорят за то, что это—процесс чисто химический и зависит от химического изменения составных частей хлеба, от которого нет возврата к прежнему его состоянию. Такой процесс может состоять в оклейстеровании крахмала, но может затрагивать также и белковые вещества хлеба. Химический процесс очерствения, очевидно, наступает только при повышенной температуре и, вообще, ускоряется с ее повышением.

В результате наложения коллоидного и химического процессов изменения веществ хлеба и получается тот сложный эффект, который мы наблюдаем при очерствении хлеба с его характерным минимумом скорости при определенной температуре. „Критическая“ температура хлеба отвечает той температуре, при которой коллоидный процесс очерствения уже значительно замедлен, а химический процесс еще не имеет большой скорости. Характерно то обстоятельство, что эта температура тем выше, чем чище и менее кислой является хлебная масса; это указывает на то, что кислотность и вообще примеси ускоряют процесс изменения составных частей хлеба.

Чрезвычайно интересно было исследовать вопрос о том, в каком соотношении стоят процессы высыхания (потеря влаги) и очерствения хлеба, иными словами, как влияет влага на процесс очерствения. Для этого были поставлены опыты с хлебом в таких условиях, в которых он не только не терял влаги, но даже адсорбировал ее из окружающей среды. Приведенные выше опыты ставились в герметически закупоренных сосудах; в этих условиях хлеб все-таки теряет (особенно, в опытах при высокой температуре) некоторое количество влаги, которое собирается в виде

капель на стенках сосуда. Эта потеря влаги, повидимому, очень мало влияет на скорость процесса очерствения хлеба, не ускоряет его и вообще не стоит с ним в непосредственной связи. Если, напротив, поместить хлеб в замкнутом пространстве над водою, то он увеличивается в весе, поглощая влагу. Однако в таких условиях он несомненно черствеет и делается твердым. Это указывает на независимость процесса очерствения хлеба от его высыхания. Мы ставили, кроме того, опыты с очерствением хлеба заведомо высушенного до различного предела: сладкий хлеб, высушенный при 50° до потери 30% своей влаги, испытывался на набухаемость тотчас после сушки и через известный промежуток времени. При этом получились следующие результаты:

Т а б л и ц а 3.

Тотчас после высушивания.	После 2 суток хранения при обыкновенной темпер.	После 4-х суток хранения при обыкновенной темпер.
— 1.5	+ 3.0	+ 4.0

Таким образом хлеб, высушенный до потери 30% влаги, оказался тотчас после высушивания даже более набухаемым, чем исходный (неизбежно несколько очерствевший), т.-е. нагревание хлеба до 50° , независимо от потери им влаги, вызывает его освежение, но хлеб этот быстро черствеет при дальнейшем сохранении.

Если быстрым нагреванием до 140° высушить хлеб до потери 47% влаги, то результат получается еще более характерным. Полученный хлеб (сухарь) не изменяет своей набухаемости, сохраняясь при обыкновенной температуре, в течение до 10 суток (далее опыт не продолжался).

Все эти опыты приводят нас к выводу, который на первый взгляд может показаться парадоксальным. Для процесса очерствения хлеба необходимо присутствие влаги и потому хлеб, искусственно высушенный, достаточно быстро, чтобы он не успел почерстветь „химически“, сохраняется, потом долгое время без изменения, т.-е. в нем потом не происхо-

дит также и процесса „коллоидального очерствения“. Сухарь может очерстветь лишь тогда, когда он по той или другой причине сделался влажным. Не служат ли эти факты оправданием общеизвестного приема сохранять хлеб в виде галет или сухарей? Эти последние, может быть и менее усвояемы и питательны, чем свежий хлеб, но за то дольше сохраняются и, вероятно, более усвояемы, чем черствый хлеб.

Резюмируя все изложенное, приходим к следующим общим выводам:

1) явление очерствения хлеба слагается из двух процессов—коллоидального, который замедляется повышением температуры, и химического, который ускоряется и вызывается повышением температуры.

2) Наложение этих двух процессов друг на друга вызывает наличность наименьшей скорости очерствения при температуре, характерной для каждого сорта хлеба.

3) Процесс очерствения хлеба не зависит от процесса потери влаги (обезвоживания). Хлеб черствеет даже при условии адсорбции им влаги. Напротив, если он высушен до потери приблизительно 50% своей влаги, то процесс последующего очерствения его при обыкновенной температуре задерживается. Этим объясняется способность сухарей к продолжительному хранению.

К вопросу о природе анизотропных жидкостей.

А. Млодзевский.

Доложено на заседании Московского Физического общества имени П. Н. Лебедева 22 января 1917 года.

I.

В настоящее время все более и более выясняется, что так называемые жидкие кристаллы некоторых веществ представляют собою особое состояние или особую фазу химически однородного тела. Это следует из целого ряда работ, касающихся термических, оптических и электрических свойств жидких кристаллов ¹⁾.

Однако жидкие кристаллы нельзя называть кристаллами в обычном смысле этого слова, так как под словом кристалл разумеется тело, симметрия которого определяется пространственной решеткой. Исследования О. Лемана, ²⁾ а также Фриделя и Гранжана ³⁾, показали, что, несмотря на правильность расположения молекул в жидких кристаллах, эта правильность не имеет ничего общего с пространственной решеткой. Поверхности, нормальные к линиям расположения молекул в жидких кристаллах, оказываются в общем случае циклидами Дюпена ⁴⁾, которые в частных слу-

¹⁾ Hulett. Zeitschr. f. phys. Ch., 28, p. 629, 1899. Schenck und Schneider. Zs. f. phys. Ch., 29, p. 546, 1899. T. Stumpf. Ann. d. Phys., 37, p. 351, 1912. Th. Svedberg., Koll. Zs., 18, p. 54, 1916. обстоятельный обзор относящихся сюда работ дал W. Voigt. Phys. Zeitschr., XVII, 1916.

²⁾ O. Lehmann. Die neue Welt der flüssigen Kristalle. Leipzig, 1911.

³⁾ G. Friedel et F. Grandjean. Bull. soc. franç. de minéralogie, 33 mai—juin 1910.

⁴⁾ Изложение этих работ дал Г. Вульф. „Физика“, № 1—2, стр. 10, 1916.

чаях могут превращаться в тор, а в случае каменно-жидких кристаллов—в шар, цилиндр и плоскость. Таким образом структура жидких кристаллов определяется вообще плоскостями, хотя бы и слегка деформированными внешними силами, как это бывает у обыкновенных кристаллов, а циклидами Дюпена.

Кроме этого геометрического различия в строении твердых и жидких кристаллов, существует, повидимому, различие в самой сущности этого строения. Измерение молекулярного веса кристаллических жидкостей ¹⁾ показало, что эти последние состоят из целых молекул, иногда простых, иногда ассоциированных. С другой стороны, исследование обыкновенных твердых кристаллов при помощи рентгеновских лучей привело к заключению, что кристаллы построены не из молекул, а из ионов. Таким образом силы сцепления, действующие внутри жидкого кристалла, суть силы, действующие между молекулами, т.-е. силы капиллярные, тогда как в обыкновенных кристаллах силы сцепления скорее следует сводить к химическим силам, так как они связывают между собою отдельные атомы или ионы. Эти два рода сил различны по своему характеру, несмотря на их общую электрическую природу.

Таким образом, допуская возможность особой жидкокристаллической фазы вещества, необходимо отметить глубокую разницу между этой фазой и фазой кристаллической в обычном смысле слова. Поэтому термин „анизотропная жидкость“, употреблявшийся вместо терминов „кристаллическая жидкость“ и „жидкие кристаллы“, несомненно заслуживает предпочтения ²⁾.

II.

Из сказанного выше следует, что, наряду с несколькими твердыми кристаллическими состояниями вещества, соответствующими нескольким полиморфным модификациям, а также состояниями изотропно-жидким и газообразным, возмож-

¹⁾ R. Schenck. Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig, 1905.

²⁾ См. Г. Вульф, „Физика“, № 1—2, стр. 2, 1915.

но еще анизотропно-жидкое состояние, которое также может являться в виде нескольких полиморфных модификаций.

Однако, если анизотропная жидкость может быть особой фазой химически однородного вещества, это не значит, что всякая анизотропная жидкость является непременно таковою. Подобно жидкостям изотропным, анизотропная жидкость может представлять собой раствор или смесь двух различных жидкостей, из которых одна или обе могут обладать двояким преломлением. Кроме того, не является невозможным и такой случай, что анизотропная жидкость представляет собою коллоидальный раствор или суспензию, частицы которой и вызывают анизотропию жидкости. Что коллоидальный раствор при известных обстоятельствах может обнаруживать оптическую анизотропию, доказано действительно опытами Рейндерса ¹⁾ над раствором 5-ти-окси ванадия.

Из моих наблюдений, опубликованных ранее ²⁾, можно заключить, что жидкие, или текучие, кристаллы олеиновокислого аммония могут образоваться при диссоциации этой соли действием воды и содержат в себе продукты диссоциации ³⁾. Это делает вероятным мнение Квинке ⁴⁾, согласно которому текучие кристаллы олеиновокислого аммония состоят из очень мелких кристаллических частиц этой соли, взвешенных в изотропной жидкости, под которою следует разуметь олеиновую кислоту. Размеры этих частиц определить трудно; может быть, это—ультрамикроскопические коллоидальные частицы, может быть также, что это—молекулы олеиновокислого аммония, ассоциированные между собою или ассоциированные с молекулами олеиновой кислоты. (Возможность молекулярного размера этих частиц была отмечена мною в указанной моей статье.)

¹⁾ W. Reinders. Proc. K. Akad. Wetensch., Amsterdam, 1916. См. также Н. Sandquist. Koll. Zeitschr. 19, p. 113, 1916.

²⁾ А. Млодзеевский. Журн. Русск. Физ.-Хим. О-ва, физ. часть, 45, стр. 91, 1913.

³⁾ То обстоятельство, что при исследовании анизотропных жидкостей следует считаться с явлением диссоциации, показала работа Сведберга с параазоксифенетолом. Th. Svedberg. Koll. Zs., 20, p. 73, 1917.

⁴⁾ G. Quincke. Wied. Ann., 53, p. 613, 1894.

Если получать текучие кристаллы олеиновокислого аммония предложенным мною изотермическим способом ¹⁾, а именно испарением спиртового раствора этой соли, содержащего воду, то вначале текучие кристаллы легко сливаются между собою. С течением времени их текучесть уменьшается, их слияние происходит труднее, их контуры делаются более резко очерченными и более закругленными ²⁾, и они приобретают студенистую консистенцию. Это изменение свойств текучих кристаллов можно объяснить уменьшением дисперсности олеиновокислого аммония. Отдельные частицы последнего, взвешенные в олеиновой кислоте, соединяются между собою, образуя твердый остов студня и, может быть, его оболочку. Двойное преломление такого студня, состоящего из олеиновокислого аммония, олеиновой кислоты и, вероятно, воды, не должно стоять в определенной зависимости от размеров студня, т.-е. текучего кристалла, что я и обнаружил в моих наблюдениях ³⁾.

В противоположность этому, текучие кристаллы, получающиеся при охлаждении нагретого безводного спиртового раствора олеиновокислого аммония ⁴⁾, вероятно, обладают значительно большею химическою однородностью. Возможность считать их за анизотропно-жидкую монотропную модификацию не является поэтому исключенною.

III.

В тесном родстве с жидкими кристаллами находятся, как известно, миелиновые формы. Образование миелиновых форм олеиновокислого аммония Леман объясняет тем обстоятельством ⁵⁾, что текучие кристаллы этого вещества раз-

¹⁾ Изотермический способ получения жидких кристаллов применялся позднее Гобером для других веществ. P. Gaubert. C. R. 163, p. 392—394, 1916.

²⁾ А. Млодзевский. Ж. Р. Ф.-Х. О., физ. ч., 45, стр. 95 и фиг. 2, таблицы, 1913.

³⁾ А. Млодзевский, там же, стр. 98.

⁴⁾ А. Млодзевский. Журн. Русск. Физ.-Хим. Об-ва, физ. часть, 47, стр. 71, 1915.

⁵⁾ O. Lehmann. Sitzungsber. der Heidelb. Akad. d. Wiss., 13, p. 18, 1913.

бухают, поглощая воду. Это объяснение мне кажется очень правдоподобным, так как олеиновокислый аммоний чрезвычайно гигроскопичен. Объяснение образования миелиновых форм поглощением воды было дано уже Квинке ¹⁾.

Очевидно, что присутствие воды в текучем кристалле изменяет те силы, которые ориентируют внутри его частицы, вызывающие двойное преломление таким образом, что эти частицы ориентируются нормально к поверхности студнеобразного текучего кристалла.

Это стремление частиц располагаться нормально к поверхности наблюдается также в жидких сферолитах, на поверхности пузырьков воздуха, в так называемых маслянистых полосах (*ölige Streifen*) и на свободной поверхности жидко кристаллического препарата олеиновокислого аммония, полученного изотермическим способом и не закрытого покровным стеклом. Возможно, что роль монобромнафталина в образовании „кристаллических червей“ ²⁾ этилового эфира параазоксикоричной кислоты заключается также в изменении сил, ориентирующих частицы в анизотропной жидкости, так как „кристаллические черви“ представляют собою частный случай миелиновых форм.

IV.

Удивительные миелиновые формы в виде заключенных друг в друга пузырьков, складных зрительных труб, а также напоминающие собою живые организмы, были получены Леманом в протагоне ³⁾. Если в препарате, содержащем миелиновые формы олеиновокислого аммония, подвигать слегка покровное стекло, то это движение вызывает потоки жидкости, окружающей миелиновые формы; последние увлекаются этими потоками, удлиняются и часто разделяются на несколько частей. Этим путем мне удалось получить некоторые из любопытных форм, наблюдаемых Леманом в протагоне.

¹⁾ G. Quincke. l. c.

²⁾ O. Lehmann. Die scheinbarlebenden Kristalle, p. 2. Esslingen, 1907.

³⁾ O. Lehmann. Ann. d. Phys., 44, p. 125, 1914.

Особый вид интерференции света и обращения спектров поглощения ¹⁾.

Г. В. Вульф.

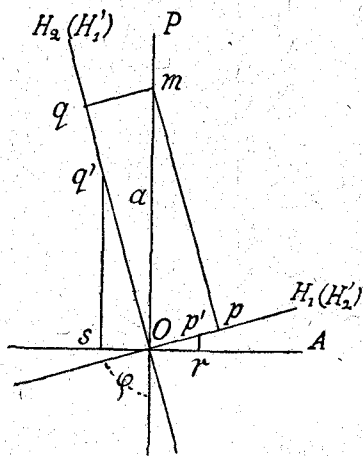
Доложено на заседании Физического Общества имени П. Н. Лебедева
23 февраля 1919 г.

1. Возьмем два окрашенные кристалла одного и того же вещества, обладающие двойным лучепреломлением и различающиеся своей окраской, или даже две различно окрашенные части одного и того же двупреломляющего кристалла и сделаем из них по пластинке одинаковой толщины, одинаково ориентированные в кристалле. Наложим эти пластинки друг на друга в скрещенном положении и будем рассматривать в параллельных лучах поляризованного света между скрещенными николями. Так как пластинки по отношению к двойному лучепреломлению и толщине одинаковы, то такое их сочетание не должно нарушать темноты поля зрения. Однако же в данном случае яркость поля зрения будет отличаться от нуля, и свет, выходящий из анализатора, будет иметь определенную окраску. Как покажет теория, это зависит от различного поглощения света в обеих пластинках.

¹⁾ Описываемое в этой статье явление было открыто автором в 1913 году. Оно было продемонстрировано в одном из заседаний Моск. Физического Общества имени П. Н. Лебедева и описано в *Zeitschrift für Krystallographie*, LIII, 236. На русском языке описание и теория этого явления появляются здесь впервые, параграфы же 4 и 5 представляют новое существенное дополнение к немецкой статье.

2. Исследуем описанное явление, предположив вначале, что взят однородный свет.

Пусть OP и OA будут направления колебаний в поляризаторе и анализаторе, перпендикулярные друг к другу, OH_1 и OH_2 —оба направления колебаний в первой пластинке, (OH'_1) и (OH'_2) —во второй, крест на крест совпадающие с направлениями колебаний в первой пластинке. Пусть далее φ будет угол между OP и OH_1 , или (OH'_2) , и a —амплитуда *от* колебания в поляризаторе.



Фиг. 1.

Разложив выходящее из поляризатора колебание на направление OH_1 и OH_2 , мы получим составляющие начальной амплитуды

$$Op = a \cos \varphi \text{ и } Oq = a \sin \varphi.$$

Эти амплитуды различно ослабляются при прохождении первой пластинки и по выходе из нее могут быть выражены через $K_1 a \cos \varphi$ и $K_2 a \sin \varphi$, где множители K_1 и K_2 —правильные дроби и вообще различны благодаря возможному плеохроизму.

Обладающие такими амплитудами колебания проходят через вторую пластинку и подвергаются дальнейшему ослаблению, так что амплитуды колебаний, покидающих вторую пластинку и направленных по (OH'_2) и (OH'_1) будут

$$Op' = K'_2 K_1 a \cos \varphi \text{ и } Oq' = K'_1 K_2 a \sin \varphi.$$

Здесь опять множители K'_1 и K'_2 представляют правильные дроби, вообще различные по величине благодаря возможному плеохроизму.

Через анализатор проходят составляющие этих амплитуд

$$Or = K'_2 K_1 a \cos \varphi \sin \varphi,$$

$$Os = K'_1 K_2 a \sin \varphi \cos \varphi.$$

Так как пластинки тождественны по отношению к двойному лучепреломлению и расположены крест на крест, то

разность фаз обоих колебаний, возникающая при прохождении через пластинки, должна быть равна нулю. Поэтому яркость покидающего анализатор света определяется лишь амплитудами, и результирующая амплитуда A будет равна разности $O_r - O_s$:

$$A = O_r - O_s = (K'_2 K_1 - K'_1 K_2) a \sin \varphi \cos \varphi$$

или

$$A = O_r - O_s = \frac{a}{2} (K'_2 K_1 - K'_1 K_2) \sin 2\varphi.$$

Яркость I света в анализаторе, равная квадрату этой амплитуды, будет:

$$I = \frac{a^2}{4} (K'_2 K_1 - K'_1 K_2)^2 \sin^2 2\varphi.$$

Эта яркость отлична от нуля, если произведения $K'_2 K_1$ и $K'_1 K_2$ отличны друг от друга. Это может быть лишь в том случае, если кристалл обладает плеохроизмом, т.е. если $K_1 \geq K_2$ и $K'_1 \geq K'_2$ и если $K'_1 \geq K_1$ и $K'_2 \geq K_2$.

В поле зрения получится темнота, т.е. будет $I = 0$, когда угол φ станет равен 0° , 90° , 180° и 270° . Яркость будет наибольшая, когда φ станет 45° , 135° , 225° и 315° .

Таким образом сочетание обеих пластинок ведет себя, как одна пластинка из кристалла, обладающего двойным лучепреломлением.

3. Возьмем теперь, вместо однородного, белый свет. В таком случае, действуя на сетчатку глаза, яркости отдельных спектральных цветов складываются, и мы получим для общей яркости I выражение

$$I = \frac{1}{4} \sum a^2 (K'_2 K_1 - K'_1 K_2) \sin^2 \varphi,$$

где суммирование распространяется на все цвета спектра. $\sin^2 \varphi$ вообще не может быть выведен за знак суммы, так как в общем случае направления колебаний для различных цветов спектра в пластинке могут и не совпадать друг с другом.

Яркость I обыкновенно очень мала и может легко ускользнуть от наблюдения, если не сделать начальную

амплитуду a достаточно большой, применяя, напр., дуговую лампу.

4. Описанное и разобранный явление можно наблюдать и с двумя пластинками, совершенно одинаково окрашенными, но различной толщины, если только разность толщины пластинок очень мала.

Действительно, если обозначить постоянные поглощения обоих лучей через 2α и 2β и толщины пластинок через d и d' , мы для обеих амплитуд колебаний, прошедших на эту систему пластинок, получим

$$\begin{aligned} O_r &= a e^{-(\alpha d + \beta d')} \cos\varphi \sin\varphi, \\ O_s &= a e^{-(\beta d + \alpha d')} \sin\varphi \cos\varphi. \end{aligned}$$

Для результирующей амплитуды A получим по теореме Френеля:

$$A^2 = \overline{O_r^2} + \overline{O_s^2} - 2\overline{O_r} \cdot \overline{O_s} \cos 2\pi \frac{d-d'}{\lambda} (n-n').$$

Знак — взят потому, что амплитуды O_r и O_s различны по знаку, как это видно из рисунка.

Если $d-d'$ очень мало, так что степенями его, высшими первой, можно пренебречь по сравнению с единицей, то $\cos 2\pi \frac{d-d'}{\lambda} (n-n')$ можно считать равным единице, и мы получим, что

$$A^2 = (\overline{O_r} - \overline{O_s})^2$$

или

$$A = \pm (\overline{O_r} - \overline{O_s}),$$

как и прежде.

Из вышеприведенного значения для O_r и O_s видно, что обе эти амплитуды различны, а потому и A , а следовательно, и яркость I отличны от нуля.

Положив в выражении

$$A = a (e^{-(\alpha d + \beta d')} - e^{-(\beta d + \alpha d')}) \cos\varphi \sin\varphi,$$

$d' = d + \delta$, мы напишем:

$$A = a e^{-(\alpha d + \beta)} (e^{-\beta\delta} - e^{-\alpha\delta}) \cos\varphi \sin\varphi.$$

Разлагая по степеням δ и принимая, что степенями δ , высшими первой, можно пренебречь по сравнению с единицей, мы получим, что

$$A = ae^{-d(\alpha + \beta)} (\alpha - \beta) \cos \varphi \sin \varphi.$$

Таким образом результирующая амплитуда пропорциональна разности толщины пластинок, если эта разница очень мала.

Из предыдущего выражения видно, что амплитуда A , а потому и яркость I , тем больше, чем меньше d , т.е. общая толщина пластинок. Поэтому для наблюдения описываемого явления нужно брать очень тонкие пластинки.

Сделаем общую толщину пластинок d настолько малой, что ее степенями, высшими первой, можно пренебречь по сравнению с единицей, а равным образом можно пренебречь и произведением из d на x .

Мы получим в этих пределах точности

$$A = a(\alpha - \beta) \delta \cos \varphi \sin \varphi$$

и

$$I = \frac{1}{4} a^2 (\alpha - \beta)^2 \delta^2 \sin^2 2\varphi.$$

Значит, при очень малой толщине пластинок яркость не зависит от их толщины.

Для белого света получим:

$$I = \frac{1}{4} \delta^2 \sum a^2 (\alpha - \beta)^2 \sin^2 2\varphi$$

или, если направления колебаний для различных цветов спектра не слишком отличаются друг от друга или совпадают,

$$I = \frac{1}{4} \delta^2 \sin^2 2\varphi \sum a^2 (\alpha - \beta)^2.$$

Так как при $\alpha = \beta$, $I = 0$, то яркость I будет отличаться от нуля только в случае плеохроизма.

5. Полученные формулы для яркости в белом свете обнаруживают чрезвычайно замечательный факт, а именно, что цвет света, пропущенного анализатором,

одинаков с тем, который поглощается пластинками, ибо для непоглощаемого цвета множитель k и постоянные α и β равны нулю. Так как сумма $\sum (\alpha - \beta)^2$ должна быть распространена на все полосы поглощения, то оказывается, что выходящий из анализатора свет отвечает как раз полосам поглощения, а так как остальной, непоглощаемый пластинками, свет тушится скрещенными пластинками и николями, то эти полосы должны явиться светлыми на темном фоне.

Таким образом, анализируя спектроскопом свет, выходящий из анализатора, мы получим спектр поглощения кристалла, обращенный посредством интерференции. Яркость полос этого спектра будет зависеть от величины разности $\alpha - \beta$ коэффициентов поглощения обоих колебаний, т.-е. от величины плеохроизма.

6. Описанное явление можно наблюдать в пластинках слюды, в которых оно и было открыто автором. Отщепив тонкую пластинку слюды, следует разрезать ее на две части и, наложив эти части друг на друга так, чтобы направления колебаний в обеих частях оказались скрещенными, поместить такую систему пластинок на столик поляризационного микроскопа. Наблюдать надо при скрещенных николях, освещая микроскоп дуговой лампой.

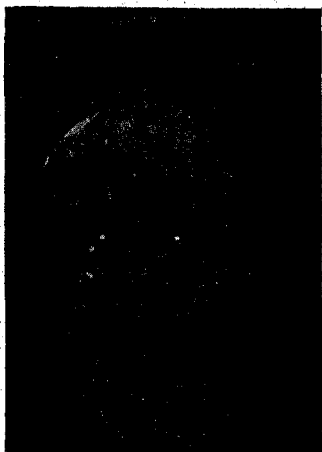
Передвигая пластинки относительно друг друга, можно отыскать такое их общее место, где все поле окажется разбитым, подобно мозаике, на резко разграниченные участки, окрашенные в различные цвета. При достаточно ярком освещении, напр., при дуговой пятиамперной лампе, наблюдаемое интерференционное явление весьма напоминает явления в агрегате двоякопреломляющих кристаллов. Границы соседних участков перемешаются, если перемещать одну из пластинок параллельно самой себе. Наблюдавшиеся мною цвета были красный, желто-зеленый и серо-голубой. Поля были ограничены прямолинейно, но неправильно. Вращая препарат на столике микроскопа, можно было наблюдать, что каждое поле затухает через каждые 90° .

Приложенная фотограмма сделана в монохроматическом свете, так что различные участки отличались друг от друга не цветом, а яркостью, что и выражено на фотограмме.

Фотограмма поясняет также и то, что в данном случае интерференция зависит от неодинаковой толщины пластинок. Это видно по ходу ньютоновых колец, образовавшихся между обеими пластинками: при переходе с одного участка на другой кольца смещаются, показывая этим, что толщина пластинки на различных участках неодинакова.

Очевидно, что поля отвечают ступеньчатым неровностям пластинок, образовавшимся от расщепления. Увеличение на фотограмме равно 30.

7. Кроме описанного явления, на фотограмме видно еще другое, до сих пор нигде не наблюдаемое явление, а именно особые овальные светлые пятна, представляющие из себя пустоты, внутри которых видны системы ньютоновых колец, параллельных контуру пустоты. В центре каждой пустоты можно заметить крохотный кристаллик. Пустота вытянута в том направлении, в котором расположена длинная ось кристаллика, и эксцентриситет овала тем больше, чем более вытянут кристаллик. Пустоты не имеют сообщения с внешним пространством, а потому пока остается непонятным, каким образом попал в эту пустоту кристаллик. Создается такое впечатление, что кристаллик выделился из вещества уже образовавшегося кристалла слюды и расщепил слюду на протяжении, какое занимает пустота. Это впечатление предполагает возможность образования кристаллов внутри вещества другого кристалла, как из твердого раствора. Автор не настаивает на правильности этого впечатления. Эти пустоты не заметны, или почти не заметны при наблюдении в обыкновенных условиях; необходимо яркое освещение пустот при темном поле, что достигается условиями наблюдения вышеописанных интерференционных явлений, и едва ли нужно указывать, что оба явления не стоят ни в какой связи друг с другом.



Фиг. 2.

Об одном виде электрического разряда на поверхности изолятора.

Вас. Шулейкин.

Доложено в заседании Физического Общества имени П. Н. Лебедева
21-го ноября 1918 г.

Как известно, при электролизе некоторых растворов алюминиевый электрод-анод покрывается слоем окислов через весьма малый промежуток времени после замыкания тока. Сила тока, при этом, падает почти до нуля, так как тонкий слой окислов и слой задерживающегося в порах газа обладают огромным омическим сопротивлением. Известно также, что при повышении напряжения, иногда на сотни вольт, сила тока возрастает ничтожно, но явление протекает так лишь до тех пор, пока величина напряжения не превысит некоторой границы, не превысит так называемого „критического напряжения“.

При дальнейшем хотя бы незначительном повышении напряжения сила тока внезапно резко возрастает.

Этим свойством в технике широко пользуются, строя так называемые „электролитические предохранители“ (lightning arresters), защищающие электрические станции от перенапряжений, вызываемых блуждающими электромагнитными волнами. С ним же приходится считаться и при употреблении алюминиевых выпрямителей.

Обычно это свойство алюминиевых электродов принято объяснять тем, что, при переходе через критическое напряжение, изолирующий слой окислов не выдерживает возни-

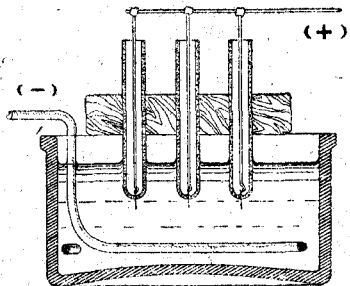
кающих в нем „натяжений“,—он пробивается, и, таким образом, устанавливается непосредственное сообщение между жидкостью и металлическим анодом.

Но уже при одном взгляде на алюминиевые электроды (помещенные в стеклянный сосуд, где они доступны наблюдению) видно, что это не так: при напряжениях и значительно более низких, чем критическое, на поверхности электрода (анода) вспыхивают светящиеся точки, там и сям выделяются мелкие пузырьки газа,—и все это указывает на то, что мы имеем здесь случай не статического, а подвижного равновесия: именно, и при низких напряжениях слой там и сям пробивается, но „пробоинки“ быстро затягиваются; при напряжениях же выше критического, такого „зарубцовывания“ почему-то не происходит.

Чтобы выяснить причину этого, я попытался применить для опытов ту же „модель“ алюминиевого электрода, которой я пользовался при исследовании электролитических выпрямителей ¹⁾: вместо алюминиевого анода, в электролит погружалась система параллельно-соединенных проволочек (диаметром в 0,1 мм), впаянных в стеклянные трубочки. Роль „пробоинок“, в которых жидкость соприкасается с алюминием-анодом здесь выполняли, следовательно, погруженные в жидкость концы проволочек, выступающих из стекла приблизительно на 0,5 — 0,75 мм (рис. 1а).

Оказалось, что такая система, обладающая вентильным действием, аналогичным действию алюминиевого электрода, проявляет и его особенности при переходе через критическое напряжение, а именно при переходе через такое напряжение все трубочки мгновенно лопаются.

В момент, предшествовавший разрушению стекла, можно



Фиг. 1а.

¹⁾ В. Шулейкин. Изв. Ф. Инст. М. Н. И. I, p. 27, 1919.

было видеть, как на нижнем конце трубочки, в том месте, где впаяна платина, вспыхивает внезапно ослепительно яркий белый свет, совершенно отличный от желтоватого слабого света разряда между платиной и раствором.

Когда стекло было удалено и в раствор, в качестве анода, были опущены одни тонкие, голые платиновые проволочки, то никакого изменения в характере и виде разряда уже не наблюдалось при переходе через значение напряжения, бывшее прежде „критическим“; сила тока при этом резко не возрастала. Это опровергает мнение Günt. Schultze ¹⁾, который предполагает, что при критическом напряжении разряд между металлом и жидкостью начинает протекать с помощью совершенно иных ионов, нежели до критической точки (как бы аналогично явлению Glaser-Nernst'a ²⁾)).

Никакой критической точки для разряда между чистым металлом и раствором в интересующем нас интервале напряжений, следовательно, не существует.

Но стоит лишь, при переходе через некоторое напряжение, концом проволочки-анода коснуться под водою какого-либо кусочка стекла, мрамора, яшмы, эмали и т. п., как в точке соприкосновения вспыхивает ослепительно-белый свет. Такой же характерный свет вспыхивает, как нетрудно заметить, и в разных точках алюминиевого электрода (анода), при переходе через критическое напряжение.

Если отвести конец проволочки на некоторое расстояние от стекла (или друг.), то в промежутке между ними возникает миниатюрная вольтова дуга, анодом для которой является проволочка, катодом же—стекло (или друг.), в которое, как можно потом видеть, вплавляются на этом участке частицы металла, улетевшего в распыленном состоянии с анода.

Уже отсюда видно, что в поверхностном слое стекла (или друг.) при критическом напряжении проходит ток.

Необходимым условием такого вида разряда является

¹⁾ G. Schultze. Annalen d. Phys. 34, p. 657. 1911.

²⁾ H. Nernst. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., p. 1547. 1897.

близкое соседство металла и „проводника 2-го рода“, погруженных в раствор и смачивающихся им. В алюминиевых электродах это условие как раз соблюдается; а потому, едва лишь где-нибудь, как это всегда бывает, изолирующий слой окажется пробитым, как (при напряжениях выше критического) тотчас же на прилегающем участке слоя вспыхивает характерный разряд. При этом изолирующий слой кругом разрушается совершенно так же, как разрушается стекло трубочек, представленных на рис. 1 а.

Если на каком-либо обнаженном таким образом участке вновь, под действием электролиза, отложатся частицы окислов,—они тотчас же опять уничтожаются разрядом.

Так от каждой первоначальной „пробоинки“ обнажение металла распространяется во все стороны, все дальше и дальше, чем и вызывается резкое возрастание силы тока в „электролитических предохранителях“ при переходе через критическое напряжение.

Но полную аналогию работы алюминиевого электрода и его „модели“ можно установить, лишь наблюдая их в изменяющихся условиях. Такое наблюдение, вместе с тем, дает (а это еще существеннее) возможность хоть как-нибудь судить о движении ионов в непосредственном соседстве с анодом.

I. Критическое напряжение при разных концентрациях раствора двууглекислой соды, в который, в качестве анода, погружалась сначала алюминиевая пластинка, а затем проволочка, впаянная в стекло.

Т а б л и ц а I.

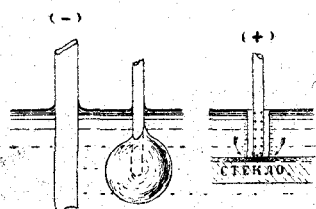
Концентрация м	=	0,6	0,3	0,15	0,075	0,0375	$\frac{\text{gm eq.}}{\text{lt.}}$
Критич. напр. для алюминиевого электр.	=	180	250	280	350	420	Volt.
Кр. напр. для системы проволочка-стекло	=	164	220	270	340	430	Volt

Если принять во внимание, что сам алюминий разъедается раствором (в противоположность нашей платиновой проволочке), что придает результатам некоторую

пестроту, — уже из этого ряда цифр можно заключить, что характерное действие алюминиевого электрода и процесс в месте соприкосновения нашей опытной проволоочки со стеклом — явления одного порядка. Это дает возможность изучать критические точки даже для таких растворов, в которых алюминиевый анод вовсе не покрывается нерастворимым слоем окислов; дает, наконец, возможность воспроизводить явление всегда в его чистом виде. Последнее преимущество станет особенно понятным, если мы заметим, что, например, при электролизе серной кислоты между алюминиевыми электродами, разрушение изолирующего слоя вследствие разъедания самого алюминия наступает при напряжении, на сто вольт меньшем ¹⁾ настоящего критического напряжения.

Ввиду этого, дальнейшие опыты, имеющие целью выяснить самую природу явления, проведены на „модели алюминиевого электрода“.

II. Зависимость величины критического напряжения от концентрации электролита для различных растворов.



Фиг. 1б.

Фиг. 1с.

Для опытов употреблялись растворы следующих веществ:

- 1) Едкий натр (Na OH); 2) Двууглекислая сода (Na HCO_3);
- 3) Серноокислая закись железа (Fe SO_4) и 4) —цинка (Zn SO_4);
- 5) Серная кислота ($\text{H}_2 \text{SO}_4$); 6) Хлористый натрий (Na Cl);
- 7) Хлористый аммоний ($\text{NH}_4 \text{Cl}$); 8) Соляная кислота (H Cl).

В электролит, в качестве анода, погружались тонкие проволоочки (платиновые или никкелевые), на конце которых напайвалась стеклянная капелька диаметром ∞ 1 мм (рис. 1в.—увеличено).

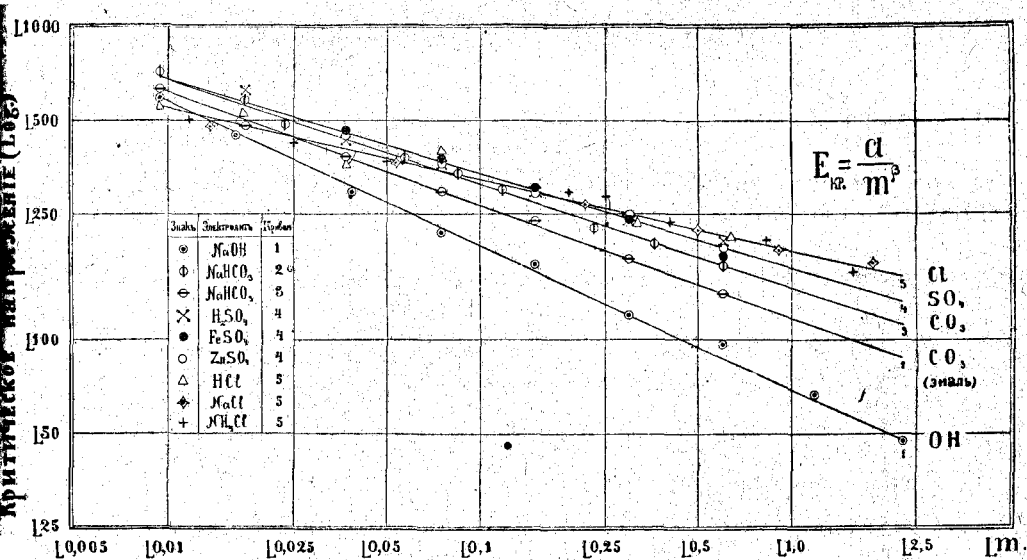
Отвешивалось предварительно некоторое количество растворяемого вещества, и после каждого наблюдения раствор разводился водой вдвое, еще раз вдвое и т. д. Таким

¹⁾ G. Schultze называет это напряжение „кажущимся“ критическим.

образом определялась полная концентрация в грамм-эквивалентах на литр („m“).

Наблюдалось, при каждой концентрации, то напряжение, при котором на кольцевом участке стекла, прилегающем к проволочке, вспыхивал яркий свет ($E_{\text{крит.}}$).

Получаемые значения $E_{\text{крит.}}$ откладывались в декартовых координатах по оси ординат; по оси абсцисс откладывалась величина „m“. Так как критическое напряжение



Фиг. 2.

с изменением концентрации вдвое, еще раз вдвое и т. д. растет сначала медленно, а затем очень быстро, то, для большей отчетливости, точки были перенесены на логарифмическую бумагу (по оси абсцисс откладывались $\text{Log } m$, по оси ординат— $\text{Log } E_{\text{кр.}}$).

При этом обнаружилась замечательная закономерность: все характеристики, для всех, без исключения, исследованных растворов, представились на логарифмической бумаге прямыми линиями (рис. 2).

Рассмотрим их свойства.

а) Прежде всего из рис. 2 видно, что все прямые представляются уравнениями вида:

$$A \log E_{кр.} + B \log m = C, \quad (1)$$

где A , B и C — положительные коэффициенты.

$$\text{Отсюда: } \log E_{кр.} = \frac{C}{A} - \frac{B}{A} \log m = \log a - \beta \cdot \log m.$$

$$\left[\text{Для удобства мы ввели обозначения: } \frac{C}{A} = \log a \text{ и } \frac{B}{A} = \beta \right].$$

Следовательно, нетрудно видеть, для всех растворов:

$$E_{кр.} = \frac{a}{m^\beta}. \quad (2)$$

б) Так как характеристики для $ZnSO_4$ и $FeSO_4$, для $NaCl$ и NH_4Cl соответственно совпадают, то, следовательно, величина критического напряжения не зависит от состава катиона, а зависит лишь от аниона (SO_4 , Cl , OH и т. д.).

в) На диаграмме совпадают, кроме того, характеристики: $NaCl$ (или NH_4Cl) с HCl и $FeSO_4$ (или $ZnSO_4$) — с H_2SO_4 .

Но известно, что кислоты (HCl , H_2SO_4 ,...) диссоциированы несравненно сильнее, чем их соли. При одних и тех же полных количествах ($m_{кисл.} = m_{сол.}$) растворенного электролита, в растворе кислот имеется несравненно более диссоциированных ионов, нежели в растворах солей. Несмотря на это, как видим, критические напряжения в обоих случаях те же.

Отсюда можно заключить, что величина критического напряжения не зависит от числа свободных ионов, а зависит от полного количества растворенного электролита.

Повидимому, процессы у анода идут крайне бурно, и у его поверхности быстро диссоциируются все новые и новые массы электролита по мере того, как происходит отдача заряда. От числа свободных ионов зависит, правда, падение напряжения в растворе, но так как величина критического напряжения имеет порядок сотен вольт, то падением напряжения в растворе, очевидно, можно пренебречь по сравне-

нию с падением напряжения непосредственно вблизи анода.

d) Что касается взаимного расположения различных характеристик (для различных анионов), то ясно заметны такие особенности: чем сильнее выражен кислотный характер аниона, тем положе идет на логарифмической бумаге соответствующая прямая (тем меньше β) и, с другой стороны, тем выше пересекает она ординату „ $m = 1$ “ („ $\text{Log } m = 0$ “) — (тем больше α).

Из наблюдаемых величин, таким образом, наибольшее α (наименьшее β) соответствует аниону Cl , наименьшее же α (наибольшее β) — аниону OH .

Т а б л и ц а П.

Анион.	α	β
OH	68	0,460
HCO_3	141	0,336
SO_4	165	0,304
Cl	186	0,230

III. Зависимость величины критического напряжения от состава вещества, соприкасающегося с провололочкой.

На концы провололочек напаивались капельки из разных сортов стекла (рис. 1 b), из эмали, яшмы и т. п.

Результаты опытов получились следующие.

а) Критическое напряжение не зависит от того, тугоплавкое или легкоплавкое стекло соприкасается с провололочкой, что было проверено на опытах с шестью сортами стекла, от самого легкоплавкого до самого тугоплавкого ¹⁾.

в) Слабая окраска стекла (прозрачные стекла) заметно не изменяет критического напряжения. Напротив, большая примесь металлических окислов (эмаль) отражается на ха-

¹⁾ Чтобы не затемнять рис. 2, точки, полученные из этих опытов, на прямые не нанесены.

рактеристике разряда: „ α “ уменьшается довольно сильно, „ β “ — немного увеличивается. Для примера на диаграмму (фиг. 2) нанесена характеристика (N_2), соответствующая капельке эмали (синей или голубой), наплавленной на конец тонкой проволоочки, погруженной в раствор двууглекислой соды ($NaHCO_3$).

Для этого случая получилось: $\alpha = 114$; $\beta = 0,34$, между тем как для стеклянной капельки (табл. II) было: $\alpha = 141$; $\beta = 0,336$.

Подобный же результат получился и при опытах с капельками из яшмы.

IV. Микрофотографии.

Чтобы как-нибудь проследить форму разряда, интересующую нас и не видную достаточно отчетливо невооруженным глазом, были сняты прилагаемые здесь микрофотографии.

Так как сила света разряда, несмотря на свою относительную интенсивность, все-же недостаточна для того, чтобы дать непосредственно сильно увеличенное изображение в обыкновенных микрофотографических камерах, то пришлось съемку выполнить несколько иным способом. Объект помещался в поле зрения маленького микроскопа (максимальное увеличение 60 раз). Объектив ставился самый слабый. После того, как микроскоп (при постороннем освещении) наводился на фокус, окуляр отвинчивался и на диафрагму, находящуюся под ним (как раз в том месте, где получается действительное изображение), помещалась (при красном свете) маленькая квадратная фотографическая пластинка размером $1,5 \text{ см} \times 1,5 \text{ см}$. Ток замыкался на мгновение, и вспыхнувший разряд давал на пластинке изображение, увеличенное примерно в 5 раз. С полученного таким образом, миниатюрного негатива делалось, затем, окончательное увеличение, при помощи проекционного фонаря.

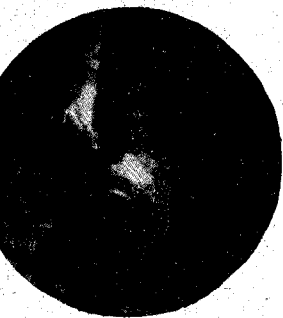
На первом снимке (рис. 3) виден разряд, вспыхнувший в месте соприкосновения тонкой проволоочки и наплавленной на нее стеклянной капельки, погруженных в электролит.

Разряд светлым кольцом опоясывает проволочку (свет-

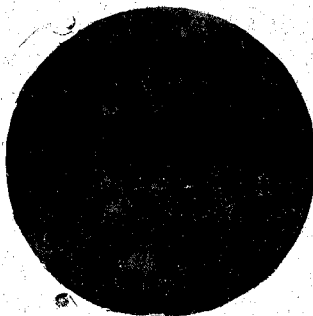
лые точки на поверхности капли—только блики от преломленного и отраженного света, освещающего каплю). От капельки по проволочке вверх тянулся волосок стекла, приставший к проволочке.—На снимке видно, как на нем тоже вспыхнул разряд.

Второй снимок (рис. 4) сделан с части алюминиевого электрода при критическом напряжении. Так как слой окислов очень тонок, то он весьма быстро разъедается разрядами, которые кольцами распространяются в стороны от случайных „пробоинок“. Изображения, поэтому, получаются смывые и тусклые.

Яснее, значительно, виден разряд вокруг искусствен-



Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.

ной „пробоинки“ на снимке третьем (рис. 5). Черное пятнышко посредине—обнаженный участок металла.

На примыкающем к нему слое „окислов“ (стекло!) вспыхнул разряд, кольцом окружающий пробоинку.

Приведенный материал дает возможность сделать некоторые выводы о природе интересующего нас разряда. Прежде всего, очевидно, что при критическом напряжении разрядный ток (во всяком случае, главная его часть, как увидим ниже) переходит с одного пути на другой.

Именно, при напряжениях низших, он протекает по пути „жидкость → пленка газа → металл“ (путь А), при напряжениях же высших—по пути „жидкость → окислы → металл“

(путь В). Падение напряжения на том и на другом пути настолько велико, что его, в дальнейшем, мы будем считать равным напряжению между электродами, пренебрегая падением напряжения в жидкости, на пути от металла катода до пленки близ анода.

С таким большим падением напряжения связано выделение значительного количества тепла у поверхности анода, и вполне естественно предположить, что изменение пути разряда вызывается как раз накаливанием слоя окислов, которое достигает „критической“ величины при „критическом напряжении“.

Далее, бросается в глаза, что 1) характерный разряд вспыхивает внезапно, скачком, никаких промежуточных стадий не наблюдается; 2) что от величины температуры плавления стекла (см. пункт III а) критическое напряжение не зависит; 3) что участок стекла, прилегающий к проволочке (или участок слоя окислов, окружающий пробойнку) оказывается сразу накаленным до-бела.

Все это как нельзя более напоминает явление вольтовой дуги. Настойчиво подчеркивает сходство и вид микрофотографий 1-й и 3-й (рис. 3 и 5). Но, как известно, необходимым условием возникновения вольтовой дуги является накаленное состояние поверхности катода. Исходя отсюда, мы можем заключить, что критическое напряжение и отвечает как раз такому количеству выделяющейся у анода тепловой энергии, при котором ближайший участок слоя может накаливаться до-бела.

Однако остается решить еще два самых существенных вопроса: как, с одной стороны, происходит движение ионов — в слое или на поверхности стекла? и чем объясняется такая простая степенная связь между концентрацией электролита и критическим напряжением?

В сообщении 19 мая 1918 года на коллоквиуме Московского Научного Института, я пытался найти объяснение этой зависимости, но мог тогда дать такое объяснение лишь для одного частного случая разряда (когда $\beta = 0,5$).

7-го ноября 1918 года проф. Н. А. Шилов сообщил на собрании Физического Общества имени П. Н. Лебедева

о своей работе по исследованию адсорбции углем различных солей из водных растворов.

Как известно, зависимость количества адсорбированного вещества, отнесенного к единице объема адсорбента, от концентрации электролита, часто весьма хорошо укладывается в эмпирическую формулу:

$$m_{ад.} = k \cdot m_{эл.}^b, \text{ где } b \leq 1. \quad (3)$$

Из опытов проф. Шилова выяснилось, что взаимное расположение этих характеристик подчиняется некоторому вполне определенному правилу, а именно: „если уголь перед опытами был обработан щелочью (после чего был тщательно промыт дистиллированной водой), то наибольшие значения показателя степени b соответствуют электролитам с наиболее сильно выраженным кислотным характером, наименьшие же значения b отвечают растворам щелочным“.

Если мы вспомним характеристику разряда (2), которую можно представить в виде:

$$\frac{I}{E_{кр.}} = \frac{I}{a} m^3 \quad (2')$$

и вспомним также закономерность во взаимном расположении характеристик разряда (пункт II d), то заметим, что между явлением описанного выше характерного разряда и явлением адсорбции существует, очевидно, какая-то связь.

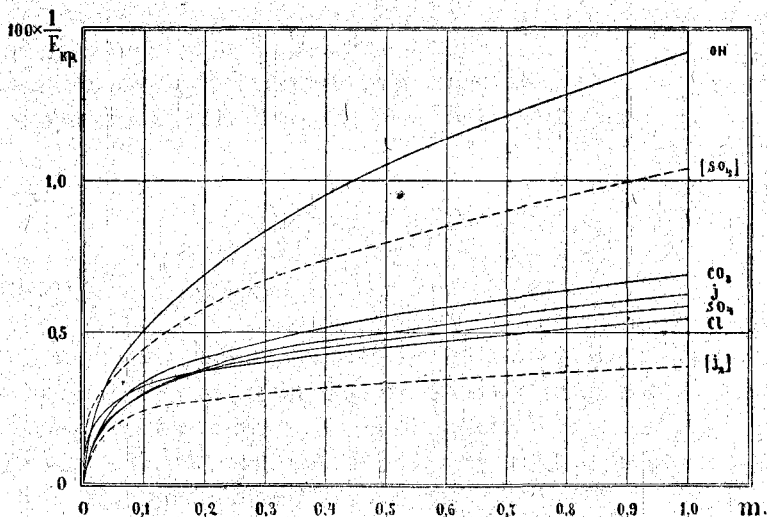
В самом деле, расположение характеристик разряда является как раз обратным расположению адсорбционных характеристик для угля со „щелочным полем“ (чего и следует ожидать, если принять во внимание кислотный характер кремнезема, заключающегося внутри стекла), порядок же, в котором они следуют одна за другой, строго сохраняется!

Если построить графически формулу (2'), то получается система кривых (рис. 6), вполне аналогичная системе кривых проф. Н. А. Шилова.

Но этого мало. Как выяснилось из опытов проф. Шилова, замечательные отступления от указанного порядка наблюдаются при адсорбции раствора иодистого кадмия ($Cd J_2$) и так называемой „соли Мора“.

В первом случае получается необыкновенно сильная адсорбция, резко отличающаяся от адсорбции других иодистых соединений, во втором случае—адсорбция ничтожна по сравнению с адсорбцией других серноокислых солей.

Измерив критические напряжения для растворов иодистого кадмия и соли Мора, я получил характеристики, нанесенные на диаграмму (рис. 6) пунктирными линиями, и нетрудно видеть из нее, что здесь наблюдаются вполне аналогичные отступления и, разумеется, опять в обратном порядке: иодистый кадмий дает необыкновенно пологую характеристику разряда, а соль Мора—очень крутую!



Фиг. 6.

Принимая во внимание все сказанное и сравнивая между собою формулы (3) и (2'), естественно предположить, что величина, обратная критическому напряжению $\left(\frac{1}{E_{кр.}}\right)$, прямо пропорциональна количеству адсорбированных ионов ($m_{ад.}$) или, другими словами:

$$E_{кр.} \cdot m_{ад.} = Const : \quad (4)$$

Нетрудно убедиться, что последняя формула (4) дает как раз ключ к разрешению. обоих вопросов, намеченных на странице 262.

В самом деле, из опытов Simon'a с вольтовыми дугами малой длины ¹⁾, при слабой силе тока, следует, что характеристика таких дуговых разрядов имеет вид:

$$E \cdot i + A \cdot i = \text{Const.}, \quad (5)$$

где A —весьма малый числовой коэффициент.

В нашем случае длина вольтовых дуг еще несравненно менее, чем при опытах Simon'a, и, вероятно, поэтому величиной A можно пренебречь по сравнению с E , которое у нас достигает иногда величины 900 volt.

Тогда характеристика дугового разряда принимает простой вид:

$$E_{\text{кр}} \cdot i = W_{\text{кр}} = \text{Const.} \quad (5')$$

[Когда количество энергии, выделяющейся у поверхности, достигает критической величины $W_{\text{кр}}$, тогда вспыхивает характерный разряд]. Сравнивая это равенство (5') с равенством (4), приходим к заключению, что сила тока разряда прямо пропорциональна количеству ионов адсорбированных единицей поверхности прилежащего слоя стекла (или окислов).

Хотя непосредственное измерение i весьма затруднительно и ненадежно, но после целого ряда опытов с системой параллельно соединенных трубочек все же удалось непосредственно убедиться в справедливости сказанного.

Теперь делается понятным и сам механизм разряда. В самом деле, представим себе проволочку, под поверхностью электролита прикасающуюся к кусочку стекла (или друг.) Пусть проволочка соединена с положительным полюсом источника электричества, отрицательный же полюс пусть где-нибудь в другом месте погружен в электролит. После замыкания тока, проволочка одевается слоем газов, через который и происходит разряд до критического напряжения. Но параллельно с этим путем существует, оказывается, другой путь, по которому также происходит непрерывный перенос зарядов между жидкостью и проволочкой: путь этот лежит у самой поверхности стекла, где

¹⁾ Simon. Phys. Zeit. 8, p. 471. 1907.

передвигаются адсорбированные стеклом ионы электролита. Чем больше ионов адсорбировано стеклом, чем больше их концентрация в поверхностном слое адсорбента, тем, очевидно, сильнее ток, протекающий по этому второму пути, при прочих равных условиях.

При повышении напряжения E , произведение из E на силу поверхностного тока достигает, наконец, такой величины, что выделяемая током энергия в состоянии поддерживать прилежащий участок поверхности стекла (или окислов) в раскаленном до-бела состоянии.

В этот момент разряд и принимает форму вольтовой дуги между проволочкой и ближайшим участком стекла, к которому стекаются, по поверхности, заряды адсорбированных ионов. Так просто объясняется, следовательно, оригинальная зависимость критического напряжения от концентрации раствора, если допустить существование переноса зарядов в двух лежащих друг над другом слоях: с одной стороны, представить себе движение ионов раствора, на пути которых возникает препятствие в виде слоя газов, окружающих электрод, а с другой стороны, учесть движение ионов, адсорбированных стеклом (или друг.) в том адсорбционном пространстве, которое лежит в пограничном слое между адсорбентом и электролитом и в котором проходит часть силовых линий, обусловленных колоссальным градиентом потенциала у поверхности электрода (см. фиг. 1 с).

Так как исследований движения адсорбированных ионов в электрическом поле мне в литературе найти не удалось, то казалось интересным проследить такое движение каким-либо путем, отличающимся от только что описанного и, по возможности, непосредственным. Прибор, с которым удалось получить удовлетворительные качественные результаты, представлен на рис. 7а в перспективе. На рис. 7б дана схема соединений. В ванночку, наполненную раствором, погружались две пары продолговатых железных электродов с сечением в виде прямоугольного треугольника ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$).

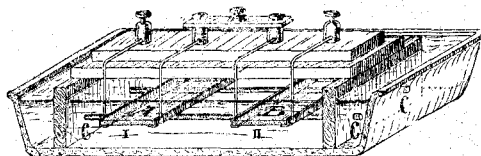
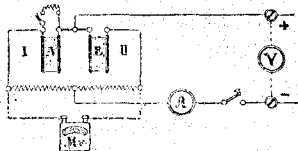
На обе пары электродов накладывалось по стеклянной пластинке А и В ($4,5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$), держащих-

ся в промежутке между ними (рис. 7). Электроды соединялись по схеме, аналогичной мостику Witston'a. Замыкая ток, можно было видеть, что стрелка милливольтметра MV совершает беспорядочные колебания около нуля, с очень маленькой амплитудой: сопротивление участков цепи I и II в точности равны, и равновесие нарушается лишь случайными изменениями в поляризации той и другой пары электродов. Совершенно иначе вела себя система в том случае, когда одна из пластинок была смазана тонким слоем вазелина: благодаря этому симметрия в системе была нарушена. В самом деле, в той ветке цепи, где на электроды наложена пластинка, смазанная вазелином, ток между электродами течет лишь по одному пути¹⁾ — через электролит, и сила этого тока ограничена поляризацией.

Что касается той ветки цепи, где имеется чистая стеклянная пластинка, то здесь наряду с этим ток течет одновременно и по другому, побочному, пути — „электрод → адсорбционный слой → электролит → электрод“. Следовательно, суммарный ток, протекающий в ответвлении II (чистая пластинка) больше, чем ток в ответвлении I (пластинка с вазелином).

Действительно, стрелка милливольтметра заметно отклоняется, и для того, чтобы вернуть ее на нуль параллельно ответвлению I приходится включить проводник с сопротивлением порядка 500 Ω — 1000 Ω. Хотя сколько-нибудь точных и надежных измерений по такой схеме получить не удалось, ввиду колебаний, вносимых изменениями поляри-

Фиг. 7b.



Фиг. 7a.

1) Пластинка, смазанная вазелином, водой „не смачивается“, а следовательно, стекло не может адсорбировать ионов.

зации электродов, но удалось, во всяком случае, заметить, что „проводимость“ в поверхностном слое, примыкающем к электроду, изменяется в зависимости от концентрации, примерно так, как было предположено на стр. 265.

Можно ли найти способ точно учитывать движение адсорбированных ионов на поверхности изолятора по направлению силовых линий? Можно ли аналогичные измерения произвести в случае непосредственного разряда в газе? Этих вопросов я здесь решить не берусь, но, в частности, по поводу последнего из них, мне хотелось отметить еще следующее.

Как известно, кистевые (Gleitbüscheln) и искровые (Gleitfunken) разряды, скользящие по поверхности изоляторов и так называемых „полупроводников“, существенно отличаются от таковых же разрядов в свободном пространстве.

Никакой определенной теории скользящих разрядов, насколько мне известно, пока нет, опытные же данные, полученные, главным образом, М. Toepler'ом ¹⁾, наводят на мысль, что и здесь, вероятно, большую роль играет адсорбция ионов поверхностью изолятора или „полупроводника“ ²⁾.

Заключение.

1) Известное свойство слоя окислов, покрывающего при электролизе алюминиевый электрод—свойство „пропускать“ весьма сильный ток после перехода напряжения через некоторую „критическую“ величину—обусловлено частным случаем возникновения особого вида дугового разряда, вспыхивающего между металлическим электродом-анодом и прикасающимся к нему под водою слоем металлических окислов, стекла, мрамора и многих других изоляторов.

2) Явление можно наиболее удобно воспроизвести, при-

¹⁾ Max Toepler, A. d. Physik. 21, p. 193, 1906, 23, p. 867, 1907; Phys. Zeit 8, p. 743, 1907; Ann. d. Phys. 25, p. 745, 1908; 53, p. 217, 1917.

²⁾ Характерно, между прочим, сходство кривых, представляющих зависимость длины искры, скользящей по поверхности очень слабого водного раствора, от концентрации Phys. Zeit. (fig. 7) 8, p. 745, 1907—с вышеупомянутыми адсорбционными характеристиками.

касясь (под поверхностью электролита) тонкой платиновой проволочкой (анод) к поверхности стекла. При напряжениях ниже критического, разряд между жидкостью, в которую где-либо помещен электрод-катод, и проволочкой происходит в слое газов, окружающих последнюю, и имеет вид желтоватых пучков. Параллельно с этим происходит движение зарядов в слое ионов, адсорбированных стеклом, на участке, окружающем проволочку. Когда произведение из напряжения на силу поверхностного тока достигает некоторой критической величины,—разряд принимает внезапно форму вольтовой дуги между проволочкой и поверхностью стекла, ближайший участок которой поддерживается в раскаленном до бела состоянии.

Сила поверхностного тока зависит от количества адсорбированных ионов, зависящего, в свою очередь, от концентрации электролита. Окончательная зависимость между критическим напряжением и концентрацией электролита выражается эмпирической формулой:

$$E_{кр.} = \frac{\alpha}{m^{\beta}},$$

где α и β —постоянные числовые коэффициенты, зависящие лишь от состава аниона.

3) Движение адсорбированных ионов может быть замечено и с помощью другого способа, дающего аналогичные результаты.

4) Движение адсорбированных ионов, находящихся в электростатическом поле, повидимому, играет существенную роль при так называемых скользящих разрядах на поверхности изоляторов.

5) Количественные результаты опытов (2) позволяют, повидимому, связать образование электрических двойных слоев (Doppelschicht) с адсорбцией ионов, как на это указывал Н. Freundlich.

Электрическая лаборатория Высшего
Технического Училища.
Москва.

май и ноябрь 1918 года.

Об избирательном поглощении электрических волн в диэлектриках.

В. И. Романов.

Доложено на заседании Физического Общества имени П. Н. Лебедева
2 марта 1918 года.

§ 1. Введение.

Одним из средств для изучения молекулярных свойств материи, а также строения самих молекул и атомов, является исследование их спектров излучения или поглощения. Для плодотворности такого исследования необходимо изучение по возможности всех частей электромагнитного спектра, различные области которого позволяют делать заключения о тех или иных сторонах жизни атомов и молекул.

Наиболее полно исследована оптическая часть спектра; имеются достаточные данные и в соседних ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра. Недавно началось изучение спектров в области рентгеновых лучей, которое продолжает развиваться весьма успешно. В настоящее время мы имеем в этой области много нового и замечательного.

Всего слабее развито исследование электрической части спектра как в области Гертцевских волн, так и в соседних более длинных волнах.

Между тем и эта область может служить для выяснения молекулярных свойств вещества. Если спектрограммы в области рентгеновых лучей характеризуют атомные свойства вещества и дают возможность судить о расположении атомов в молекуле кристаллического вещества, если спектральные полосы в инфракрасной части спектра характе-

ризуют расположение отдельных групп в молекуле, то есть все основания предполагать, что и спектральные исследования в области Гертцевских волн будут способствовать расширению этих сведений, в особенности в области образования сложных молекулярных групп и сольватов.

Открытая Друде ¹⁾ аномальная дисперсия и абсорбция электрических волн в диэлектриках показывает, согласно исследованиям Колли ²⁾, что и для этих длинных волн мы можем найти в частицах жидких и твердых тел соответствующие резонаторы. Исследования, произведенные Колли ³⁾, Оболенским ⁴⁾ и Ивановым ⁵⁾ в электрическом спектре жидкостей, обнаружили ряд тесно сдвинутых дисперсионных полос во всех исследованных жидкостях. Существование аномальной дисперсии в воде найдено также Рукопом ⁶⁾, а Вильдермут ⁷⁾ мог констатировать аномальную абсорбцию воды для коротких Гертцевских волн. О существовании аномальной абсорбции для более длинных волн, измеряемых десятками метров, можно заключить по некоторым данным работы Гармса ⁸⁾. Наконец, автором ⁹⁾ было сделано исследование аномальной абсорбции алкоголями электрических волн от 50 см. до 1 м. длины. Всеми этими работами, несомненно, устанавливается существование избирательного поглощения электрических волн материей, но все эти исследования носят отрывочный, несистематический характер. В виду этого мы очень мало знаем об электрическом спектре материи, для наблюдения которого мы, кроме того, не имеем достаточно простых и удобных методов.

В настоящей работе описывается новый метод изучения

¹⁾ Drude. P. Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 23, p. 1, 1896. Wied. Ann. 58, p. 1, 1896.

²⁾ А. Колли. Ж. Р. Ф. О. 39, p. 210, 1907; 40, p. 121, 228, 1908. A. Colley. Phys. Zs. 10, p. 471, 657, 1909; 11, 324, 1910.

³⁾ А. Колли. I. с.

⁴⁾ Оболенский. Ж. Р. Ф. О. 41, p. 265, 1909.

⁵⁾ Иванов К. Варшав. Унив. Известия 1915.

⁶⁾ Н. Rukop. Ann. d. Phys. 42, p. 489, 1913.

⁷⁾ Wildermuth. Ann. d. Phys. 8, p. 212, 1902.

⁸⁾ Harms. Ann. d. Phys. 5, p. 565, 1901.

⁹⁾ В. Романов. Ж. Р. Ф. О. 44, p. 377, 1912.

избирательного поглощения электрических волн, особенно удобный для наблюдения аномальной абсорбции сильно поглощающих веществ, и приводятся результаты, полученные по этому методу для избирательного поглощения алкоголей предельного ряда.

§ 2. Метод исследования.

Большинство исследователей, определявших абсорбцию электрических волн, пользовалось методом, который впервые был применен Коном и Зееманом ¹⁾ для измерения показателя преломления электрических волн. Этот метод состоит в следующем. Электрические волны получаются в проволоках, которые проходят через ванну, наполненную жидким диэлектриком, поглощающим электрические волны. Энергия волн, прошедших через диэлектрик, измеряется на двух расстояниях от начала ванны и таким образом определяется уменьшение энергии волн с расстоянием, что дает возможность определить коэффициент абсорбции диэлектрика.

Таким методом с помощью болометра А. Эйхенвальд ²⁾ определил поглощение волн электролитами, Вильдермут и Байер—абсорбцию в воде и спиртах. Иным методом работал Гармс, но его метод мало применим для коротких волн.

Однако вышеуказанный обычный метод страдает следующими недостатками. Во-первых, он применим только к таким диэлектрикам, которые можно иметь в больших количествах. Поэтому все измерения по этому методу производились обычно или с водою или с простейшими спиртами. При этом количества, необходимые для наполнения ванны, измеряются литрами, так как при меньшем размере ванны влияние ее стенок вредно отразилось бы на волнах, распространяющихся по проволокам внутри ванны. Во-вторых, при распространении волн через большую толщу диэлектрика, при этом волн с большим сравнительно затуханием, которые не могут быть рассматриваемы как монохроматические, возможно нежелательное отфильтровыва-

¹⁾ E. Cohn und. P. Zeeman. Wied. Ann. 57, p. 15, 1896.

²⁾ A. Eichenwald. Wied. Ann. 62, p. 571, 1897.

ние более сильно поглощаемых волн первыми порциями жидкости.

Таким образом из всего спектрального участка волн, распространяющегося по проволокам, на значительное расстояние от начала ванны (там, где обычно происходит измерение энергии волн) будет проникать лишь та часть волн, которая испытывает меньшее поглощение.

Такого рода явление имело, например, место у Рубенса ¹⁾ при исследовании поглощения инфракрасных волн кварцем. Это обстоятельство могло бы до некоторой степени изменить величину избирательного поглощения электрических волн, именно сгладить глубину узких полос абсорбции, если бы таковые имели место.

Вследствие всего вышесказанного желательно было разработать метод, который для наблюдения поглощения требовал бы лишь незначительных количеств диэлектриков (некоторых веществ лишь с трудом можно получить по нескольку грамм) и применение которого не вызывало бы увеличения затухания волн, поглощение которых измеряется.

Этого удалось достигнуть следующим образом.

Электрические волны получались с помощью спектрометра, построенного автором ²⁾, и имели весьма незначительное затухание от 0,01 до 0,005.

Расположение приборов указано на рис. 1.

М—ванна с керосином, в которой помещается вибратор W системы Колли. Вибратор питается током высокого напряжения от трансформатора Тесла T_1 , укрепленного на шпите N. Трансформатор заряжается индукторием J (40 см. искрового промежутка), проволоки которого присоединены к борнам искрового промежутка f трансформатора Тесла.

Индукторий питается непосредственно от сети переменного тока 120 вольт напряжения без прерывателя. Сила тока через индукторий регулировалась в пределах 10—12 ампер. d—проволоки, по которым от вибратора Колли распространяются волны; В—мост, отделяющий задающую систему

¹⁾ H. Rubens und Wood. Verhand. D. Phys. Ges. 11, p. 88, 1911.

²⁾ В. Романов. Ж. Р. Ф. О. 50, p. 57, 1918.

от резонатора BC; C—мост, отделяющий резонатор от остальной части проволок. Чтобы предохранить проволоки d от непосредственного влияния трансформатора Тесла, вибратор Колли, трансформатор Тесла и индукторий находились внутри металлических ящиков, представлявших вместе одну защитную камеру. Все отдельные части этой камеры должны быть спаяны друг с другом.

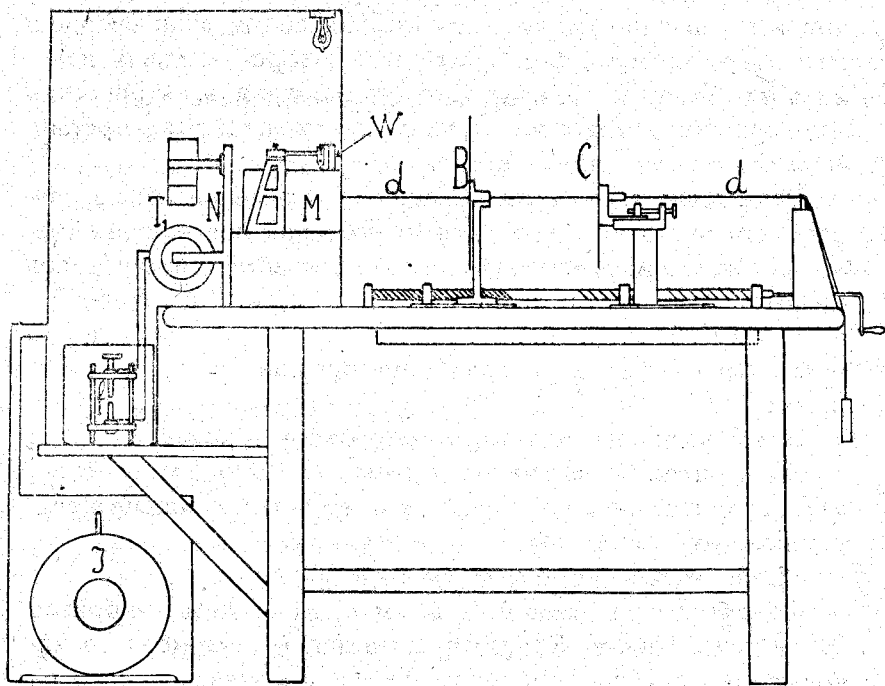


Рис. 1.

В таком случае по проволокам d распространяются чистые, сильные волны, период которых зависит от периода задающей системы. Если мы поместим между проволоками d небольшое количество (несколько капель) диэлектрика, поглощающего электрические волны, то о величине коэффициента абсорбции можем судить по силе его нагревания.

Правда, этот метод сам по себе не даст возможности определять абсолютные величины коэффициентов абсорб-

ции, но для исследования избирательного поглощения волн главной задачей является проследить изменение этого коэффициента с длиной волны, что вполне достигается с помощью этого метода.

По идее этот метод аналогичен методу Гармса ¹⁾, но в условиях настоящего исследования получает иное практическое осуществление, пригодное для тех коротких волн, с которыми производились измерения в настоящей работе.

Если для какого-либо диэлектрика для определенной длины волны измерен коэффициент абсорбции иным способом, то можно, сравнив результаты, и по этому методу судить об абсолютной величине коэффициентов абсорбции других диэлектриков.

Как показали предварительные опыты, приходится при большом поглощении вносить между проволоками одну или несколько капель исследуемого вещества. Нагревание его может быть определено с помощью введенного внутрь капли термоэлемента. Конечно, вещество капли не должно оказывать какого-либо химического действия на проволоки термоэлемента. Для этого термоэлектрическая пара состояла из платиновой проволоки, спаянной с проволокой из сплава платины и родия. Нагревание термоэлемента определяется чувствительным гальванометром Дюбуа-Рубенса. Таким образом по нагреванию термоэлемента, введенного в каплю диэлектрика, и определялось поглощение электрических волн определенной длины данным диэлектриком. Этот метод в данном исследовании был применен к интервалу волн от 57 до 88 см. длиной. Изменяя постепенно длину волны в указанном интервале, можно построить кривую зависимости нагревания диэлектрика от длины поглощаемой волны. Так как это нагревание может зависеть от затухания поглощаемой волны, то необходимо определять и логарифмический декремент затухания волны.

Наконец, чтобы сравнивать между собою поглощение волн различной длины, необходимо измерять нагревание капли при одной и той же энергии, падающей на каплю волны. Так как энергия волн, возбуждаемых вибратором,

¹⁾ Harms, I. c.

может изменяться, то необходимо попутно определять энергию поглощаемой волны, чтобы иметь возможность отнести нагревание диэлектрика к определенной величине энергии. Для этой цели параллельно мосту резонатора С, отделяющему его от остальной части проволок, был включен термоэлемент Т, показания которого пропорциональны энергии волн, возбуждаемых в резонаторе. Этот термоэлемент давал также возможность снять кривую резонанса между резонатором ВС и задающей системой и определить логарифмический декремент затухания волны. Так как задающая система и резонатор построены совершенно одинаково, то логарифмический декремент резонатора можно считать равным половине логарифмического декремента, измеряемого из резонансной кривой.

Чтобы сделать метод более удобным, нагревание диэлектрика и определение резонансной кривой производились одновременно. Действительно, для определения логарифмического декремента достаточно снять лишь верхнюю часть резонансной кривой там, где энергия волн уже достаточно велика, чтобы можно было измерять их поглощение, а в таком случае обе серии измерений могут быть произведены одновременно.

Для этой цели гальванометр Дюбуа-Рубенса можно было с помощью переключателя соединять или с термоэлементом, находящимся внутри капли, или с термоэлементом, включенным параллельно мосту. Замыкая гальванометр поочередно то на один, то на другой термоэлемент, можно одновременно снимать резонансные кривые с помощью обоих термоэлементов.

Именно в каждом положении моста поочередными замыканиями производятся измерения как нагревания диэлектрика, так и энергии возбуждаемых в резонаторе волн. Отношение показаний первого термоэлемента (нагревание диэлектрика) к показаниям второго (энергия волны) принимается за меру поглощения волны в исследуемом диэлектрике. Так как кривая резонанса определяется практически 8—10-ью точками, то этот метод дает одновременно 8—10 значений для указанного отношения, среднее из которых и принимается в окончательный расчет.

Конечно, следует иметь в виду, что по этому методу определяя нагревание диэлектрика попутно с измерением резонансной кривой, мы лишь в вершине резонансной кривой определяем нагревание диэлектрика для периода равного периоду задающей системы. В остальных точках резонансной кривой это определение производится для соседних периодов, несколько меньших и несколько больших, чем период задающей системы.

Однако, чтобы снять резонансную кривую для волн с декрементом в 0,01 и меньше, не приходится изменять период резонатора более, чем на $\frac{1}{2}$ процента, а в этих пределах лишь в редких случаях можно ожидать заметного изменения абсорбции.

Если же такое изменение возможно и в этих пределах, то следует ограничиться измерениями абсорбции лишь в самой вершине резонансной кривой.

§ 3. Приборы.

Индукторий. Для получения интенсивных волн с помощью индуктория, работающего без помощи прерывателя, непосредственно от переменного тока городской сети (120 в. напряжения), что представляет большие удобства¹⁾, необходимо применение больших индукториев в 40 см. искрового промежутка и более.

Трансформатор Тесла. Трансформатор Тесла был сконструирован по данным Друде и имел длину волны, равную 60 метрам. Искровой промежуток трансформатора имел цинковые электроды 10 мм. в диаметре и помещался в ванне с керосином. Расстояние между электродами можно было регулировать с помощью микрометрического винта.

Вибратор. Электрические волны получались с помощью вибратора Колли, приспособленного к получению интенсивных волн, обладающих большим постоянством энергии. Устройство вибратора было подробно описано ранее¹⁾.

Мосты. Задающая система отделяется от вибратора

¹⁾ В. Романов. Ж. Р. Ф. О., 50, 1. с., р. 66 и р. 88.

с одной стороны и от резонатора—с другой мостами Q и B, а резонатор от продолжения проволок—мостом С. Все три моста представляют собою три медных диска приблизительно 40 см. диаметром. В том месте, где через них проходят проволоки, прорезаны окна, которые могут задвигаться пластинками. Таким образом, регулируя величину окна, можно изменять связь между задающей системой и резонатором. Мосты такого устройства дают возможность получать волны с декрементом порядка 0,01 и менее, что для исследования абсорбции волн является весьма существенным. Мосты В и С были укреплены на платформах B_1 и B_2 и могли передвигаться вдоль проволок с помощью винта V, снабженного двумя нарезками: миллиметровой для платформы B_1 и двухмиллиметровой для платформы B_2 .

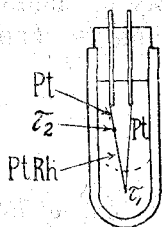


Рис. 2.

Благодаря этому при вращении винта оба моста В и С передвигаются так, что резонатор ВС все время остается в резонансе с задающей системой. Если бы резонанс между ними расстроился, то можно с помощью микрометрического винта D передвинуть мост С и настроить резонатор в унисон с задающей системой. Эти передвижения с помощью винта D можно было производить с точностью до сотых долей миллиметра.

Термоэлементы. Определение энергии волн и нагревания диэлектрика производилось с помощью двух термоэлементов ϑ_1 и ϑ_2 . Термоэлемент ϑ_1 , определяющий энергию волн, располагался параллельно мосту С и был сделан из проволок Pt и Cst 0,02 мм. в диаметре.

Термоэлемент ϑ_2 имеет более сложное устройство, так как в его задачу входит только регистрация нагревания капли и он не должен регистрировать самих волн, возбуждаемых в резонаторе. Для этой цели термоэлемент ϑ_2 (рис. 2) имел два спая τ_1 и τ_2 из платиновой и платинородиевой проволок 0,02 мм. в диаметре, поставленных навстречу друг другу. Поэтому при всяком индуктивном токе в цепи термоэлемента ϑ_2 нагревались оба спая одновременно, и отклонения в соединенном с ними гальванометре не получалось. При измерении абсорбции спай τ_1

погружается в каплю исследуемой жидкости, нагревание которой и вызывает соответствующий ток, регистрируемый гальванометром.

Капля исследуемого диэлектрика помещается в трубочку из плавленного кварца, так как последний в области электрических волн не имеет абсорбции и его диэлектрическая постоянная равняется квадрату его показателя преломления для длинных инфракрасных волн, открытых Рубенсом.

§ 4. Предварительные исследования.

Положение термоэлемента. Предварительные исследования имели свою цель, выяснить, какое влияние может

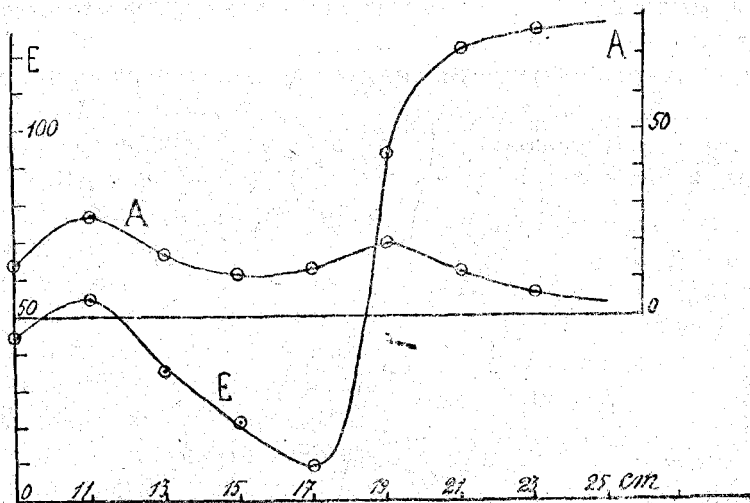


Рис. 3.

оказать положение термоэлемента с каплей между проволоками на электрические волны, возбуждаемые в резонаторе, и какое влияние имеет размер капли на ее нагревание.

Первоначально предполагалось помещать диэлектрик с термоэлементом в резонаторе, в пучности электрической силы. Чтобы выяснить, какое влияние на электрические волны имеет в этом положении сам термоэлемент, было

исследовано его влияние в различных положениях между проволоками.

Термоэлемент с небольшой каплей передвигался от одного конца резонатора к другому, и в различных положениях определялись энергия в резонаторе E , с одной стороны, и абсорбция в капле A —с другой. Полученные результаты представлены на рис. 3, где по оси абсцисс отложены положения термоэлемента с каплей от одного конца резонатора, а по оси ординат—энергия резонатора (кривая E) или абсорбция в капле (кривая A). Точка M на кривой E соответствует положению термоэлемента в середине резонатора, т.е. в пучности электрической силы. Энергии в резонаторе в этом случае оказывается минимум. Это свидетельствует о сильном отражении электрических волн от термоэлемента. По мере приближения к краю резонатора возмущающее влияние термоэлемента делается все меньше, и кривая энергии быстро поднимается. Отсюда видно, что для того, чтобы избежать возмущающего влияния термоэлемента, его следует помещать не в пучности электрической силы, а вблизи моста, на таком расстоянии от него, на

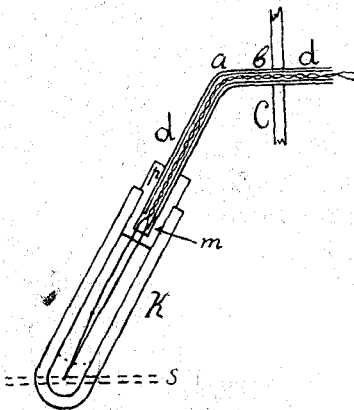


Рис. 4.

котором поглощение волн диэлектриком еще достаточно велико и может быть зарегистрировано с помощью чувствительного панцырного гальванометра Дюбуа-Рубенса.

Чтобы совсем избежать вредных отражений от термоэлемента, ему была придана следующая конструкция. Обе проволоки от термоэлемента были заключены в медную трубочку d 2 мм. диаметром, которая была пропущена через эбонитовую пробку p и согнута над нею, как показано на рис. 4. Другой конец трубочки d был пропущен через мост C , так что термоэлемент с мостом представляли одно целое и термоэлемент составлял часть моста.

согнута над нею, как показано на рис. 4. Другой конец трубочки d был пропущен через мост C , так что термоэлемент с мостом представляли одно целое и термоэлемент составлял часть моста.

При таком устройстве, если расстояние ab не велико (один, два см.), никаких новых отражений, кроме тех, которые должны происходить на мосте C , не вводится. Пробка служит для надевания на нее кварцевого пузырька k , в который помещается исследуемый диэлектрик.

Масса капли. Нагревание диэлектрика зависит от величины капли, введенной в пузырек. Слишком малая капля быстрее остывает, и количество выделяющегося в ней тепла ничтожно по абсолютной величине.

Слишком большая капля не прогревается до той же температуры при том же запасе энергии в резонаторе. Кроме того, слишком большая капля чрезмерно повышает декремент затухания резонатора.

Чтобы определить величину той массы, экспериментирование с которой наиболее рационально, было измерено нагревание капли диэлектрика в зависимости от ее размеров. Результаты представлены на рис. 5. По оси абсцисс отложена масса капли в миллиграммах, а по оси ординат — ее нагревание (кривая A/E) и декремент затухания резонатора (кривая $\delta_1 + \delta_2$). Из кривой A видно, что нагревание достигает своего максимума при весе капли от 4 до 5 мгр. и в этих пределах остается постоянным. С каплями такого веса и производились измерения абсорбции, при чем изменение веса капель вследствие испарения не превосходило нескольких десятых долей миллиграмма и, следовательно, не могло оказать заметного влияния на результаты измерений.

При указанном весе капль декремент затухания возрастает по сравнению с пустой системой на незначительную величину.

Остаточное отклонение. Если мы будем определять возбуждение резонатора в зависимости от его периода, то мы

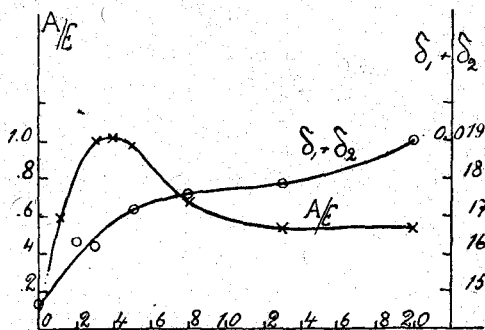


Рис. 5.

найдем в условиях данного прибора чистую резонансную кривую, при незначительном удалении от резонанса падающую до нуля. Между тем, если мы ту же резонансную кривую будем определять с помощью термоэлемента, погруженного в каплю, то найдем, что даже при значительном удалении от резонанса остается некоторое отклонение от 1 до 3 делений, вызываемое нагреванием капли даже в том случае, когда резонатор не находится в резонансе с задающей системой.

Это остаточное отклонение происходит, повидимому, от влияния волн задающей системы, действующих на каплю непосредственно через окно в разделяющем их мосте, хотя бы резонатор и не был настроен в унисон с задающей системой, так как и в этом случае связь эта остается и непосредственное воздействие возможно. Таким образом это отклонение не может быть уничтожено, а может быть лишь по возможности уменьшено, если мы доведем размеры окна в мосте до возможного минимума.

Однако уменьшение окна, т.-е. уменьшение связи между задающей системой и резонатором, в соответствующей мере уменьшает его возбуждение, и следовательно, нагревание капли. Чтобы и при этих условиях в резонатор поступало достаточное количество энергии, необходимо в такой же степени увеличить возбуждение задающей системы. Для этого необходимо увеличить ее связь с вибратором в пределах возможного, т.-е. не нарушая при этом ударного возбуждения.

Для осуществления вышеуказанных условий связь между задающей системой и вибратором была взята довольно сильная (общая часть моста 7 мм. длины), что дало возможность работать при двух окнах между задающей системой и резонатором по 1 мм. высоты. Этим способом остаточное отклонение было уменьшено до одного—двух делений, а часто оно составляло лишь доли одного деления, но и это отклонение принималось во внимание и вычиталось из определяемого результата. Вследствие большой сравнительно связи между вибратором и задающей системой докремент задающей системы и резонатора не мог быть сделан особенно малым и колебался в среднем около 0,015.

Так как, однако, мы не имеем до сих пор систематического определения абсорбции и одновременно логарифмического декремента поглощаемых волн, то и измерения абсорбции, сделанные при этих более значительных декрементах (по сравнению с теми, какие вообще возможны на спектрометре), представляют свой интерес тем более, что по абсолютной величине эти декременты менее всех применявшихся до сих пор. В таблицах I и II даны примерные определения абсорбции и энергии в пропиловом алкоголе для длин волн $\lambda/2 = 285$ мм. и $\lambda/2 = 330$ мм. На рисунках 6 и 7 результаты изображены графически.

Таблица I.

Пропиловый алкоголь, $C_3H_7.OH.$

$\lambda/2 = 285$ мм.; $m = 4$ мгр.; $t = 15.9^0$; $\alpha = 1.7.$

В	Е	А	А- α
3.1	5.0	8.0	6.3
.4	8.0	10.0	8.3
.7	11.5	13.9	12.2
4.0	17.7	19.2	17.5
.3	26.3	29.4	27.7
.6	38.1	38.3	36.6
.9	38.0	39.3	37.6
5.2	30.0	28.1	26.4
.5	17.9	19.0	17.3
.8	13.0	12.6	10.9
6.2	7.5	8.0	6.3
.7	5.0	6.1	4.4

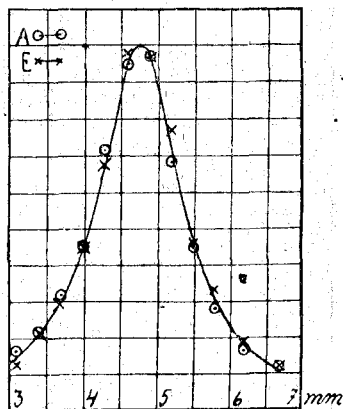


Рис. 6.

$$\frac{A}{E} = 1.00.$$

В первом столбце таблицы I под буквою В дано в мм. положение моста С, с помощью которого резонатор приводится в унисон с задающей системой.

Во втором столбце под буквою Е даны показания термоэлемента, измеряющего энергию, а в третьем столбце под буквою А—показания термоэлемента, измеряющего абсорбцию, α —остаточное отклонение. В четвертом столбце повторены данные третьего столбца за вычетом остаточного отклонения.

По тому же примеру составлена таблица II.

Таблица II.

Пропиловый алкоголь $C_3H_7.OH$

$\lambda_{1/2} = 330$ мм.; $m = 3.8$ мгр.; $t = 15^{\circ}.9$; $\alpha = 1.7$.

В	Е	А	А- α
0.5	5.0	6.0	4.3
1.0	8.5	8.0	6.3
.4	14.7	10.5	8.8
.7	19.7	*15.0	13.3
2.0	31.3	23.0	21.3
.3	44.0	32.7	31.0
.6	55.0	38.0	36.3
.9	49.5	34.0	32.3
3.2	41.0	27.5	25.8
.5	27.0	18.2	16.5
.9	18.0	12.9	11.2
4.5	8.3	6.8	5.1

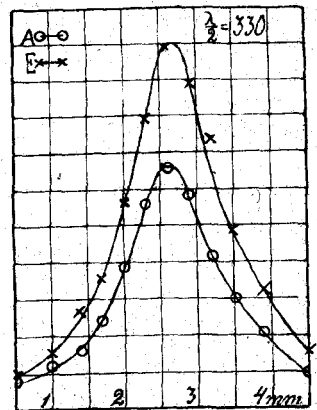


Рис. 7.

$$\frac{A}{E} = 0.66$$

§ 5. Измерения.

Абсорбция электрических волн была исследована в пяти спиртах предельного ряда: метиловом, этиловом, пропиловом, изобутиловом и амиловом, для интервала волн от 285 мм. до 440 мм.

Отношение абсорбции к энергии вычислялось из резо-

нансных кривых (непосредственно измерявшихся) следующим образом. Вычислялись сумма n ординат резонансной кривой абсорбции ΣA и сумма соответствующих n ординат резонансной кривой энергии ΣE . Отношение этих сумм служило мерою k абсорбции диэлектрика

$$k = \frac{\Sigma A}{\Sigma E}$$

Все алкоголи были выписаны от фирмы Кальбаум и из них этиловый и пропиловый подвергались еще перегонке с металлическим кальцием.

Результаты измерений представлены в таблицах III—VII и изображены графически на чертежах 8—12.

В таблице III представлены измерения для метилового

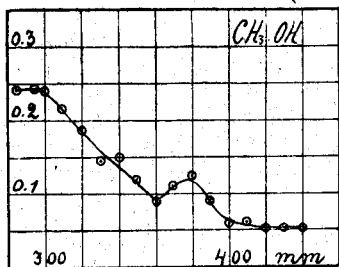


Рис. 8.

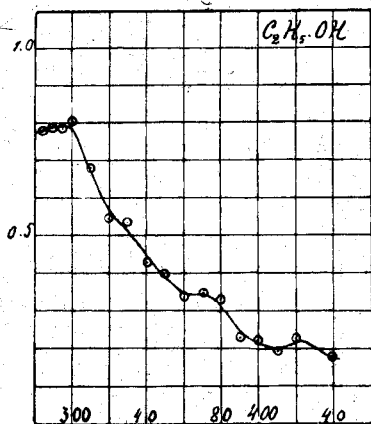


Рис. 9.

алкоголя. В первом столбце указана длина полуволны в мм., во втором—отношение $\frac{A}{E}$, характеризующее поглощение спирта k , в третьем—масса капли m в mgr., в четвертом—температура капли t^0 и в пятом—сумма декрементов затухания задающей системы и резонатора $\delta_1 + \delta_2$. Остальные таблицы составлены по тому же плану.

На рисунке 8 результаты измерений в метиловом алкоголе представлены графически. По оси абсцисс отложены длины волн, по оси ординат—отношения абсорбции к энер-

Таблица III.
Метиловый алкоголь $\text{CH}_3\text{.OH}$.

$\lambda/2$ mm.	A/E	m. 10^{-3} gr.	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0.240	4.40	17.8	0.0148
295	0.243	4.20	18.3	0.0159
300	0.238	4.00	18.8	0.0152
310	0.215	3.80	18.8	0.0155
320	0.186	3.60	18.6	0.0123
330	0.145	3.40	18.4	0.0136
340	0.149	4.57	18.5	0.0167
350	0.117	4.44	18.5	0.0162
360	0.089	4.31	18.4	0.0143
370	0.110	4.18	18.3	0.0144
380	0.123	4.05	"	0.0147
390	0.089	3.91	"	0.0138
400	0.058	3.78	"	0.0136
410	0.061	3.65	"	0.0133
420	0.051	3.52	"	0.0113
430	0.051	3.39	"	0.0126
440	0.055	3.33	"	0.0131

Таблица IV.
Эгилловый алкоголь $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$.

$\lambda/2$ mm.	A/E	m. 10^{-3} gr.	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0.777	4.1	15.8	0.0163
290	0.787	4.0	"	0.0160
295	0.783	3.9	"	0.0123
300	0.800	3.8	"	0.0148
310	0.674	3.9	15.7	0.0151
320	0.545	3.8	"	0.0144
330	0.533	4.2	15.4	0.0163
340	0.425	4.0	15.5	0.0145
350	0.395	3.9	15.6	0.0132
360	0.338	3.8	15.7	0.0150
370	0.344	3.6	15.8	0.019
380	0.329	3.5	15.7	0.0159
390	0.228	3.3	15.7	0.0127
400	0.216	4.6	17.2	0.0156
410	0.192	4.6	17.2	0.0110
420	0.222	"	"	0.0112
440	0.178	"	"	0.0125

гии $\frac{A}{E}$. В таблице IV-ой помещены данные для этилового алкоголя, и на рис. 9 представлены графически результаты измерений. Таблица V и рисунок 10 относятся к пропиловому алкоголю, таблица VI и рисунок 11—к изобутиловому и таблица VII и рисунок 12—к амиловому алкоголю.

Таблица V.

Пропиловый алкоголь $C_3H_7.OH$.

$\lambda/2$ mm.	A/E	m.10 ⁻³ gr.	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	1.010	4.0	15.9	0.0155
295	1.000	"	"	0.0150
300	0.845	3.9	"	0.0146
310	0.750	"	"	0.0137
320	0.633	3.8	"	0.0155
330	0.574	"	"	0.0138
340	0.533	4.0	16.1	0.0139
350	0.473	"	16.2	0.0131
360	0.434	"	16.3	0.0142

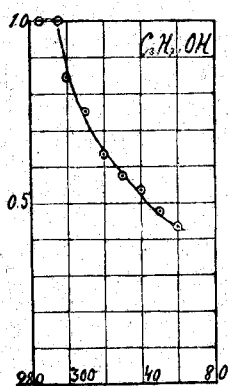


Рис. 10.

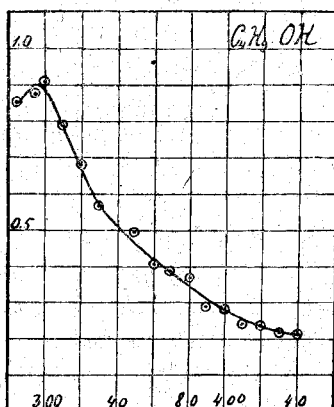


Рис. 11.

Таблица VI.
Изобутиловый алкоголь $C_4H_9.OH.$

$\lambda/2$ mm.	A/E	m. 10^{-3} gr.	t^0	$\delta_1 + \delta_2$
285	0.851	5.00	17.6	0.0170
295	0.872	4.96	17.8	0.0150
300	0.907	4.91	18.0	0.0144
310	0.788	4.87	18.2	0.0149
320	0.679	4.82	18.4	0.0158
330	0.565	4.78	"	0.0170
340	0.505	4.73	18.6	0.0143
350	0.492	4.69	18.8	0.0153
360	0.405	4.65	18.7	0.0134
370	0.386	4.61	18.6	0.041
380	0.366	4.57	"	0.0129
390	0.285	4.53	"	0.0144
400	0.278	4.49	"	0.0125
410	0.241	4.40	18.0	0.0121
420	0.236	4.20	18.1	0.0127
430	0.213	4.10	18.2	0.0123
440	0.212	4.00	18.2	0.0130

Таблица VII.
Амиловый алкоголь $C_5H_{11}.OH.$

$\lambda/2$ mm	A/E	m. 10^{-3} gr.	t^0	$\delta_1 + \delta_2$
285	0.678	4.40	18.0	0.0174
295	0.691	4.39	18.3	0.0141
300	0.664	4.38	18.6	0.0141
310	0.630	4.37	18.7	0.0169
320	0.488	4.35	18.8	0.0144
330	0.488	4.34	18.8	0.0159
340	0.487	4.32	18.9	0.0164
350	0.395	4.32	18.9	0.0147
360	0.372	4.30	18.8	0.0131
370	0.392	4.29	"	0.0153
380	0.321	4.28	"	0.0125
390	0.284	4.27	"	0.0092
400	0.214	4.25	"	0.0147
410	0.223	4.24	"	0.0156
420	0.211	4.23	"	0.0133
430	0.217	4.22	"	0.0130
440	0.182	4.20	"	0.0142

§ 6. Результаты.

Рассмотрение полученных кривых показывает, что для всех исследованных алкоголей мы находим сильную зависимость абсорбции от длины волны, при чем по видимому около полуволны в 285 μm . должна находиться область с максимальной абсорбцией. Чтобы перейти через нее и вступить в область меньшего поглощения, следует сделать измерения абсорбции в более коротких волнах. Эти измерения не могли быть произведены без постройки нового прибора, так как настоящий прибор не мог быть приспособлен для более коротких волн ¹⁾.

Однако и те результаты, которые получены, показывают, что мы имеем в этой области избирательное поглощение электрических волн алкоголями.

В исследованном интервале укладывается лишь часть одной абсорбционной полосы, если не считать незначительных максимумов и минимумов абсорбции, наблюдаемых в различных частях исследованных кривых. Резкость этих второстепенных максимумов

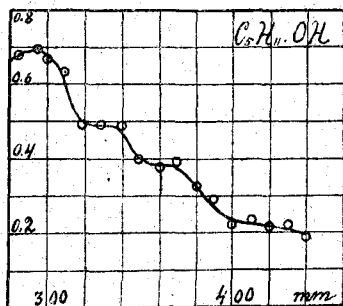


Рис. 11.

в различных случаях весьма непостоянна. При повторных наблюдениях они выступают иногда с большей, иногда с меньшей определенностью, иногда сглаживаются почти совсем. Однако, когда они наблюдаются, они выходят далеко за пределы возможных погрешностей, так что вышеуказанное непостоянство должно быть объяснено другими причинами. Оно может зависеть от диссоциации или ассоциации молекул спирта, величина которых может быть различна в зависимости от тех условий, в которых спирт находился до момента наблюдения. Если до наблюдения спирт подвергался воздействию электрических волн другого периода или находился под влиянием температурных воздействий или каких-либо других,

¹⁾ В настоящее время приступлено к постройке такого прибора.

то подобные причины могут влиять на состояние молекулярных групп, резонирующих на данную длину волны. Образование сольватов, ассоциация или диссоциация молекулярных групп или молекул будут таким образом зависеть от предшествующих состояний, которые пережил спирт до момента наблюдения, а потому и количество резонирующих групп того или иного состава может быть различно при, казалось бы, одинаковых условиях наблюдения, что и может влиять на величину и положение максимумов абсорбции.

Что касается общего характера кривых абсорбции, полученных по методу капли, то в этом они отличаются от кривых, полученных по методу ванны, ¹⁾ лишь своими деталями, на что по предыдущему могут быть достаточные основания. Это показывает, что метод капли, примененный в настоящей работе дает удовлетворительный результат.

Измерения, сделанные в спиртах, показывают, что для них в исследованном интервале мы не встречаем узких абсорбционных полос. Это может зависеть или оттого, что применявшиеся волны были недостаточно монохроматичны, или оттого, что затухание молекулярных резонаторов в спиртах недостаточно мало. В первом случае, если затухание волны слишком велико, то такая волна будет возбуждать резонатор и в том случае, если ее период значительно отличается от периода резонатора. Во втором случае точно также резонатор с большим затуханием будет возбуждаться не только от волны одинакового с ним периода, но и от волн значительно отличающихся от него в этом отношении.

Как видно из пятого столбца таблиц III—VII, затухание применявшихся волн постепенно уменьшается к более длинным волнам, при чем затухание более коротких волн превосходит приблизительно на 30% затухание более длинных. Изменение затухания, наблюдающееся для одной и той же волны в различных случаях от случайных причин не превосходит в среднем 10%, вследствие чего какого-либо влияния этого изменения на абсорбцию электрических

¹⁾ Романов, I. с.

волн мы не можем ожидать, и действительно полученный материал никаких указаний в этом направлении не дает.

Окончательно результаты могут быть кратко формулированы следующим образом:

1. Выработан метод для определения абсорбции электрических волн в небольших количествах жидкости.

2. Построен термоэлемент, удобный для регистрации нагревания жидкости, вследствие абсорбции электрических волн свободный от воздействия вредных индукционных токов.

3. Исследована абсорбция электрических слабо затухающих волн в предельном ряде алкоголей.

4. Обнаружено в интервале волн от $\lambda/2 = 285$ мм до $\lambda/2 = 440$ мм избирательное поглощение для всех исследованных алкоголей.

О применении стереометрии в рентгенографии.

А. А. Глаголева-Аркадьева.

Доложено в заседании Физического Общества имени П. Н. Лебедева
29 декабря 1918 года.

1. Вступление.

В связи с обстоятельствами военного времени одним из насущных требований хирургии является разрешение вопроса о применении стереометрии в рентгенографии. В самом деле, среди многочисленных методов определения глубины залегания инородного тела у раненых, очень точных и, иногда, очень простых, нет ни одного, который мог бы всегда удовлетворить требованиям хирургии. Главным недостатком таких методов является невозможность для хирурга всегда наглядно представить себе точное расположение пули или осколка снаряда относительно внутренних органов раненого: слепая цифра глубины залегания инородного тела говорит об этом часто очень неопределенно. Между тем многие случаи хирургии требуют точного ответа на поставленный вопрос, так как этот ответ указывает на возможность или невозможность хирургического вмешательства. Большую и незаменимую помощь в таких случаях может оказать только стереоскопия или, вернее оказать, стереометрия, дающая возможность определить одновременно и положение инородного тела относительно внутренних органов или костей исследуемого объекта, и расстояния, интересующие хирурга. Между тем стереометрии в медицине до сих пор отводилось, к сожалению, очень мало места.

Принцип измерения расстояний при помощи стереоскопической рентгенографии впервые был применен Мари и Рибо ¹⁾, которые построили первый стереометр. Они измеряли расстояния по способу наложения двух стереоскопических изображений—объекта съемки и некоторой образцовой проволочной фигуры определенных размеров. Но этот способ оказался очень сложным и потому трудно применимым на практике. Вскоре Мари и Рибо ²⁾ видоизменили свой прибор. Основываясь на том же принципе совпадений, они заменили стереоскопическую пару образцовой фигуры соответствующим приспособлением из двух параллельных проволок, могущих сближаться между собой и удаляться друг от друга, и двух рамок, которые давали проволокам возможность перемещения по направлению ширины и высоты стереоскопического изображения при неизменном взаимном расположении проволок ³⁾. Этот способ позволил Мари и Рибо определять положения точек по формулам и, таким образом, привел их к вычислениям, правда, не сложным, но все же требующим некоторого времени для их выполнения.

Мне казалось, однако, что все же можно было бы избежать вычислений в рентгенографической стереометрии, и потому я применила для производства этих измерений другой способ, в основу которого были положены два начала: во-первых, получение правильного стереоскопического изображения натуральных размеров на близком расстоянии от наблюдателя и, во-вторых, введение в поле зрения стереоскопической картины реальной метки („светящейся точки“), смещения которой при наблюдении в стереоскоп имели бы натуральную величину и, следовательно, могли бы дать оценку расстояний в виде непосредственного отсчета по делениям шкал. Вскоре опыты в этом направлении убедили меня в большой точности и простоте этого способа. На I Всероссийском съезде рентгенологов и ра-

¹⁾ T. Marie et Ribaut. Comptes Rendus 127, 321, 1898.

²⁾ T. Marie et Ribaut. „ „ 128, 1008, 1899.

³⁾ Стереоскопической парой я называю два снимка с одного предмета, при рассматривании которых получается одно стереоскопическое или пространственное изображение того же предмета.

диологов в Москве ¹⁾, когда впервые демонстрировался сконструированный мною прибор, мое искреннее убеждение подтвердилось интересом к нему рентгенологов-врачей, работающих в прифронтовых лазаретах ²⁾.

Вскоре после того в печати появилась работа Гассель-вандера ³⁾, который пришел к той же оценке значения стереорентгенограмметрии в медицине. Его работа, которая как указывает он сам, была сделана в обстановке полевого госпиталя, содержит в себе большой опытный материал; теории же этого метода он почти не касается, и потому, вероятно, некоторые чертежи его не лишены погрешностей.

2. Стереоскоп, стереоскопическое изображение, стереометр.

В основу прибора для целей стереорентгенограмметрии была положена идея зеркального стереоскопа Уитстона, дополненного соответствующими приспособлениями, о которых речь будет ниже. Основной частью прибора являются два полупрозрачные зеркала S_1 и S_2 (фиг. 1), укрепленные под углом в 90° друг к другу, отражающими поверхностями к внешним сторонам. Со стороны каждого зеркала под углом в 45° к ним и, следовательно, параллельно друг другу на равных расстояниях от них ставятся пластинки АВ и CD, представляющие собою стереоскопическую пару, снятую в определенных условиях. Из точек O_1 и O_2 , где помещаются глаза наблюдателя, в зеркалах будут видны изображения этих пластинок. Они лежат в одной плоскости, на том же расстоянии от зеркал, как и пластинки, и в точности накладываются одно на другое, если линия K_1K_2 , соединяющая центры пластинок, пересекает вертикальную линию N соединения зеркал стереоскопа. Как видно из

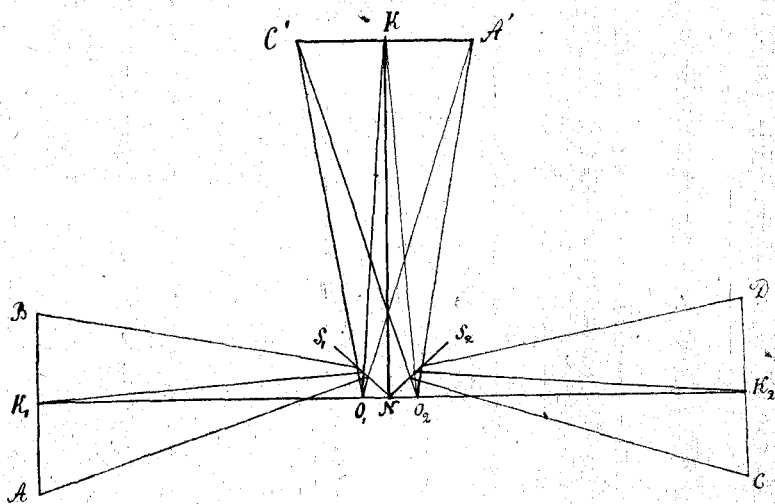
1) I Всероссийский съезд рентгенологов и радиологов в Москве 16—19 декабря 1916 года.

2) В настоящее время этот метод измерений интересует и врачей-акушеров, которые хотят применить его для определения расстояний между костями в области таза.

3) A. Hasselwander. Fortschritte auf d. Gebiete der Röntgenstrahlen. December 1916.

чертежа, при этих условиях изображения точек K_1 и K_2 упадут в одну точку пространства K , и контуры пластинок совершенно совпадут в $A'C'$. В стереоскопе пластинка будет казаться наблюдателю висящей в пространстве.

Пространственное или телесное изображение снятого предмета получается следующим образом ¹⁾: пусть AB и CD (фиг. 2) будет стереоскопическая пара, a_1 —проекция некоторой точки a предмета на левой пластинке, т.е. при левой съемке, a_2 —проекция той же точки a на правой пластинке—при правой съемке. Поместим эти рентгенограммы

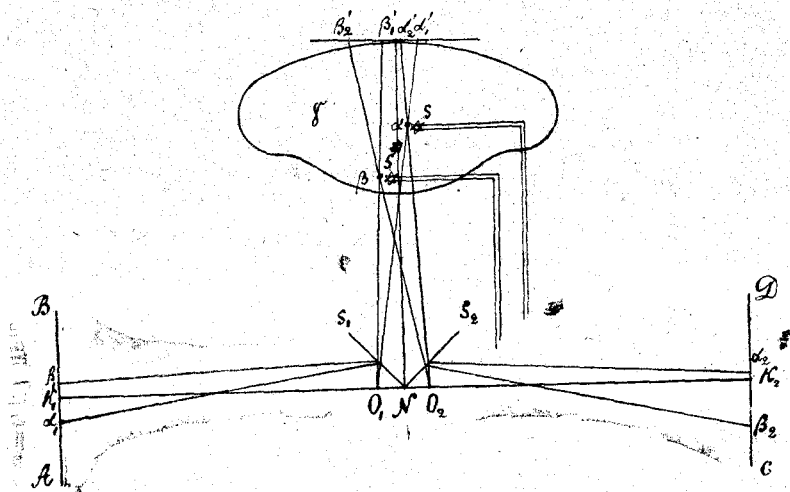


Фиг. 1.

на расстоянии d от вертикальной линии N . Пусть прибор установлен так, как указано на фиг. 1, и контуры изображения пластинок совпадают. Проекции a_1 и a_2 точки a предмета после отражения в зеркалах стереоскопа займут соответствующие им места в a'_1 и a'_2 ; смещение же их относительно друг друга, так называемое параллактическое смещение, как известно, и будет обуславливать телесность

¹⁾ См., напр., Muller-Pouillet. Lehrbuch d. Phys. B. II, 372, Классическая работа Н. Helmholtz. Handb. d. Physiolog. Optik. B. III, 249, 1910, Hamburg und Leipzig; F. Stolz. Stereoskopie und Stereoskope in Theorie und Praxis, 1908; A. Albers-Schönberg. Техника применения рентгеновых лучей, СПб. 1906.

изображения: точка a будет казаться наблюдателю находящейся в пространстве, в точке пересечения линий $O_1 a'_1$ и $O_2 a'_2$. Разумеется, такое построение изображения точки в стереоскопе относится к каждой точке $a, \beta, \gamma \dots$ предмета,



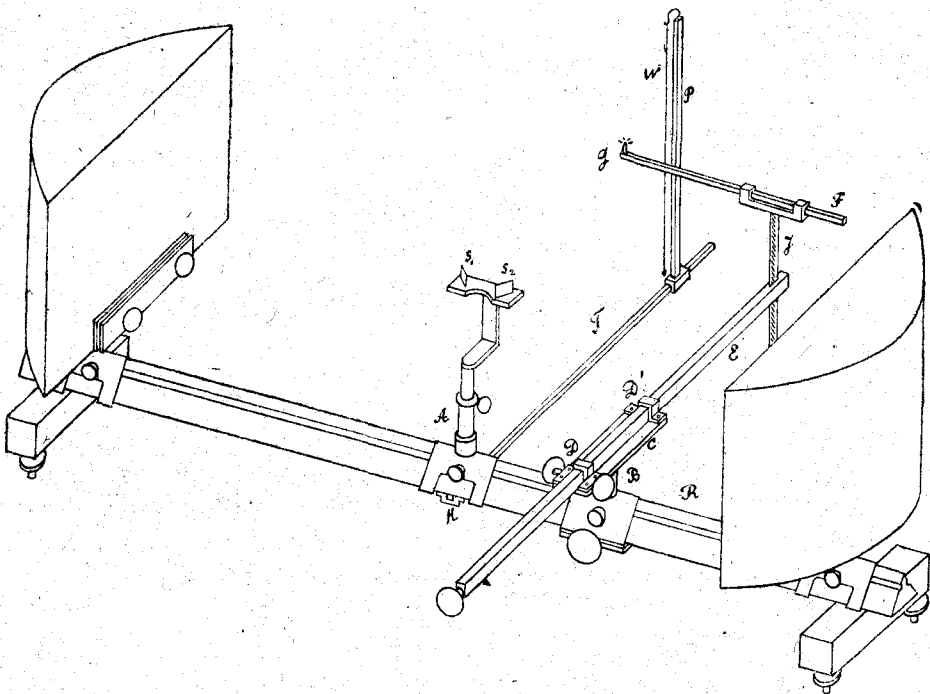
Фиг. 2.

и, таким образом, изображение всего предмета в стереоскопе будет телесным.

Если позади полупрозрачных зеркал стереоскопа поместить „светящуюся точку“ S , например, источник света малых размеров в виде двухвольтовой лампочки накаливания, то одновременно со стереоскопической картиной предмета в стереоскопе будет видна и накаленная нить лампочки, занимающая в этой пространственной картине определенное место и при движении совпадающая то с одной (в S), то с другой (в S') точкой телесного изображения. Если „светящаяся точка“ обладает возможностью перемещения по трем осям координат, то она может быть совмещена с любой точкой стереоскопической картины предмета.

Отсюда следует, что для превращения стереоскопа в стереометр необходимо приспособление для сообщения движений „светящейся точке“ и измерения ее перемещений. Приспособлению мною был придан такой вид (фиг. 3): на оп-

тической скамейке R рядом с подставкой A для зеркал S_1 и S_2 стереоскопа помещается устойчивая подставка B, держащая площадку C. На концах последней находятся две вертикальных металлических пластины D и D_1 с прямоугольными отверстиями на каждой. Сквозь отверстия с небольшим трением проходит металлический стержень E прямоугольного сечения. На стержне F укреплена „светящаяся точка“ G—двухвольтовая лампочка накаливания. Стержень E снабжен шкалой с делениями на миллиметры и имеет движение взад и вперед. При помощи кремальеры стержень J может двигаться вверх и вниз, и также снабжен шкалой с делениями; в то же время подставка B может



Фиг. 3.

перемещаться вправо и влево по шкале оптической скамейки R. Таким образом „светящаяся точка“ получает возможность перемещения для совпадения с какой угодно точкой поля стереоскопической картины, а непосредствен-

ные отсчеты по соответствующим шкалам оценивают ее расстояния от любой, интересующей наблюдателя, точки в этой картине.

Здесь следует упомянуть еще о контрольном приспособлении, которое понадобится в дальнейшем. Это—отвесная белая нить W (фиг. 3), укрепленная на подвижной подставке P ; последняя может перемещаться только перпендикулярно к скамейке R (т. е. к линии K_1K_2 на фиг. 1), и сама нить может занимать места только в точках линии NK (фиг. 1).

Прибор, который был в моем распоряжении, в первоначальном виде представлял собою часть стереопланиграфа ¹⁾, именно ту, которая состоит из зеркального стереоскопа Уитстона. Для своей работы мне пришлось дополнить его описанными выше приспособлениями для измерений и контроля, а также рефлекторами для освещения рентгенограмм при рассматривании их в проходящем свете.

Этот прибор, представленный в общем виде на фиг. 3, можно назвать рентгеностереометром ²⁾.

3. Стереоскопические снимки для измерений, их получение, условия съемки.

Трудности стереометрического метода измерений заключаются в получении правильных стереоскопических рентгенограмм для измерений (стереометрические пары) и в их установке в приборе. Как известно ³⁾, для получения сте-

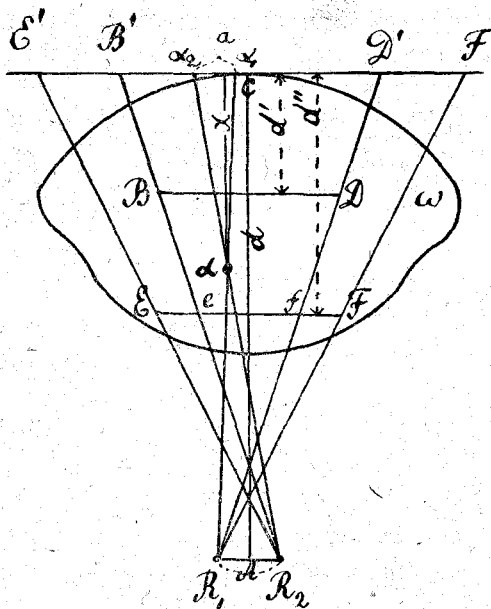
¹⁾ Стереопланиграф фирмы К. Нейсса. Описание прибора—Pulfrich, Zs. für Instrumentenkunde 23, 1903, 133.

²⁾ В настоящее время, благодаря содействию научной комиссии Н.Т.О. В.С.Н.Х., рентгеностереометр изготавливается в нескольких экземплярах. Пользуюсь случаем здесь принести глубокую благодарность научной комиссии Н.Т.О. В.С.Н.Х. за ассигнование средств на изготовление приборов, а также председателю секции физики и электротехники научной комиссии Н.Т.О. профессору Г. В. Вульффу за его внимательное отношение к нуждам и запросам, с которыми неизбежно была связана официальная сторона работы по изготовлению приборов.

³⁾ Albers-Schönberg. Техника применения рентгеновых лучей.

реоскопической картины необходимо сделать два отдельных снимка с исследуемого объекта при двух положениях трубки Рентгена, при чем во время съемки—от начала первой до конца второй—объект должен лежать неподвижно. Для этой цели существуют специальные стереоскопические кассеты, дающие возможность переменить чувствительную пластинку между первой и второй съемкой, не нарушая неподвижности снимаемого больного. Для измерительных целей стереоскопическая кассета должна быть дополнена двумя проволоками, укрепленными перпендикулярно друг к другу на верхней доске кассеты, при чем точка пересечения проволок должна соответствовать геометрическому центру лежащей в кассете чувствительной пластинки; при съемке проволоки дадут на пластинках тень в виде белых крестообразно расположенных линий, которые будут служить горизонтальной и вертикальной линиями при установке пластинок в приборе. Трубка Рентгена устанавливается при помощи четырех отвесов так, чтобы она могла быть перемещаемая при съемке только параллельно кассете, по ее „горизонтальной“ линии (горизонтальная линия пластинок). Больного помещают на кассете так, чтобы нормальная проекция инородного тела была приблизительно у центра кассеты и, следовательно, пластинок. Затем трубка при помощи тех же отвесов устанавливается на центр кассеты. Для получения первого снимка центр антикатада трубки перемещается сначала, положим, вправо на половину того сдвига A , который признается удобным для стереоскопической картины. Затем производится съемка и, таким образом, получается одна из пластинок—правая—стереоскопической пары. Потом пластинка меняется, трубка перемещается влево на всю величину сдвига A , производится съемка, и получается вторая—левая—пластинка пары. На фиг. 4 изображено получение двух снимков стереоскопической пары: R_1 и R_2 —два положения антикатада трубки Рентгена на расстоянии $A/2$ от линии AC , ω —объект съемки, a_1 и a_2 —проекции какой-нибудь точки или инородного тела a на первую и вторую пластинки, находящиеся в $B'D'$ одна после другой. Оба снимка должны быть одинаково экспонированы и проявлены. Остается упомянуть о том, что при

рентгеновских съемках необходимо иметь в виду толщину объекта и соразмерять с нею размер пластинок: более толстые части тела в далеко отстоящих от пластинок точках получают большое смещение проекций, которые могут уйти за границы пластинок; вследствие этого недостаточный размер пластинок даст рельеф, ограниченный в переднем плане только средней частью картины (фиг. 4): плоскость BD на расстоянии d' от плоскости пластинок имеет проекцию крайних точек в $B'D'$; та же плоскость, отодвинутая на расстояние d'' в положение EF имеет проекцию тех же точек в $E'F'$; если размер пластинок ограничить в $B'D'$, стереоскопическая картина в плоскости EF будет ограничена средней частью $ee-ef$.



Фиг. 4.

Так как на рентгеновских снимках размеры снятого предмета получаются почти натуральными, не уменьшенными, как в фотографии, то в стереоскопе рассмотренного типа естественно ожидать телесное изображение нормальных размеров. Однако стереоскопическая картина предмета может иметь бесчисленное множество самых разнообразных размеров, увеличенных или уменьшенных в самых разнообразных пропорциях относительно глубины, ширины и высоты предмета; это зависит от условий съемки и рассматривания. Нормальный же размер картины бывает только в одних, строго определенных, условиях, как это будет видно из следующей главы.

стереоскопе рассмотренного типа естественно ожидать телесное изображение нормальных размеров. Однако стереоскопическая картина предмета может иметь бесчисленное множество самых разнообразных размеров, увеличенных или уменьшенных в самых разнообразных пропорциях относительно глубины, ширины и высоты предмета; это зависит от условий съемки и рассматривания. Нормальный же размер картины бывает только в одних, строго определенных, условиях, как это будет видно из следующей главы.

4. Теория получения изображений.

Координата x изображения точки. Обозначим через R_1 и R_2 , как и в предыдущем (фиг. 4), положения антикатада и через A —сдвиг трубки Рентгена при съемке, через d —расстояние центра антикатада трубки до чувствительной пластинки, через a —параллактическое смещение проекций a_1 и a_2 точки a на пластинках. Из чертежа видно, что глубина x точки a относительно плоскости пластинок выразится формулой:

$$x = \frac{ad}{A + a} \dots \dots \dots (1)$$

Это есть истинная глубина залегания точки a относительно плоскости пластинок. Для данной стереометрической пары, то есть при постоянных A и d , какое-нибудь

$$a_n = \frac{A}{\frac{d}{x_n} - 1},$$

откуда следует, что с возрастанием x увеличивается и смещение a ¹⁾.

Если данную стереометрическую пару рассматривать в стереометр, то глубина x' точки a относительно плоскости изображения пластинок будет казаться

$$x' = \frac{ad}{\delta + a} \dots \dots \dots (1')$$

где δ —глазное расстояние (расстояние между глазами наблюдателя при аккомодации глаз на бесконечность), а величины a и d имеют прежние значения, даваемые стереометрической парой, при чем d теперь означает расстояние глаз наблюдателя от изображения пластинок. Отношение кажущейся глубины x' к истинной x , очевидно, будет зависеть от A и δ ; так как A может быть $\geq \delta$, то и отношение

$$\frac{x'}{x} = \frac{A + a}{\delta + a} \geq 1 \dots \dots \dots (2)$$

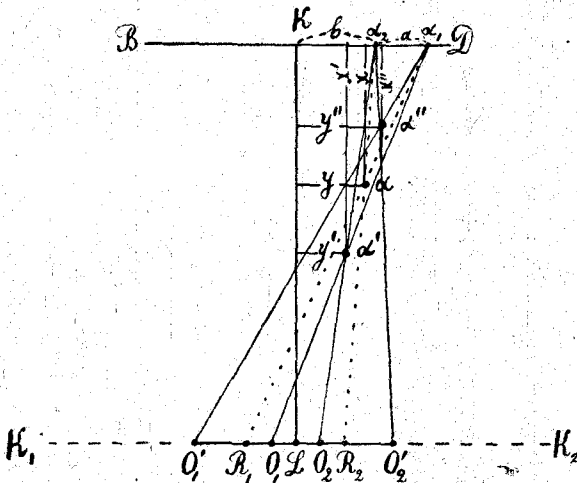
1) Зависимость между x и a выражается гиперболой, с координатами центра $\bar{x} = d$, $\bar{a} = -A$.

Рассмотрим каждый из этих случаев отдельно.

Случай $A > \delta$. Из выражения (2) имеем:

$$\frac{x'}{x} = \frac{A + a}{\delta + a} > 1, \dots \dots \dots (3)$$

т.е. кажущаяся глубина будет больше истинной. Геометрически это представится так, как изображено на фиг. 5, где R_1 и R_2 —места антикатада рентгеновой трубки при съемке, O_1 и O_2 —глаза наблюдателя, BD —изображение пластинок стереометрической пары, a —истинное положение какой-нибудь точки на расстоянии x от пластинок, a' —по-



Фиг. 5.

ложение, кажущееся в стереометре. Из чертежа видно, что a' находится гораздо дальше a .

Аналогичные выражения для других точек

$$\frac{x'_1}{x_1} = \frac{A + a_1}{\delta + a_1}, \quad \frac{x'_2}{x_2} = \frac{A + a_2}{\delta + a_2} \text{ и т. д. } \dots \dots \dots (3')$$

указывают, что увеличение глубин происходит в различное число раз для каждой из них. Разность выражений (3') при $a_2 > a_1$

$$\frac{x'_2}{x_2} - \frac{x'_1}{x_1} = \frac{(\delta - A)(a_2 - a_1)}{(\delta + a_1)(\delta + a_2)} < 0 \dots \dots \dots (4)$$

свидетельствует о том, что это увеличение уменьшается с возрастанием глубин точек. Глубина же всего снятого объекта в стереометре будет увеличенной, как показывает следующее выражение:

$$(x'_n - x'_1) - (x_n - x_1) = d \frac{(a_n - a_1)(\delta - A)(a_1 a_n - \delta A)}{(\delta + a_1)(\delta + a_n)(A + a_1)(A + a_n)} > 0, \dots (5)$$

при a_1 близком к нулю, где x_1 — глубина самой близкой к пластинке точке объекта, x_n — самой далекой, x'_1 и x'_n — изображения тех же точек в приборе.

Случай $A < \delta$. По аналогии с предыдущим, теперь из выражения (2) получается:

$$\frac{x''}{x} = \frac{A + a}{\delta + a} < 1, \dots \dots \dots (6)$$

т.е. глубина x'' точки a в стереометре будет казаться меньше истинной x . Геометрически это выразится так, как показано на фиг. 5 при прежнем обозначении входящих сюда величин.

Выражения (4) и (5) при $a_2 > a_1$

$$\frac{x'_2}{x_2} - \frac{x'_1}{x_1} > 0 \dots \dots \dots (7)$$

и

$$(x''_n - x''_1) - (x_n - x_1) < 0 \dots \dots \dots (8)$$

при новом условии указывают на то, что стереоскопическая картина предмета сплющивается по направлению глубины, при чем сплюснение это будет тем меньше, чем дальше от пластинок находятся точки объекта, толщина же всего изображения будет меньше действительной толщины объекта.

Случай $A = \delta$. По выражению (2), отношение

$$\frac{x'}{x} = 1,$$

т.е. глубины всех точек объекта имеют нормальную величину, и, следовательно, толщина его имеет также нормальный размер, что видно из выражения (5), правая часть которого теперь обращается в нуль:

$$(x'_n - x'_1) - (x_n - x_1) = 0.$$

Координата y изображения точки. Связь между y —расстоянием какой-нибудь точки a (фиг. 5) от средней линии KL , и b —расстоянием ближе лежащей к той же линии KL проекции точки a на пластинках, из геометрических соображений выражается таким образом:

$$y = \frac{2b + a}{2(A + a)} A, \dots \dots \dots (9)$$

где величины A и a имеют прежние значения. Будем называть y просто шириною точки a : Здесь y —истинная ширина точки a ; ширина изображения y' той же точки a в стереометре будет

$$y' = \frac{2b + a}{2(\delta + a)} \delta, \dots \dots \dots (10)$$

где δ —глазное расстояние наблюдателя. Отношение величин y и y' в зависимости от A и δ будет:

$$\frac{y'}{y} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a}{\delta + a} \geq 1 \dots \dots \dots (11)$$

Это означает, что телесное изображение в стереометре может претерпевать деформацию и в ширину.

Случай $A > \delta$. Выражение (11) имеет вид:

$$\frac{y'}{y} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a}{\delta + a} < 1, \dots \dots \dots (12)$$

и для различных точек объекта при $a_2 > a_1$ будет

$$\frac{y'_1}{y_1} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_1}{\delta + a_1}, \quad \frac{y'_2}{y_2} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_2}{\delta + a_2} \text{ и т. д., } \dots \dots \dots (12')$$

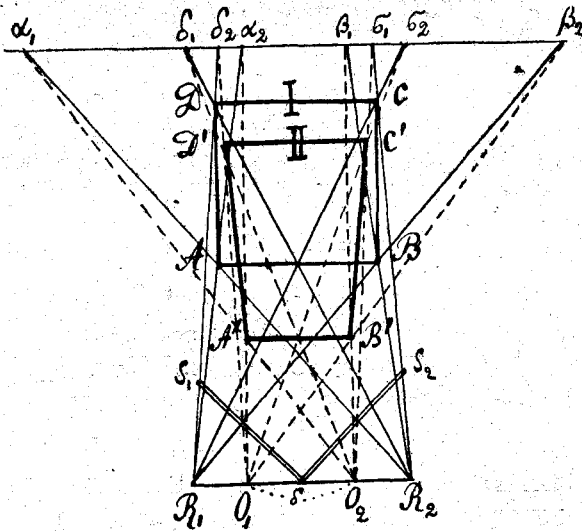
а также

$$\frac{y'_2}{y_2} - \frac{y'_1}{y_1} = \frac{\delta (\delta - A) (a_2 - a_1)}{A (\delta + a_1) (\delta + a_2)} < 0 \dots \dots \dots (13)$$

Отсюда следует, что изображение предмета в приборе суживается, при этом сужение будет неодинаково для точек разной глубины: оно будет тем сильнее, чем глубже от пластинки лежат точки объекта.

Таким образом, при $A > \delta$ стереоскопическая картина предмета в горизонтальной плоскости деформируется так: вытягивается навстречу глазам наблюдателя, имея различ-

ное растяжение для точек разной глубины; в ширину она суживается также различно для точек разной глубины; в то же время удлинение изображения в глубину и сужение его в ширину для одних и тех же точек объекта происходит в разное число раз. Геометрический образ этого искажения представлен на фиг. 6. Здесь взято тело правильной формы—куб, спроектированный на горизонтальную плоскость в виде квадрата I—ABCD; он расположен на некотором расстоянии от пластинок. При указанном условии кар-



Фиг. 6.

тина в стереометре в горизонтальной плоскости будет иметь вид трапеции II—A'B'C'D', обращенной к наблюдателю вершиной. Обозначения R_1, R_2, O_1, O_2 и т. д. оставлены прежние.

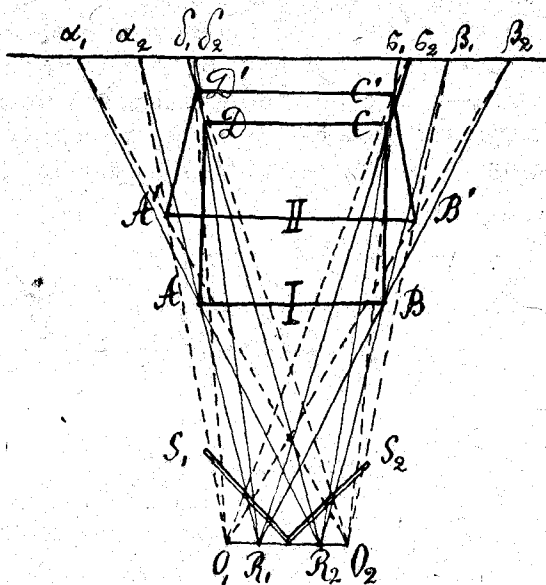
Случай $A < \delta$. Выражения (12), (12') и (13) теперь примут вид:

$$\frac{y''}{y} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a}{\delta + a} > 1 \dots \dots \dots (14)$$

$$\frac{y''_1}{y_1} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_1}{\delta + a_1}, \quad \frac{y''_2}{y_2} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_2}{\delta + a_2}, \quad \dots \dots \dots (14')$$

$$\frac{y''_2}{y_2} - \frac{y''_1}{y_1} = \frac{\delta}{A} \frac{(\delta - A)(a_2 - a_1)}{(\delta + a_1)(\delta + a_2)} > 0 \dots \dots \dots (15)$$

Они указывают на такую деформацию стереоскопической картины: изображение расширяется, расширение будет различно для точек, лежащих на разных глубинах, и возра-



Фиг. 7.

стает с возрастанием глубин точек. В глубину же, как это было рассмотрено выше, изображение сплющивается. Геометрически общий вид искажения в горизонтальной плоскости изображен на фиг. 7, где соблюдены те же обозначения, которые были взяты на фиг. 6; квадрат I—ABCD удалился от наблюдателя, сплющился и расширился, т.е. принял вид трапеции II—A'B'C'D', обращенной к наблюдателю теперь основанием.

Случай $A = \delta$. Для этого случая получается

$$y' = y$$

$$\frac{y'_2}{y_2} - \frac{y'_1}{y_1} = 0,$$

т.е. изображение имеет нормальный размер в ширину, подобно тому, как это имело место в аналогичном случае для глубины стереоскопической картины.

скости, проходящей через линию O_1O_2 . Если через z' обозначить высоту той же точки a , кажущуюся в стереометре, то тогда

$$z' = \frac{\delta c}{\delta + a}, \dots \dots \dots (17)$$

где δ —глазное расстояние наблюдателя. При $a_2 > a_1$ выражения

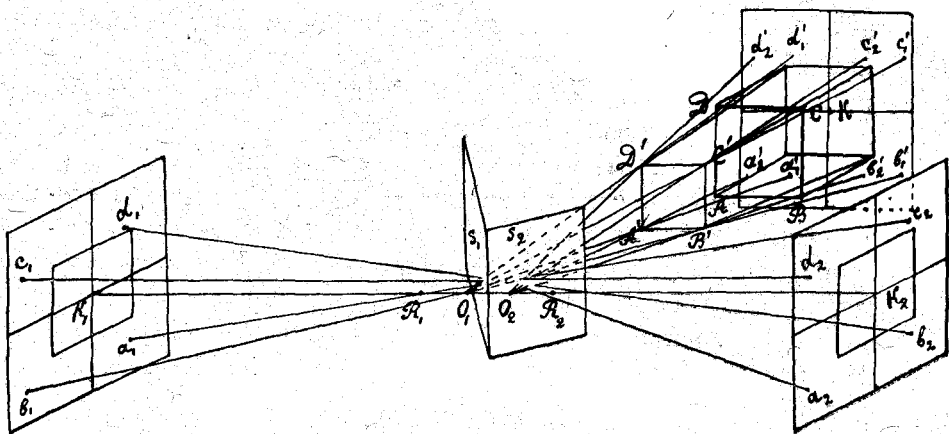
$$\frac{z'_1}{z_1} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_1}{\delta + a_1} < 1, \quad \frac{z'_2}{z_2} = \frac{\delta}{A} \frac{A + a_2}{\delta + a_2} > 1 \dots \dots \dots (18)$$

$$\frac{z'_2}{z_2} - \frac{z'_1}{z_1} = \frac{\delta (\delta - A)(a_2 - a_1)}{A (\delta + a_1)(\delta + a_2)} < 0 \dots \dots \dots (19)$$

при сравнении с выражениями (12), (13), (14) и (15) показывают, что расстояния z при рассматривании в стереометр претерпевают изменения, аналогичные изменениям расстояний y . Это означает, что в вертикальных плоскостях, параллельных плоскости изображения пластинок, контуры фигуры будут изменяться в ширину и высоту одинаково по знаку и в равных отношениях или контуры изображения будут оставаться подобными контурам самого объекта в тех же плоскостях. Что же касается ординаты x , то характер изменения ее от тех же причин будет иным, и контуры изображения в горизонтальных плоскостях, а также вертикальных, перпендикулярных к плоскости изображения пластинок, уже не будут подобны контурам в тех же плоскостях самого объекта. Общий вид пространственной фигуры при $A > \delta$ представлен на фиг. 9а, и при $A < \delta$ — на фиг. 9б. Здесь опять взято тело правильной формы—куб, для простоты непосредственно лежащий на пластинке. R_1 и R_2 , как и прежде, обозначают положения антикатада трубки Рентгена, O_1 и O_2 —положения глаз наблюдателя, S_1 и S_2 —зеркала стереометра. В обоих случаях, вместо куба, получается усеченная пирамида, обращенная к наблюдателю в первом случае вершиной, во втором—основанием.

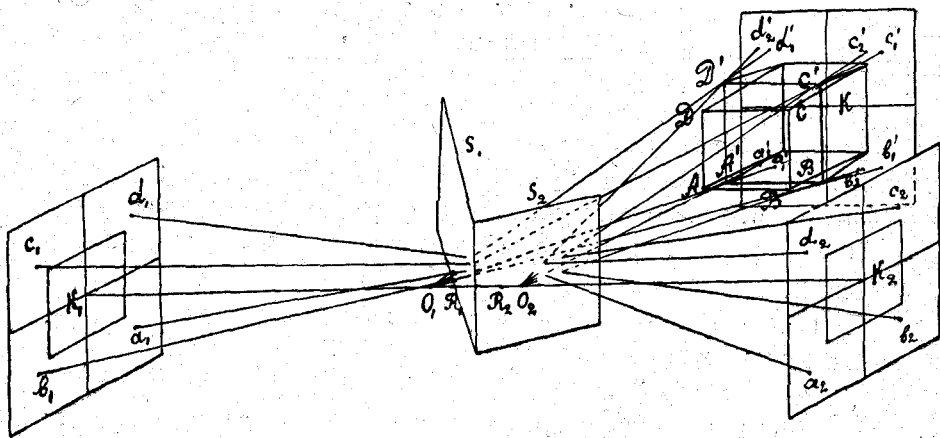
Случай $A = \delta$. При этом условии из выражений (16) и (17) имеем $z' = z$, т.-е. телесное изображение предмета по оси z не деформируется, так же, как это было в подобном

случае для координат x и y . Следовательно, при $A = \delta$ получается изображение предмета в стереометре, тождествен-



Фиг. 9а.

ное с самим предметом. Одинаковые условия съемки и рассматривания приводят к тождественности изображения и предмета также и с геометрической стороны. В самом



Фиг. 9б.

деле, если пластинки стереометрической пары или их изображения помещены перед глазами наблюдателя на рассто-

янии d , равном расстоянию антикатада трубки Рентгена от чувствительных пластинок при съемке, и если сдвиг A трубки при съемке был сделан равным главному расстоянию δ , то глазам наблюдателя, помещенным на места двух положений антикатада трубки, должна представиться та же картина, которую как бы „видела“ трубка Рентгена из положений R_1 и R_2 своего антикатада.

Теперь является вопрос, возможно ли при $A \neq \delta$ получить неискаженное телесное изображение предмета в стереометре? Оказывается, возможно или применением окуляров ¹⁾ или сдвижением и раздвижением пластинок стереометрической пары относительно центра их нормального положения, как это будет представлено ниже на фиг. 10. Но эти приемы непременно приведут к нежелательным осложнениям, как самого прибора, так и измерений с его помощью, потому что при этом будет происходить изменение размеров изображения ²⁾. Исправить же картину, как это делает А. Гассельвандер ³⁾ приближением или удалением пластинок пары от глаз наблюдателя, нельзя, особенно при A , сильно отличающемся от δ , что видно из соотношений (2), (11) и (18), а также из отношения

$$\frac{x'_1}{x_1} = \frac{d'}{d} \cdot \frac{A + a_1}{\delta + a_1},$$

где d —расстояние антикатада трубки Рентгена от чувствительных пластинок при съемке, и d' —расстояние глаз наблюдателя от пластинок пары при рассматривании; отсюда видно, что величины x , y и z изменяются различно: от d зависит только x , но не все три координаты. Если сделать

¹⁾ Как это сделано в приборах Pulfrich'a—стереокомпараторе, стереометре и др. Zs. f. Instr. K. 22, 1902, 65.

²⁾ При смещении пластинок стереометрической пары каждой на $\frac{A - \delta}{2}$ относительно центра их нормального положения получается подобное изображение предмета с изменением размеров изображения в $\frac{\delta}{A}$ раз.

³⁾ А. H a s s e l w a n d e r. Fortschritte a. d. Gebiete d. Röntgenstrahlen, December 1916 г.

$\frac{d'}{d} = \frac{\delta}{A}$, то этим самым можно только уменьшить искажение изображения в глубину, но не исправить его, как это видно из тех же отношений. Изображение остается, в силу указанных причин, искаженным в глубину, ширину и высоту.

Из всего сказанного выше следует, что проще и удобнее всего пользоваться условием $A = \delta$, т.-е. сдвиг трубки Рентгена при съемке всегда делать равным главному расстоянию наблюдателя, а не произвольной величине, как это рекомендуется иногда при обыкновенных рентгеновских стереоскопических съемках ¹⁾ для усиления стереоскопического эффекта.

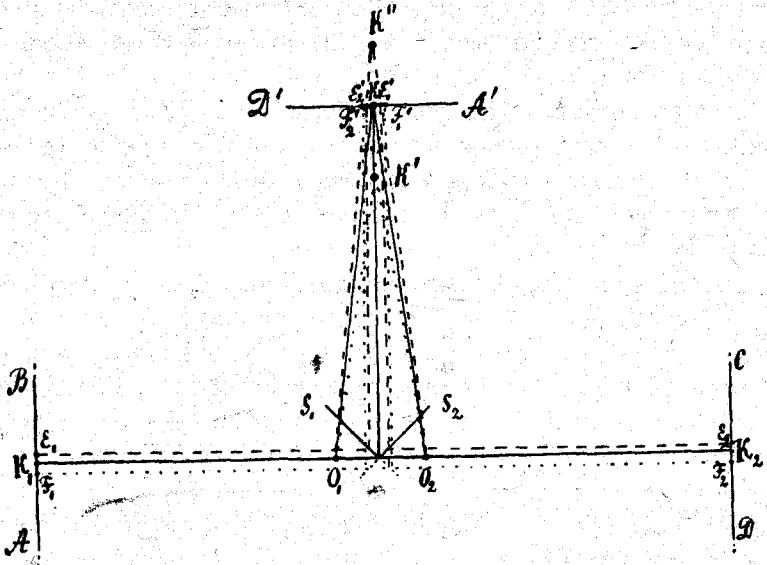
Теперь остается сказать о величине d —расстоянии пластинок от антикатада рентгеновой трубки при съемке и от глаз наблюдателя при рассматривании. Так как при выполнении условия $A = \delta$ телесное изображение в стереомере будет стоять перед глазами наблюдателя на том же расстоянии, как и объект съемки перед „взором“ трубки Рентгена в двух положениях ее антикатада, то необходимо также иметь в виду расстояние d , рассчитанное на возможность хорошего обозревания телесной картины. Расстояние, равное 60 см., является наиболее пригодным, так как при максимальной толщине снимаемого предмета в 20—25 см. (грудная клетка, живот, область таза) оно не грозит ожогом больному, достаточно удобно для рассматривания и на этом расстоянии глаза человека различают разность глубин в 1 мм. При этом следует указать на предпочтительность постоянства величины d , так как тогда исключается возможность роковых ошибок, могущих быть вследствие случайной замены одних величин d другими при установке прибора.

5. Установка прибора.

Задача установки прибора сводится к тому, чтобы обе пластинки стереометрической пары попали на соответствующие места. Напомню, что для правильной установки требуется, чтобы линия K_1K_2 (фиг. 10), соединяющая центры

¹⁾ Напр., Albers-Schönberg. Техника применения лучей Рентгена,

пластинок пары АВ и CD, проходила через N. Оба снимка ставятся на расстоянии d от той же линии N и по отношению к зеркалам сторонами, обратными тем, которые были обращены к рентгеновой трубке при съемке, так как тогда, после отражения в зеркалах, изображения пластинок в стереомере будут обращены к глазам наблюдателя теми же сторонами, которые были обращены к трубке, и находятся от линии K_1K_2 на расстоянии d . Установка



Фиг. 10.

прибора производится следующим образом. После вставления пластинок пары в стереомер, наблюдают отметки вертикальной и горизонтальной линий на них. Движением каждой из пластинок, отдельно, под наблюдением соответствующего глаза в отдельности, приводят в совпадение отвесную нить прибора с вертикальной линией, или просто вертикалью пластинки, и при этом движении следят, чтоб средняя точка на нити отвеса, отмеченная узлом или бусиной, скользила по горизонтальной линии пластинки; таким образом достигается правильность установки вертикали и горизонтали. Затем каждую из пластинок пары, все

еще под контролем соответствующего глаза, останавливают в момент совпадения вертикали с отвесной нитью прибора и потом смотрят в прибор уже обоими глазами вместе. Теперь изображение вертикали должно совпадать с отвесной нитью в пространстве. Если совпадения нет, вертикаль кажется или ближе (в K' на фиг. 10) или дальше (в K'') отвесной нити, установка нуждается в исправлении. Для этого пластинки, каждую отдельно, надо медленно двигать или от себя, или к себе до получения требуемого совпадения вертикали с отвесной нитью. Вертикаль также может казаться наклоненной к глазам наблюдателя, и тогда кажется, что отвесная нить пересекает плоскость изображения пластинки. Тогда установку надо сделать точнее, снова под наблюдением каждого глаза отдельно. По достижении совпадения прибор готов для измерений.

Для большей уверенности в установке прибора хорошо иметь некоторую метку на пластинках пары, которая является в результате наклеивания небольшой свинцовой фигуры на теле снимаемого и измеряется перед съемкой. Известную величину глубины этой метки записывают на пластинках пары и при проверке установки измеряют в первую очередь. По получении удовлетворительного результата приступают к измерениям изображения объекта.

6. Точность метода.

Метод измерения с помощью рентгеностереометра отличается большой точностью. Если стереометрическая пара изготовлена со сдвигом трубки, равным главному расстоянию данного наблюдателя, то величины глубин, ширин и высот точек изображения отсчитываются по соответствующим шкалам прибора с точностью до десятых долей мм. Точность отсчетов в этом случае обуславливается способностью человеческих глаз различать малые разности глубины двух точек на различных расстояниях. Она может быть вычислена по формуле ¹⁾ $p = \frac{2a\delta}{E^2}$, где p — относи-

¹⁾ Н. Helmholtz. Handb. d. physiolog. Optik. В III, 310, 1910, Hamburg und Leipzig.

тельный параллакс двух точек, $2a$ — глазное расстояние δ — малое, различаемое наблюдателем, расстояние между двумя точками, E — расстояние одной из точек от глаз наблюдателя. Если вставить в это выражение соответствующие значения, $p = 10''$ для среднего зрения, $2a = 6,5$ см., $E = 60$ см., получим $\delta = 0,26$ см. В случаях, когда приходится иметь дело со стереометрической парой, необходимой для измерений разным наблюдателям, точность измерений будет зависеть еще и от глазного расстояния наблюдателя.

Но точность измерения положения точек при сдвиге трубки Рентгена, не равном главному расстоянию наблюдателя, может быть восстановлена до той же степени, как и в случае равенства этих величин; выведенные в § 4 соотношения между действительными значениями x , y и z и кажущимися в стереометре — x' , y' и z' дают возможность построить кривые поправок для разных δ при данном A . Уравнение кривой поправок для значения глубин получается в результате исключения a из выражений (1) и (1') и имеет вид:

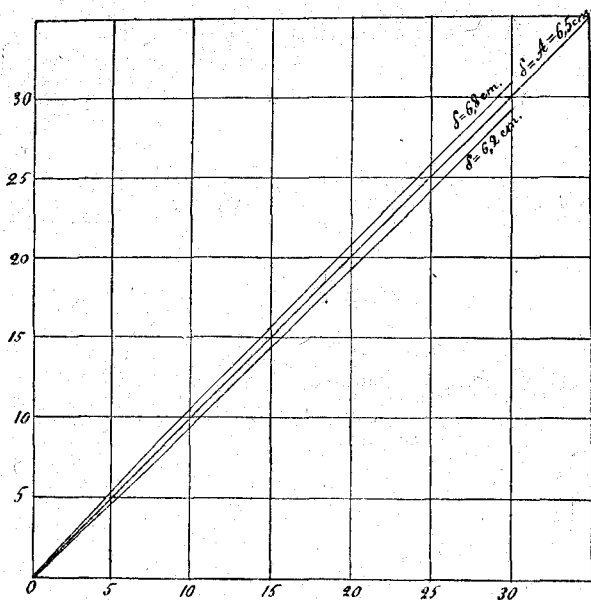
$$x = \frac{d \delta x'}{(\delta - A)x' + Ad} \dots \dots \dots (20)$$

Это есть уравнение гиперболы с центром, очень удаленным от начала координат; в части, необходимой для наших измерений, эта кривая близка к прямой. На фиг. 11 изображен случай, когда стереометрическая пара изготовлена со сдвигом A , равным среднему главному расстоянию, $\delta = 6,5$ см. и построены две кривые поправок для $\delta = 6,2$ см. и $\delta = 6,8$ см., Прямая, проведенная под углом в 45° к осям координат, соответствует условию $\delta = A$. По оси абсцисс отложены величины кажущихся глубин, по оси ординат — истинные значения их. Наблюдатель с соответствующим δ определяет истинное значение x , как ординату точки кривой, абсциссой которой является отсчитанная им по шкале глубин прибора величина x' .

Если исключить a из выражений (11) и (1), то получится уравнение

$$y' = \frac{\delta d (y - y')}{(A - \delta)x}, \dots \dots \dots (21)$$

которое дает возможность построить кривые поправок для значения y' . Величина $(y - y')$ выражает собой поправку кажущейся ширины y' , соответствующей истинной глубине x изображения точки. Если $(y - y')$ дано определенное значение, то уравнение (21) представит некоторую кривую — равностороннюю гиперболу; пусть по оси абсцисс отложены величины x , по оси ординат — y' ; тогда ординаты точек этой кривой выделяют те значения y' , к которым будет относиться данная поправка при соответствующих значе-

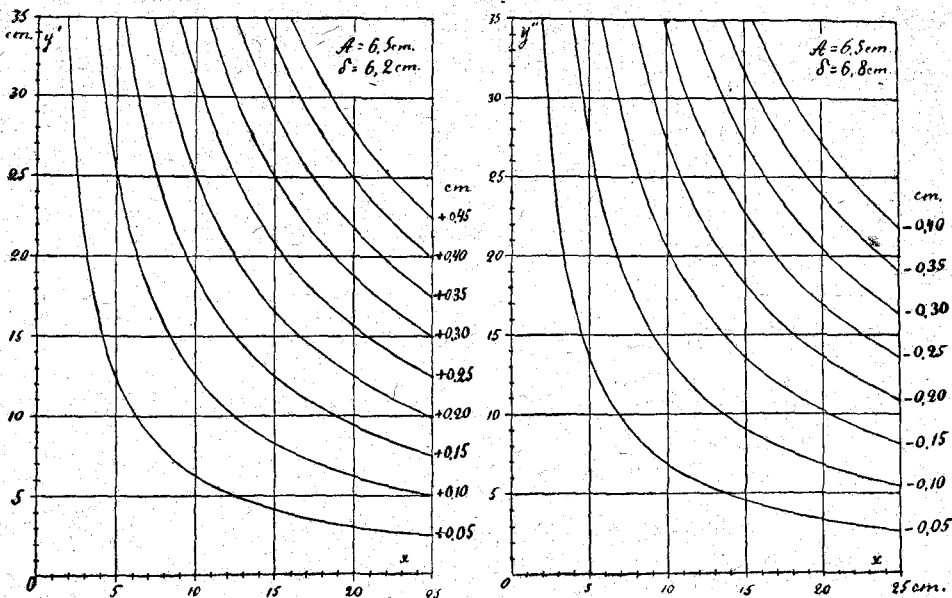


Фиг. 11.

ниях x . Давая $(y - y')$ последовательно разные значения, мы получим семейство равносторонних гипербол, которые дадут возможность определять поправки всевозможных значений y' при разных x , с какой угодно точностью. На фиг. 12 изображены кривые поправок для $\delta = 6,2$ см. и $\delta = 6,8$ см. при $A = 6,5$ см. Величина $(y - y')$ имеет значения, последовательно равные $\pm 0,05$ см., $0,10$ см., $0,15$ см. и т. д.; таким образом, эти кривые, отделяя области равных поправок через каждые $0,05$ см., позволяют определять поправки y' с точностью до $0,05$ см.

Что касается поправок z' , то для них получается уравнение, тождественное с уравнением (21), и потому для их определения будут служить те же кривые поправок, которые были даны на фиг. 12, где ось y' должна служить осью z' .

Отсюда следует, что в тех случаях, где стереометрическая пара готовится для измерений разным наблюдателям, необходимо делать A равным среднему главному расстоя-



Фиг. 12.

нию, т. е. $A = 6,5$ см., и затем пользоваться кривыми поправок; при этом во время измерений установка прибора остается неизменной для всех наблюдателей.

Однако в некоторых пределах при δ , мало отличающемся от A , ошибки являются иногда допустимыми. На таблице показаны ошибки, вычисленные для $\delta = 6,0$ см. и $\delta = 6,4$ см. при $A = 6,2$ см. В колонке I указаны смещения а проекций точек на различной глубине при $\delta = 6,0$ см.; во II колонке — соответствующие данным значениям а истинные значения x глубин залегания этих точек; в III — значение x' для наблюдателя, имеющего глазное расстояние

Т а б л и ц а.

I а	II Истинные значения х при A=6,2 см	III Кажущиеся значения х при δ=6,0 см.	IV Ошибки х.		V Кажущиеся значения х'' при δ=6,4 см.	VI Ошибки х		VII Ошибки у и z в %	
			в см.	в %		в см.	в %	при δ=6,0 см.	при δ=6,4 см.
0,1	0,95	0,98	+ 0,03	3,3	0,92	- 0,03	3,1	- 0,05	+ 0,05
0,2	1,888	1,94	+ 0,06	3,2	1,82	- 0,06	3,0	- 0,1	+ 0,1
0,4	3,64	3,75	+ 0,11	3,1	3,53	- 0,11	2,9	- 0,2	+ 0,2
0,6	5,29	5,45	+ 0,16	3,0	5,14	- 0,15	2,9	- 0,3	+ 0,3
0,8	6,86	7,06	+ 0,20	2,9	6,67	- 0,19	2,8	- 0,4	+ 0,4
1,0	8,33	8,57	+ 0,24	2,9	8,11	- 0,22	2,7	- 0,5	+ 0,4
1,2	9,73	10,00	+ 0,27	2,8	9,47	- 0,26	2,6	- 0,5	+ 0,5
1,4	11,05	11,35	+ 0,30	2,7	10,77	- 0,28	2,6	- 0,6	+ 0,6
1,6	12,31	12,63	+ 0,32	2,6	12,00	- 0,31	2,5	- 0,7	+ 0,6
1,8	13,50	13,85	+ 0,35	2,6	13,17	- 0,33	2,4	- 0,8	+ 0,7
2,0	14,63	15,00	+ 0,37	2,5	14,29	- 0,34	2,4	- 0,8	+ 0,8
2,2	15,71	16,10	+ 0,39	2,4	15,35	- 0,36	2,3	- 0,9	+ 0,8
2,4	16,74	17,14	+ 0,40	2,4	16,36	- 0,38	2,3	- 0,9	+ 0,9
2,6	17,73	18,14	+ 0,41	2,3	17,33	- 0,40	2,2	- 1,0	+ 0,9
2,8	18,67	19,09	+ 0,42	2,3	18,26	- 0,41	2,2	- 1,0	+ 1,0
3,0	19,57	20,00	+ 0,43	2,2	19,15	- 0,42	2,1	- 1,1	+ 1,0
3,2	20,43	20,88	+ 0,45	2,2	20,00	- 0,43	2,1	- 1,1	+ 1,1
3,5	21,65	22,11	+ 0,46	2,1	21,22	- 0,43	2,0	- 1,2	+ 1,1
3,7	22,42	22,89	+ 0,47	2,1	21,98	- 0,44	2,0	- 1,2	+ 1,2
4,0	23,53	24,00	+ 0,47	2,0	23,08	- 0,45	1,9	- 1,3	+ 1,2
4,3	24,57	25,05	+ 0,48	1,9	24,11	- 0,46	1,9	- 1,3	+ 1,3
4,5	25,23	25,71	+ 0,48	1,9	24,77	- 0,46	1,8	- 1,4	+ 1,3

$\delta = 6,0$ см.; в V—значение x'' для наблюдателя с $\delta = 6,4$ см. Колонны IV и VI содержат ошибки x для тех же значений δ ; в колонне VII показаны ошибки y и z также при $\delta = 6,0$ см. и $\delta = 6,4$ см.; знак \pm означает увеличение и уменьшение величин x , y и z для данного δ против их истинных значений. Из этой таблицы видно, что ошибки x в среднем равны $2,5\%$; для небольших глубин, например, в $1,88$ см., получается ошибка лишь в сотых долях см.; при глубине в $6,9$ см. ошибка будет $0,2$ см. и т. д.; ошибки y и z не превышают $1,4\%$; отсюда следует, что личные ошибки, зависящие от глазного расстояния наблюдателя в указанных пределах являются вполне допустимыми, тем более, что инородное тело у раненых имеет некоторый объем.

Теперь остается сказать, что рассмотренный здесь стереометрический метод исследования я пока ограничила вопросом о нахождении инородных тел у раненых, как наиболее важным в военное время. Этот метод, как показали мне опыты, обладает достаточной простотой для его применения в практической медицине в широких размерах, и не только в полевой хирургии, но и для общих диагностических целей, для выяснения аномалий расположения и размеров внутренних органов человека и т. п. Такое замечание невольно напрашивается здесь потому, что среди врачей, поскольку мне приходилось встречаться с ними по своим обязанностям рентгенолога-невролога в рентгеновских кабинетах, было недоверчивое отношение к стереоскопу вообще. Причину этого явления, мне думается, надо искать в отсутствии рационально построенных стереоскопов для рентгенографии и недостатке руководств, полно и ясно излагающих способы их применения; иначе незаменимые преимущества стереометрического метода исследования выдвинули бы рентгеностереометрию на соответствующее место при напряженной работе в области полевой хирургии во время минувшей войны.

В заключение можно отметить следующие результаты исследования:

1) Дана теория построения стереоскопических изображений нормальных размеров для рентгенографических снимков.

2) На основании этой теории построен прибор, позволяющий очень просто производить измерения по трем взаимно перпендикулярным направлениям с точностью до 1 мм.

3) Даны точные указания к применению стереометрического метода в медицине.

Московские Высшие Женские Курсы.

18 апреля 1917 года.

Современные задачи изучения намагничивания тела и вещества в постоянном и переменном полях.

В. К. Аркадьев.

Доложено в заседаниях Московского Физического Общества имени П. Н. Лебедева 1918—1921 г.

Здесь я предполагаю изложить задачи о намагничивании, намечающиеся в настоящее время в связи с работами по магнетизму, которыми я занимаюсь с 1905 года. Накопленный за это время материал теперь представляет достаточную цельность в совокупности разнообразных, разрабатывавшихся мной и моими сотрудниками задач ¹⁾, что позволяет придать изложению этого круга сведений известную систематичность при сохранении того индивидуального, что было вложено в постановку и разрешение этих вопросов. Эта область теперь готова вылиться в форму единой и гармонически разработанной дисциплины, предварительный очерк которой дается в этой статье.

В руководствах девяностых и девятисотых годов, как впрочем и в большинстве современных, остается без ответа

¹⁾ Следующие лица работали и работают совместно со мной в области магнетизма: Е. И. Авраменко, А. А. Аркадьева, Н. В. Баклин, Н. П. Бене, А. С. Беркман, Б. А. Введенский, Н. Е. Веденева, В. С. Волков, В. И. Гапонов, К. А. Глаголева, А. С. Ирисов, В. А. Корчагин, А. А. Леонтьева, В. А. Мартынов, Б. А. Миленц, Н. А. Никитин, Е. М. Румянцева, К. Ф. Теодорчик, В. А. Флинк, М. М. Четверикова, М. А. Чупрова.

такой существенный вопрос о намагничивании, как задача о магнетизме, приобретаемом телом данной формы, когда на него действует определенное внешнее постоянное магнитное поле. Еще менее ясным и простым является вопрос о сгущении силовых линий поля в этом теле. Поэтому изучающий главу о магнетизме обыкновенно оказывается не в состоянии решить многих основных задач этого отдела: напр., как намагнитится данный железный или стальной стержень, находясь в поле определенного напряжения, какой остаточный магнетизм он сохранит или как увеличится коэффициент самоиндукции соленоида, если в него вложить железный цилиндр. Казалось, что в главе о магнетизме всего менее говорится о магните. Если же учащийся обратится к специальной литературе, то и там едва ли он найдет достаточно ясное описание происходящих при этом явлений. Мало того, часто сами авторы многих руководств по физике или электричеству впадали в заблуждение, приводя совершенно неверные сведения о расчете электромагнитов и трансформаторов.

Первая задача, которая была выяснена в связи с этими затруднениями, привела к необходимости ввести в практику вычисления намагничивания новые коэффициенты, зависящие от формы тела и весьма просто и ясно характеризующие поведение тела в магнитном поле. Эти коэффициенты в расчетах намагничивания играют совершенно одинаковую роль с известными всем коэффициентами проницаемости μ и восприимчивости χ ; но насколько последние зависят от особенностей вещества тела, настолько же первые зависят от свойств его формы; их можно назвать проницаемостью и восприимчивостью формы тела (m и k) в отличие от обычных проницаемости и восприимчивости вещества тела (μ и χ). Намагничивание тела J и индукция его B мной выражается при помощи восприимчивости тела χ_1 и проницаемости тела μ_1 следующим образом:

$$J = \chi_1 H \text{ и } B = \mu_1 H,$$

где H есть внешнее магнитное поле, в котором находится тело. Проницаемость тела вычисляется при помощи формулы

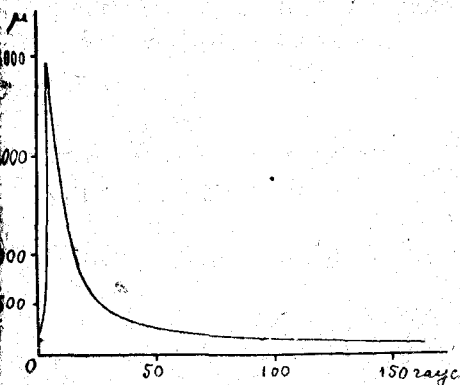
$$\mu_1 = \frac{m\mu}{m + \mu - 1},$$

из которой между прочим видно, что m и μ действительно играют совершенно одинаковую роль. Для тел умеренной длины m значительно меньше μ , напр. для цилиндра в 10 диаметров $m = 49,2$, в то время как μ для железа может достигать нескольких тысяч; m еще меньше для тел более коротких; так для шара оно равно 3, а для диска по направлению оси $m = 1$. Вследствие этого, как видно из формулы, проницаемость тела μ_1 часто очень близка к его проницаемости формы m и почти не зависит от силы поля H , так как увеличение μ с силой поля от сотен до тысячи и падение μ до сотен при более сильных полях лишь слабо скажется на изменении μ_1 . Практически поэтому часто можно принимать $\mu_1 = m$.

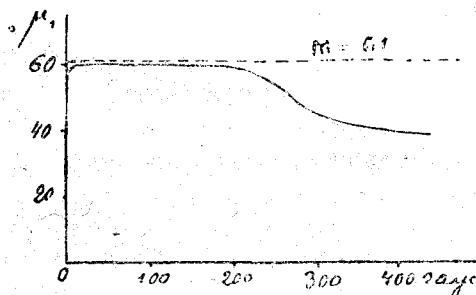
На фиг. 1 мы видим зависимость обычной проницаемости вещества μ от силы поля h , действующего внутри железа; на фиг. 2 для сравнения представлена зависимость проницаемости тела μ_1 — в данном случае сердечника индуктория от Сименса и Гальске с отношением длины к диаметру $\Lambda = 11,5$ — от поля катушки $H = 4\pi n_1 i$; мы видим, что на большом протяжении μ_1 весьма близко к m , которое в этом случае $= 61$. Таким образом и при слабых и при сильных токах самоиндукция почти одинакова; действительно, опыт хорошо совпадает с этими теоретическими расчетами ¹⁾.

¹⁾ Предложенный способ описания явлений намагничивания весьма выпукло выражает особенности их, обычно скрывающиеся от внимания читателей. Так напр., здесь часто поражает своей парадоксальностью утверждение, что проницаемость железного сердечника не зависит от силы поля и материала, из которого он состоит. На этом основании мы должны ждать, что катушка, намотанная на сердечник, состоящий на половину из железных проволок, а на половину из медных, будет иметь ту же самоиндукцию, как катушка, намотанная на сердечник из одних железных проволок наибольшей магнитной мягкости. Действительно, наблюдения, произведенные по моему предложению В. А. Мартыновым, подтверждают этот вывод. М. А. Чупрова (доклад в Моск. Физич. О-ве и на VIII электротехническом съезде) находит, что сердечники, на 7/8 разбавленные деревянными прутками, обуславливают почти ту же самоиндукцию, как и составленные из

Значение m и k могут быть вычислены по так наз. размагничивающим факторам тех тел, для которых эти факторы известны, или по формулам магнитного сопротивления магнитных цепей. Для сплошных цилиндров различной растянутости A размагничивающие факторы даны Мэнном в 1893 году. Им же даны числа, которые мне позволили вычислить проницаемость формы цилиндрических пучков проволок, что имеет большое практическое значение для расчетов дросселей цилиндрической формы и взаимной



Фиг. 1. Проницаемость железа.



Фиг. 2. Проницаемость сердечника.

индукции прямых трансформаторов с разомкнутой цепью. Эти коэффициенты уже находят себе применение в инженерной практике.

Надо заметить, однако, что вычисление индукции цилиндрических катушек предъявляет к размагничивающим факторам несколько иные требования, чем те, которые имелись в виду Мэнном. Последний определял размагничивающий фактор при помощи магнитометрического измерения магнитного момента цилиндров разной длины. Иначе исследовал цилиндры Бенедикс (1902), который определял их намагничение баллистически, по потоку индукции в средней части их. Для практических целей вычисления

одних железных прутков. Ее наблюдения показывают, что m сильно разбавленных сердечников оказывается приблизительно на 20% меньше, чем целых,

индукции катушек, равномерно намотанных на весь цилиндр, баллистический размагничивающий фактор Бенедикса и даже магнитометрический Мэна, строго говоря, не могут быть применяемы: для этого следовало бы определить дроссельный размагничивающий фактор цилиндра и по нему вычислить дроссельную проницаемость формы цилиндра. Эта задача и была поставлена на очередь. Измерения М. А. Чупровой показали, что для практических расчетов, в пределах $6 < \Lambda < 37$, можно с успехом пользоваться магнитометрической проницаемостью формы, которая дана в моих таблицах и кривых. Она легко может быть вычислена также по следующей эмпирической формуле ¹⁾:

$$m = \frac{\Lambda^2}{2,72 \lg_{10} \Lambda - 0,69}.$$

Эта формула верна в пределах $9 < \Lambda < 28$.

Для тел с полузамкнутой магнитной цепью, напр. для тороида с разрезом ширины d при радиусах R и r , когда $3d < r$, я даю выражение

$$m = (2\pi R - d) \left(\frac{r}{d} + \frac{z}{r} \right);$$

на основании существующих данных z для тороида с круглым сечением следует принимать равным 7 ; для цепей с воздушным промежутком того же вида, как в динамомашинах, z можно принимать равным $1,6$.

Если разрез очень узок ($300 d < r$)

$$m = \frac{2\pi R}{d} = \frac{360}{\alpha},$$

где α — разрез тороида, выраженный в градусах.

При помощи величины m легко также может быть вы-

¹⁾ Подробный вывод и строгое обоснование приведенных здесь результатов см. в моих статьях: „Магнитные коэффициенты формы, вещества и тела“, Ж. Р. Ф. О., 46, стр. 22, 1914, и „Теория намагничивания тела в постоянном и переменном полях и ее приложение к практическим вопросам электротехники“, Телегр. и телеф. без пров., 7 выпуск 1920 г. (журнал, издаваемый в Н.-Новг. Компютером под ред. проф. В. К. Лебединского).

числена проницаемость в слабо меняющемся постоянном поле, напр. при телефонных токах; в этом случае

$$\mu_1 = \frac{dB}{dH};$$

я ее называю дифференциальной проницаемостью тела; по так называемой дифференциальной проницаемости (вещества) $\frac{dB}{dh}$ она вычисляется следующим образом:

$$\mu_1 = \frac{m \frac{dB}{dh}}{m + \frac{dB}{dh} - 1}.$$

Легко указать теперь, как вычислить коэффициент самоиндукции первичной обмотки индуктория или взаимной индукции прямой катушки с разомкнутой магнитной цепью:

$$L = \frac{4\pi n^2 s \mu_1}{l} \quad \text{и} \quad M = \frac{4\pi n_1 n_2 s \mu_1}{l}.$$

Ввиду практической важности найденных формул, не смотря на указанное хорошее совпадение теоретических вычислений с опытом, все же необходимо было подробно экспериментально разработать применимость данных мной правил расчета. Работами М. А. Чупровой в значительной мере выяснены пределы постоянства дроссельной проницаемости формы железного цилиндра при изменении силы поля и интенсивности намагничивания.

Следует заметить, что введенные мной коэффициенты m , k , μ_1 , и γ_1 не являются навязанными искусственно; действительно, для них удастся найти ряд замечательных соотношений, указывающих, что они глубоко проникают в природу этих явлений.

Так, если проницаемости тела эллипсоида по трем осям обозначить через μ_a , μ_b и μ_c , то

$$\frac{1}{\mu_a} + \frac{1}{\mu_b} + \frac{1}{\mu_c} = \frac{\mu + 2}{\mu}.$$

Если коэффициент вещества μ очень велик, как это бывает у железа, то μ_1 близко к m , а при $\mu = \infty$ проницаемость тела $\mu_1 = m$, проницаемости формы. Вследствие этого я нахожу для проницаемостей формы эллипсоида по трем осям m_a , m_b и m , что

$$\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} + \frac{1}{m_c} = 1.$$

На то же указывает теорема о наибольшей энергии размагничивания тела. Если тело очень короткое, то размагничивающее действие концов его очень сильно, и такое тело слабо намагничивается, а потому мало аккумулирует магнитной энергии. Если тело очень растянутое, то по устранении внешнего поля, вследствие большого остаточного магнетизма, оно не возвращает запасенной в нем энергии. Отсюда следует, что должна быть такая форма тела, при которой количество возвращаемой магнитной энергии есть максимум. Теоретические расчеты, сделанные с целью найти этот оптимум конструкции, показали, что этому требованию отвечают условия

$$k = \kappa \text{ или } m = \mu + 1.$$

Это значит, что наиболее выгодная форма сердечника катушки, рассчитанной на работу самопроизвольным размагничиванием, определяется условием, чтобы проницаемость формы сердечника равнялась проницаемости его железа. Так, напр., если последняя составляет 500, то, что легко найти по составленным мной таблицам, длина цилиндрического сердечника должна составлять 42 диаметра ($\Lambda = 42$).

Эта теорема, вытекающая из работ Релея, разъяснившего влияние гистерезиса на запас магнитной энергии, накопленной в железе индуктория, имеет большое значение для правильной конструкции индукционных катушек, применяемых в рентгеновской практике, в автомобильном деле и в других электромагнитных механизмах, как, напр., в новом трансформаторе Уильсонов. Этот вопрос в настоящее время, повидимому, назревает и в иностранной литературе¹⁾.

1) E. Dessauer, Phys. Zs. 22, 425, 1921; H. Wiesinger, Ann. d. Phys. 55, 401, 1918, затрагивают вопрос об аккумулировании энергии в железном сердечнике.

Поэтому представляется весьма желательным подтвердить на опыте полученные теоретические выводы и выяснить экспериментально вытекающую отсюда практическую пользу.

Таковы те результаты и новые задачи, к которым мы приходим, исследуя вопрос о намагничивании в постоянном поле тела, рассматриваемого как совмещающее в себе определенные геометрические и физические свойства. Это есть задача статического намагничивания.

Рассмотрим теперь те явления, которые протекают в теле при изменении внешнего магнитного поля. Если поле меняется медленно, то намагничение в каждый данный момент будет принимать то значение, которое определяется величиной поля, и потому оно не будет отличаться от статического. Если же поле меняется быстро—быстро меняет знак, быстро возникает или исчезает и т. д.,—то намагничивание в каждый данный момент будет отставать от быстрых изменений поля. Здесь мы имеем дело с динамическим намагничиванием.

Запаздывание намагничивания может происходить, прежде всего, вследствие токов Фуко, образующихся в поверхностных слоях тела и защищающих внутреннюю часть его от быстрых изменений внешнего поля. Кроме того, намагничивание может запаздывать еще вследствие особых специфических свойств вещества железа, не поддающегося мгновенным изменениям магнитного поля. Этот второй фактор, задерживающий намагничивание мягких сортов железа в очень слабых полях на целые минуты и часы, носит название магнитного последействия.

Выясним, какие процессы протекают при намагничивании ферромагнитного тела определенной длины и толщины, напр. железного цилиндра. Вследствие того, что тело это имеет конечную длину, магнитные массы на концах его уже при статическом намагничивании резко искажали законы намагничивания вещества. Ввиду же того, что тело это имеет некоторую толщину, в нем образуются токи Фуко, которые, в свою очередь, искажают процесс намагничива-

ния вещества. Таким образом геометрические условия, т. е. форма тела, при динамическом намагничивании выступают дважды.

Из переменных полей всевозможных типов я выбрал два наиболее простых и характерных случая: постоянное поле, изменяющееся скачком на определенную величину, и периодическое синусоидальное поле. Процесс, происходящий в теле после мгновенного изменения поля, я назвал процессом свободного изменения намагничивания тела; в быстрых периодических полях происходит вынужденное намагничивание тела.

До сих пор о намагничивании под влиянием внезапно возникшего поля мы располагали крайне скудными сведениями; влияние на свободное намагничивание специфического запаздывания так же, как и влияние токов Фуко, было одинаково мало исследовано. Лучше изучалось намагничивание стержней, проволок и пластинок в периодических полях и при том по преимуществу с точки зрения образования токов Фуко. Специфическое запаздывание в периодических полях исследовалось при недостаточно быстрых переменах поля, при этом не учитывалось влияние силы поля, и данные отдельных наблюдателей противоречили друг другу.

Задача выяснения этих явлений, в том виде, как я ее ставил в 1905 году, имела целью исследовать специфическое запаздывание, причину, наиболее интересную в смысле освещения механизма внутреннего строения ферромагнитного металла. Однако исследование ее требовало предварительного учета влияния токов Фуко на замедление намагничивания железа; поэтому, когда мы подошли к задаче исследования свободного динамического намагничивания, они по необходимости должны были стать предметом ближайшего рассмотрения. Этот вопрос, теперь разрешенный для бесконечно длинных стержней с теоретической и экспериментальной стороны Б. А. Введенским ¹⁾, дает возможность последовательно и систематически изложить всю задачу о намагничивании тела в переменном поле.

¹⁾ В. Wwedensky, Ann. d. Phys. 64, 609, 1921.

Соображения, изложенные в одной из работ ¹⁾, указывают на сложные явления, протекающие в коротком цилиндре при возникновении и исчезновении магнитного поля. Намагничивание внутренних частей сильно запаздывает относительно намагничивания поверхности, что влечет за собой замыкание магнитных линий центральной части поверхностным слоем и последующие сложные процессы устанавливания равновесия магнетизма в цилиндре. Вследствие гистерезиса в результате такого процесса может обнаружиться так наз. аномальное намагничивание, при котором северный полюс появляется на месте южного и наоборот. Это явление было впервые обнаружено Вальтенгофеном; оно привело его к гипотезе о колебаниях элементарных магнитов Вебера, которые при этом, якобы по инерции, переходят через нормальное положение равновесия. В действительности аномальное намагничивание может быть, повидимому, точно объяснено, если к нему подходить с точки зрения намечаемой мной здесь теории динамического намагничивания тела. Благодаря работам Введенского, когда выяснены процессы образования токов Фуко в бесконечно длинных стержнях, представляется возможным подвергнуть теоретической разработке вопросы о токах Фуко в коротких телах (шаре, эллипсоиде) и тем выяснить до сих пор незатронутый вопрос их развития в теле. Теоретическое исследование, надлежаще поставленное, должно привести к явлению Вальтенгофена и между прочим открыть путь к построению электромагнитов без остаточного магнетизма, каковой, как известно, нередко препятствует чистой работе электромагнитных приборов. Оно должно также выяснить законы образования токов Фуко в таких коротких телах, как якоря динамомашии и сердечники коротких катушек; многочисленные работы прежнего времени касались намагничивания в периодических полях исключительно бесконечно длинных стержней, проволок и пластинок.

Наметив общую картину изучения динамического намагничивания тела с точки зрения токов Фуко, я из-

¹⁾ Телегр. и телеф. без пров., I. с.

ложу относящиеся сюда результаты исследований Введенского ¹⁾.

Пока пластинки или проволоки сердечника электромагнита достаточно толсты (более 0,1 мм.), о запаздывании вещества железа говорить не приходится, так как запаздывание намагничивания вследствие токов Фуко значительно больше, чем тормозящее действие магнитной вязкости. Теоретические вычисления, вполне подтвердившиеся на опыте, дали следующее выражение для времени изменения (роста или исчезновения) магнитной индукции в бесконечно длинной цилиндрической проволоке радиуса ρ см. с удельной проводимостью σ и проницаемостью μ :

$$t = 4\pi \mu \sigma \rho^2 \zeta,$$

где ζ есть функция величины изменения потока индукции в проволоке. Если последний успел измениться на

50, 70, 80, 90, 99% своей величины,
то $\zeta = 0,063, 0,148, 0,215, 0,34, 0,75$.

В этих процессах проницаемость μ приходится принимать равной около 100 или 200. Подставляя эти значения в формулу, найдем, что в проволоке в 0,2 мм. диаметром индукция упадет до половины в течение 8 десятиллионных секунды. Это число, как и другие, для более толстых проволок, вполне подтверждается на опыте. В проволоках же тоньше 0,1 мм. обнаруживается с полной несомненностью магнитная вязкость; так, при диаметре в 0,04 мм. поток должен был бы измениться на половину в течение 4 стомиллионных секунды, в действительности же он изменяется от 10 до 100 раз медленнее.

Для того, чтобы оттенить все детали этого вопроса в его наименее предвзятой постановке, я позволю себе привести выписку из одной неопубликованной рукописи, относящейся к 1907 году, когда эти вопросы еще совсем не были изучены. Тогда я следующим образом ставил проблему исследования скорости изменения магнетизма ферромагнитного металла.

¹⁾ В. Wwedensky, Ann. d. Phys. 66, 100 1921.

„1. Предметом намеченных исследований является изучение хода во времени того внутреннего процесса, который протекает в ферромагнетике, когда он подвергнут действию магнитного поля, успевшего достигнуть своего статического состояния во время, весьма малое по сравнению с тем, в течение которого достигает статического состояния магнетизм ферромагнетика; другими словами, меня интересует течение и скорость этого процесса внутренних изменений, свободно протекающих в веществе под влиянием постоянного магнитного поля. Необходимо поэтому, чтобы последнее возникало, математически говоря, мгновенно.

„Как известно, процесс изменения намагничивания может быть рассматриваем как состоящий из двух частей: очень медленному изменению магнетизма, продолжающемуся минуты, часы и даже недели, предшествует очень быстрый его рост; здесь я буду говорить только об этом начальном кратковременном периоде.

„Отметим элементы, необходимые и достаточные для характеристики интересующего нас явления.

„2. Процесс можно считать изученным в основных его чертах, если будет найдена функция

$$J_t = f(t, H, J_0),$$

где J_t —напряженность намагничивания в момент t , считаемый от момента появления постоянного положительного или отрицательного поля H , и где J_0 —начальное намагничивание или остаточное, или обусловленное начальным полем H_0 . Кроме этих параметров, под знак функции f могут входить еще другие величины, как, напр., температура, давление и т. п. Действительно, раз этот закон будет найден, то легко будет уже определить и скорость этого процесса, т.-е. $\frac{dJ}{dt}$ для любого момента t при любых H и J_0 (или H_0), а также и для любого J_t , т.-е. функцию

$$\frac{dJ}{dt} = \varphi(J_t, H, J_0).$$

„Эту кривую $J_t = f(t, H, J_0)$, где H и J_0 постоянны для данного процесса и так же, как и другие условия, напр.,

температура, давление и т. д., могут быть различны для разных процессов, я в последующем изложении буду называть динамической кривой роста намагничения или динамической кривой первого рода

„3. Кроме хода этого простейшего явления меня может интересовать еще другое, более сложное и имеющее важное значение при решении вопроса; так как намагничение вообще возникает очень быстро, то возможно, что придется наблюдать только отставание магнетизма от поля, когда относительная скорость изменения последнего того же порядка, как и относительная скорость намагничения. Такую кривую я буду называть динамической кривой запаздывания намагничения или динамической кривой второго рода.

„4. Я рассматриваю эту задачу с совершенно отвлеченной точки зрения, не учитывая ее практической выполнимости: впоследствии на этой схематической канве тем рельефнее должны будут выступить все пробелы при исследовании этого вопроса.

„5. Ясно, что динамическая кривая первого рода есть частный случай динамической кривой второго рода; другой ее частный случай, обратный первому, т.-е. когда поле возрастает бесконечно медленно, есть обычная кривая намагничивания; ее я буду называть статической кривой намагничивания. В этом последнем случае J определяется только полем H и предыдущим статическим состоянием ферромагнетика. Вид этой функции нам известен достаточно хорошо.

„При исследовании намеченного здесь вопроса следует отметить некоторые пункты, заслуживающие особого внимания. Так, важно

„6. определить, не имеет ли кривая намагничивания первого рода такого начального хода, который свидетельствовал бы об отсутствии всякого запаздывания в этой начальной стадии;

„7. сравнить ход динамической кривой первого рода со статической кривой;

„8. определить кривую первого рода для больших начальных намагничений при больших и малых положитель-

ных и отрицательных полях H , т.е. исследовать появление и исчезновение дополнительного намагничения;

„9. определить кривую первого рода для нулевого начального намагничения и малых сил.

„10. В исследовании динамических кривых первого и второго рода особенный интерес имеет вопрос о максимальной величине намагничения J_{\max} . Пусть в этом случае J_{\max} , соответствующее мгновенно возникшему полю H , будет $J_{\max} = J_h + \Delta J$, где J_h — намагничение, соответствующее статическому полю H . Если $\Delta J > 0$, то мы имеем дело с инерцией намагничения. Тогда, при условии самопроизвольного упругого спадания этого лишка ΔJ , выдвигается вопрос о возможности резонанса ферромагнетика на периодическую силу H .

„11. Интересно определить скорость намагничивания в направлении, перпендикулярном направлению первоначального намагничения.

„12. Очень важно выяснить вопрос о влиянии температуры на ход кривых, и особенно той температуры, когда магнитность тела, прежде чем исчезнуть совершенно, в слабых полях достигает колоссальной величины. Быть может, что при этой температуре подвижность частиц наибольшая и потому здесь запаздывание совершенно исчезает, между тем как инерция намагничения проявляется наиболее резко“.

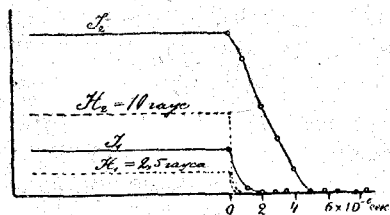
Такова программа, намеченная тринадцать лет назад, в начале наших исследований связи между магнетизмом и временем. Нельзя сказать, чтобы условия жизни в эти годы способствовали успеху научной работы; несмотря на это, многое посчастливилось сделать в намеченном направлении и на поставленные тогда программные вопросы удалось найти определенные ясные ответы.

Динамическая кривая роста намагничения, которую я чаще называю теперь кривой свободного намагничивания, была найдена в 1915 году Б. А. Введенским ¹⁾; подробно исследуя этот процесс, он получил кривые исчезновения, возникновения, уменьшения и увеличения намагничения в

¹⁾ л. с.

проводах разного диаметра и в зависимости от магнитной истории данного образца. Обращаясь к указанной программе, по пункту 2 мы можем ответить теперь, что время изменения магнетизма тем больше, чем больше величина этого изменения (фиг. 3). Поэтому размагничивание в обратном направленном поле длится больше, чем размагничивание после устранения поля. Намагничивание от $J=0$ и от $J \neq 0$ происходит почти одинаково быстро. По пункту 6 мы можем ответить отрицательно: намагничивание всегда требует времени для своего возникновения; однако ход этого процесса еще исследован недостаточно, чтобы дать определенные ответы на пункты 7 и 8. По пункту 10, наоборот, мы можем теперь определенно сказать, что инерции намагничивания, как таковой, наблюдать не приходилось; подробнее об этом будет сказано ниже. В пункте 11 затрагивается вопрос о поперечном намагничивании. Опыты Введенского показали, что происходящее при этом увеличение проницаемости и увеличение изменения намагничивания сопровождается замедлением процесса размагничивания. (Ср. фиг. 3). Влияния температуры в исследованных пределах (от 20° до 600°) не наблюдается. Выше 600° время размагничивания увеличивается, достигая максимума около 700° , а затем убывает (пункт 12).

Свободное изменение магнетизма длится, как мы видели,



Фиг. 3. Динамические кривые первого рода.

в течение миллионных долей секунды. Можно было бы думать поэтому, что при очень быстрых изменениях магнитного поля, напр. в поле, меняющемся сто миллионов раз в секунду, намагничивание не сможет следовать за полем и изменять знак вместе с ним.

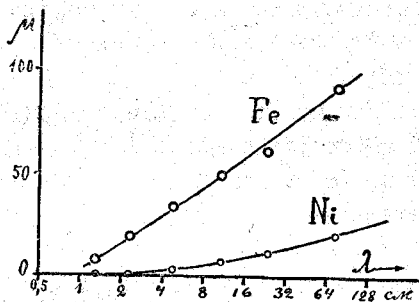
В 1911 г. мои исследования показали ¹⁾, однако, что магнетизм повинуется полям, меняющимся тысячи миллионов раз в секунду, и при этом

¹⁾ Ж. Р. Ф. О., 45, 103, 1913.; Phys. Zeitschr. 14, 561, 1913; Ann. d. Physik, 45, 133, 1914; 58, 105, 1919.

железо и никкель обнаруживают коэффициент магнитной проницаемости того же порядка, как и в слабых статических полях (около 100 железо и 20 никкель). Только при десятках тысяч миллионов перемен поля в секунду я нашел значительное уменьшение проницаемости, переходящее в полное исчезновение магнитных свойств при длине электрической волны в 1—2 см. (фиг. 4). Эти кривые могут быть рассматриваемы, как кривые запаздывания намагничивания или динамические кривые второго рода. Это—ответ на пункт 3 программы.

Для последних исследований необходимо было иметь в распоряжении средства образования электрических колебаний разной быстроты, от медленных до наиболее быстрых, при которых магнитные свойства исследуемых металлов принимают исчезающе малые значения. С этой целью был выработан ассортимент приборов, позволявших получать от 413 миллионов до 23 тысяч миллионов электрических колебаний в 1 секунду. Колебания эти, распространяясь по проволокам из исследуемого металла, испытывали поглощение, по которому вычислялась магнитная проницаемость μ . Наиболее короткие из этих волн (11,4 миллим.) представляют собой самые быстрые электрические колебания в проволоках, когда-либо достигнутые.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что при этих периодах не наблюдается зависимости проницаемости от силы поля; на фиг. 5 эти данные представлены в виде коротких прямых линий, нанесенных в области слабых полей (0,01 гаусса). В настоящее время я выяснил характер возбуждения искрой коротких электрических волн и при помощи 2-х методов вычислил силу магнитного поля в этих опытах¹⁾. Расчет по потенциалу вибратора и расчет по нагреванию

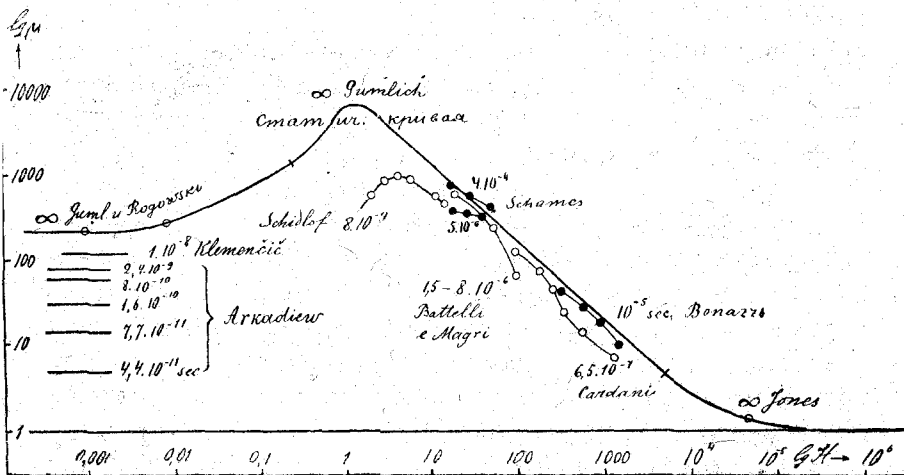


Фиг. 4. Динамические кривые второго рода.

1) Доклад в Моск. Физ. Общ. имени Лебедева 16 июня 1921 г.

термоэлемента, через который проходили распространявшиеся в проволоках волны, дали почти одно и то же значение максимальной силы тока волн в проволоках: по первому способу получается от 0,69 до 0,013 ампера, а по второму, — от 0,20 до 0,023 ампера. Отсюда легко вычисляется сила магнитного поля у поверхности проволоки, равная в среднем от 0,2 до 10 гаусс; в одном случае ($\lambda_0 = 10,63$ см., диам. проволоки 0,026 мм.) поле достигало 40 гаусс.

Проницаемость сильно зависит от поля при процессах, повторяющихся только миллионы раз в секунду, аналогичных в этом отношении намагничиванию в медленных полях и статических. Действительно, исследователи, определявшие проницаемость при коротких периодах, находили числа, сильно отличающиеся друг от друга: одни находили $\mu = 76$, (Кардани), другие $\mu = 600$ (Баттелли и Магри). Это объ-



Фиг. 5. Зависимость μ от H в многоперемежном поле.

ясняется, как я показал ¹⁾, тем, что исследуемый материал разными авторами испытывался в полях различной силы (2900 и 22 гаусс). Поэтому, если графически представить про-

¹⁾ Тел. и телеф. б. пров., 1. с.

ницаемость, полученную этими авторами, в зависимости от силы поля, то для периодов в миллионные доли секунды получаются кривые, весьма близкие к хорошо известной зависимости μ от H в постоянном поле (статическая кривая фиг. 5). Так как в моих опытах и в опытах указанных авторов намагничивание происходило в полях приблизительно одинаковой силы, то должно быть существенное различие между этими намагничиваниями разной быстроты. Поэтому представляется крайне интересным исследовать намагничивание в промежуточной области, при периодах в десяти- и стомиллионные доли секунды, где должна пропадать зависимость μ от поля.

Кривая уменьшения проницаемости (фиг. 4) по мере увеличения числа перемен магнитного поля в секунду может быть хорошо истолкована на основании построенной мной теории электромагнитного поля в ферромагнитном металле. Теория эта, непосредственно опирающаяся на гипотезу элементарных магнитов Вебера и на последующее развитие ее, данное Вейсом, предполагает, что элементарные магниты удерживаются в своем нормальном положении квазиупругой силой, под влиянием которой, при отсутствии трения, они могли бы совершать колебания с определенным периодом. Эта теория ¹⁾ мне дала возможность вычислить период T их согласованных вращательных колебаний, радиус r , затухание магнитов и их момент трения θ ; за меру последнего я принимаю половину критического трения, т.-е. такого, при котором период делается бесконечно большим, а движение аperiодическим. Вот числа T , r , θ и собственная длина волны λ , полученные мной для железа и никкеля:

	Fe	Ni
T	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$2,43 \cdot 10^{-10}$ сек.
λ	5,9	7,3 см.
r	$9,4 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$ см.
θ	7	5

¹⁾ Ж. Р. Ф. О., 45, 312, Phys. Zeitschr, 14, 828 1913.

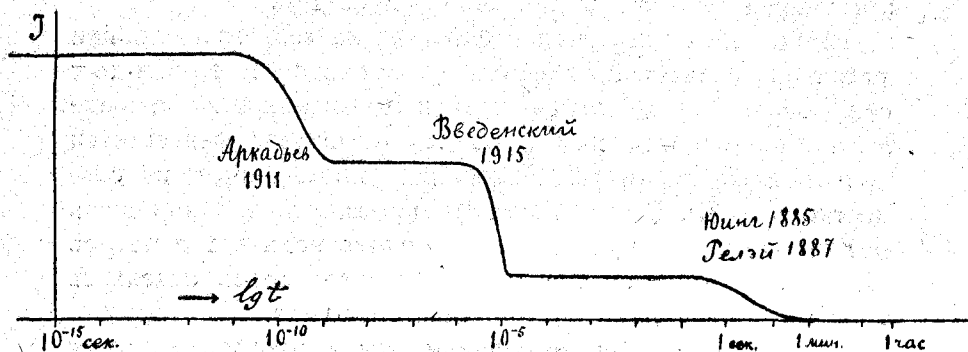
Мы видим, что размеры элементарных магнитов совпадают с размерами атомов; это заставляет нас отождествлять веберовский элементарный магнит с атомом. Трение, которым сопровождается движение магнитов, как видно из таблицы, в 3,5 или в 2,5 раза более того, при котором движение делается аperiодическим. Это указывает, что свободных колебаний указанного периода элементарные магниты не могут обнаружить, а потому здесь гипотеза Вальтенгофена оказывается несостоятельной: ни перехода через нуль, ни запрокидывания, ни тем менее резкого магнитного резонанса мы наблюдать не можем.

Если мы предположим, что торможение элементарных магнитов обуславливается внутренним трением той среды, в которой они вращаются, то подсчет дает для коэффициента ее трения резко разнящиеся величины: для быстрого вынужденного изменения намагниченности, происходящего в десятитысячемиллионные доли секунды, получается трение того же порядка, как в водороде, для свободного изменения намагниченности, длящегося около миллионной секунды, трение среды оказывается в 10 раз больше, чем в воде, а для магнитного последействия трение оказывается таким же, как в мягком воске.

В 1921 году Ганс (Америка) опубликовал исследование ¹⁾, в котором его ученик Лоярте измерял проникаемость никелевой проволоки для волн от 100,04 до 21,2 см. и нашел, что собственный период элементарных магнитов исследованного им материала лежит около 24,3 см. При помощи моей теории электромагнитного поля в ферромагнитном металле, которой Ганс целиком следует, он вычислил γ и Θ , для которой получил меньшее значение, чем я, именно 1,3 вместо 5. Это указывает уже на возможность свободных, хотя и очень сильно затухающих колебаний элементарных магнитов.

¹⁾ R. Gans und R. Loyarte, Ann. d. Physik 64, 209, 1921. R. Gans, 64, 250, 1921. Ганс допускает позаимствования из моих работ, сопровождая их резкой и несправедливой критикой некоторых моих положений. Я документально опровергаю нападки и выясняю его сознательные или несознательные заблуждения в статьях: W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 65, 643, 1921 и 66, 130, 1921.

На фиг. 6 построена обобщенная динамическая кривая первого рода, при чем абсциссами служат логарифмы вре-



Фиг. 6. Стадии намагничивания.

мени. При $t = 1$ сек. представлено магнитное последствие, при $t = 10^{-5}$ сек. процесс, исследованный Введенским, а при $t = 10^{-10}$ сек. то изменение намагничения, которое должно обуславливаться первым из указанных коэффициентов трения: этот процес должен был бы наблюдаться после бесконечно быстрого изменения поля, если бы это допускалось экспериментальными средствами. Интересно отметить существенное различие процессов при $t = 10^{-10}$ и при $t = 10^{-5}$ сек.: первый протекает со скоростью, не зависящей от степени намагничения, второй же длится тем дольше, чем больше изменение намагничения. Возможно, что разница происходит от различия в силе намагничивающих полей. От дальнейших работ следовало ждать детального исследования приведенной схематической диаграммы.

Вследствие этого В. А. Карчагин ¹⁾ в 1920 году предпринял изучение поглощения в железных проволоках электрических волн длиной от 2 до 42 метров. Вскоре он обнаружил, что в этом интервале проницаемость испытывает резкие изменения, колеблясь, в зависимости от λ , в

¹⁾ Доклад в Моск. Физич. О-ве и на VIII эд-техн. съезде.

пределах от 1,13 до 219. Ход кривой проницаемости указывает на возможность существования собственных колебаний и в этой области волн, при том со сравнительно малым затуханием (отношение затухания около 1,3).

Весной 1921 года Введенский взял на себя задачу найти собственные колебания в области периодов в 10^{-7} и 10^{-8} сек., справедливо ожидая, что исследованная им раньше магнитная вязкость может быть обусловлена медленными колебаниями магнитов. Измерения, выполненные им совместно с К. Ф. Теодорчиком ¹⁾, не замедлили обнаружить резкий максимум проницаемости около волн в 100 метров длины. Затухание элементарных магнитов здесь оказалось того же порядка, как и в опытах Карчагина.

Благодаря этим исследованиям, мы в настоящее время обладаем довольно полными сведениями о проницаемости железа в области волн от 1 см. до сотен метров длиной (до 705 метров), что позволяет нам говорить о спектре магнитной проницаемости ²⁾.

Укажу теперь на работы, которые не имеют прямой цели изучать магнитные свойства, но которые имеют большое значение для магнитных исследований.

Для оценки затухания элементарных магнитов необходимо иметь мало затухающие электрические колебания. Эта задача разрешалась Б. А. Миленцем, который применил лестничную решетку Вуда ³⁾. Для оценки силы магнитного поля электрических колебаний, которая, как мы видели, имеет кардинальное значение в магнитных задачах, часто приходится определять их амплитуду по длине искры в приемнике электрических волн. Измерению разрядных потенциалов при колебаниях была посвящена работа А. А. Леонтьевой ⁴⁾.

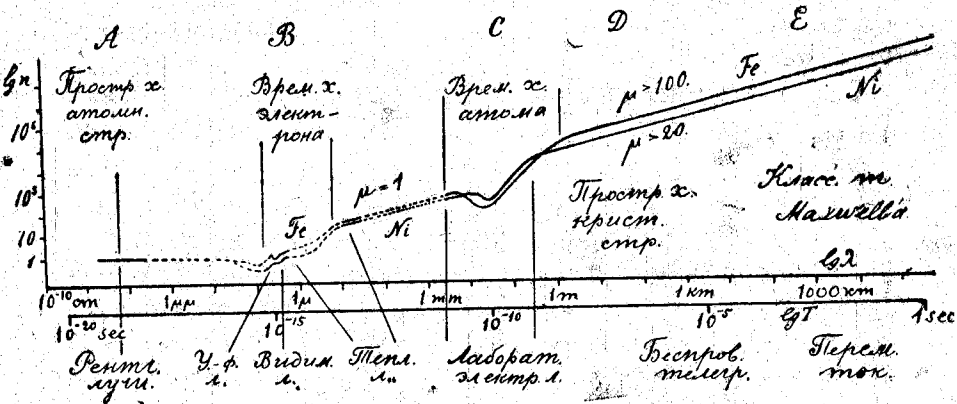
¹⁾ Доложено там же.

²⁾ W. Arkadiew. Das Spektrum der magnetischen Permeabilität. Phys. Zs. 22, 511, 1921.

³⁾ W. Arkadiew. Phys. Zs., 23, 33, 1922.

⁴⁾ A. Leontiewa, Phys. Zeitschr. 23, 35 1922.

Располагая проведенными выше данными и принимая во внимание оптическое свойство металлов, мы можем представить во всей полноте картину отношения ферромагнитного металла к электромагнитной волне, начиная от длинных электрических волн и кончая волнами рентгеновского света. На такой диаграмме, которую можно назвать электромагнитным спектром металла, мы можем различить 5 разных областей характеристического поведения металла. На фиг. 7 представлена, по данным 1920 года, зависимость показателя преломления железа и никкеля от длины волны и периода электромагнитного поля. В об-



Фиг. 7. Зависимость показателя преломления железа от длины волны, части E, при периодах в сотысячные доли секунды и более, металл вполне подчиняется классической теории Максвелла; его отношение определяется теми значениями проницаемости μ и проводимости σ , которые дают статические измерения. В области D возможно влияние соизмеримости линейных размеров кристаллов металлической массы с длиной распространяющейся в ней электромагнитной волны. В области D и C сказывается соизмеримость с периодом электрической волны найденных нами собственных периодов согласованных вращательных движений атома. Это—область временной характеристики элементарного магнита. Она начинается от волн в сотни метров и кончается при волнах в несколько миллиметров. Начиная с этого последнего

периода, металл ведет себя как немагнитный, обнаруживая проницаемость, равную I при постоянной проводимости, определяемой из измерений гальваническим током. При более быстрых колебаниях—от волн в несколько микронов вплоть до ультрафиолетового света (область В) выступают временные характеристики электронов, почему металл обнаруживает не только аномальную проницаемость, но и аномальную проводимость. В области А, где мы имеем дело с наиболее быстрыми из известных нам колебаний—с рентгеновыми лучами,—здесь показатель преломления с точностью до двухсоттысячной равен 1 ; за то тут сказывается новое обстоятельство—диффракция рентгеновых лучей, обусловленная соизмеримостью с длиной волны межатомных расстояний. Это—область пространственной характеристики атомной структуры.

Из сказанного мы видим, что собственным согласованным колебаниям элементарных магнитов принадлежит в электромагнитном спектре ферромагнитного металла своя определенная область, где Максвеллова теория не может быть применяема в ее классической форме. Соответствующее видоизменение ее, основанное на введении понятия магнитной проводимости, аналогичной электрической проводимости, мной было дано в упомянутой выше теории электромагнитного поля в ферромагнитном металле. Эта теория вполне объясняет своеобразный изгиб кривых в области С; от нее следует ждать разъяснения сложного хода кривой и в области D (не показанного на чертеже).

Таковы основные выводы, к которым приводит теоретическая обработка исчезновения магнитных свойств железа и никкеля при очень быстрых электрических колебаниях. Эта область спектроскопии, которую можно назвать магнитной спектроскопией, открывает путь к ряду исследований, которые должны пролить много света на структуру элементарного магнита и вместе с тем на строение материи.

Москва,

Физический Институт Университета.

Исследование микрокристаллических структур помощью лучей Рентгена.

Н. Е. Успенский и С. Т. Конобеевский.

Доложено в заседаниях Московского Физического О-ва имени П. Н. Лебедева 12-го и 26-го февраля и 30-го апреля 1920 года.

Диффракционные явления в лучах Рентгена, как известно, дают возможность исследовать спектры этих лучей и определять атомную структуру и константы кристаллов. Опыты Debye и Scherrer'a с диффракцией в аморфных телах и жидкостях пролагают путь к изучению структуры атомов из электронов. Недавно опубликованные опыты Июффе и Кирпичевой посвящены изучению диффракционных явлений в лучах Рентгена при прохождении их сквозь деформированные кристаллы.

Настоящая работа представляет из себя попытку использовать диффракционные рентгенограммы, как средство установления структуры тел, имеющих микрокристаллическое строение. Объектом исследования были выбраны металлы, которые, как известно, обладают микрокристаллической структурой.

Первоначально работы производились с диффракцией в проходящем свете, и потому для опытов употреблялись тонкие пластинки металлов. Однако, как оказалось в дальнейшем, опыты с отраженным светом также дают положительный результат, и потому в иных случаях можно освободиться от необходимости пользоваться тонкими пластинками, что явилось весьма существенным обстоятельством,

Попытки получения диффракции лучей в тонких металлических пластинках в проходящем рентгеновском свете делались неоднократно. Сюда относятся опыты Нурка, ¹⁾ Кеене ²⁾, Laub'a ³⁾, и Schmidt'a ⁴⁾. Все эти опыты дают ценный материал качественного характера, но не сопровождаются теорией явления.

Настоящая работа включает попытку построения теории наблюдаемых явлений, допускающей введение математического анализа получаемых рентгенограмм.

Диффракционные рентгенограммы металлических пластинок позволяют, во-первых, определить кристаллографические константы кристаллов исследуемого металла и, во-вторых, установить ориентировку отдельных кристаллических индивидуумов внутри тела данной пластинки.

Первая задача, т.-е. определение пространственной решетки металлических кристаллов, решается очень просто и удобно по методу, данному Debye'ем и Scherrer'ом ⁵⁾.

Решение второго вопроса, вопроса о взаимной ориентировке внутри металлической пластинки отдельных кристаллов, составляет специальную задачу настоящей работы.

Установка опытов.

Пучок рентгеновых лучей, проходя через 2 диафрагмы (2 м. и 1 м. в просвете) падал на металлическую пластинку (черт. 1). Пластинка прикреплялась воском к латунному кольцу, которое могло свободно ходить в другом кольце, установленном в особой раме на подшипниках, благодаря чему последнее могло быть повернуто вокруг горизонтальной оси на любой угол, отмечаемый по шкале. В опытах на отражение металлическая пластинка укреплялась перпендикулярно к плоскости латунного кольца. Вся система помещалась на вертикальном стержне, способном вращаться вокруг вертикальной оси, при чем углы поворота опять

¹⁾ Phys. Zeit. 1913,14.

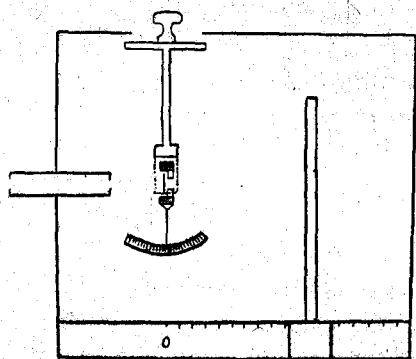
²⁾ " " 1913,18.

³⁾ " " 1914,3.

⁴⁾ " " 1916,22.

⁵⁾ Phys. Zeit. 1916,13.

таки отмечались на неподвижно укрепленном круге с делениями, выступавшем сверху над крышкой прибора. В тех случаях, когда требовалось во время экспозиции производить вращение металлической пластинки, оно вызывалось или с помощью часового механизма и посредством системы передач сообщалось шкиву, надеваемому на выступающую головку вертикального стержня, или же (в опытах на отражение) производилось от руки на $1-2^\circ$ через определенный промежуток времени (обычно через каждые 5 минут в течение 2—3 часовой экспозиции). Все три оси, вокруг которых пластинка могла поворачиваться пересекались в одной точке, той именно, куда должен был падать луч, прошедший сквозь диафрагмы. Проекция этой точки на горизонтальную плоскость определяла собою нулевое деление линейки, лежащей в основании прибора, по которой перемещалась муфта, несущая на себе штатив для фотографической пластинки. Весь прибор заключался в свинцовый ящик.



Черт. 1.

В качестве источника рентгеновых лучей употреблялась трубка Müller „Rapid“ с Pt—антикатодом, трубка Coolidge'a с W—антикатодом и трубка Rapid Müller'a с Rh—антикатодом. Фотографические пластинки фабрики Wratten и Wainwright. Продолжительность экспозиции от 2 до 6 часов. Нагрузка 4—9 м. а.

Описание результатов опыта.

Общий вид фотографий, полученных нами при прохождении пучка рентгеновых лучей сквозь металлические пластинки (толщина: Pt—0,05 mm; Al—0,2 mm; Cu—0,05 mm; Fe—0,2 mm.), в весьма значительной степени зависит от вещества антикатада трубки. Трубки с платиновым и воль-

фрамовым антикатадами дают рентгенограммы, в существенном напомирующие рентгенограммы Нурка (см. фиг. 4). Они показывают центральное пятно, т.-е. след луча, проникшего сквозь металл, и род лучистой фигуры, окружающей центральное пятно. Однако в то время, как Нурка лишь в единственном случае (платиновая пластинка) мог наблюдать известную симметрию, в расположении полос (или лучей), выходящих из центрального пятна, симметрия эта решительно выступает во всех почти полученных нами рентгенограммах (за исключением Fe); при этом для различных металлов (Al, Pt, Cu) можно усмотреть одинаковую закономерность в распределении отдельных полос вокруг центрального пятна. Другим усложнением наших рентгенограмм по сравнению с рентгенограммами Нурка является то обстоятельство, что полосы на большинстве снимков могут быть прослежены на большем расстоянии от центрального пятна, что влечет за собой 3 следствия: 1) дальние части полос в иных случаях разделяются, обнаруживая таким образом, что их более центральные части, которые лишь одни и видны на снимках Нурка и отчасти Schmidt'a, обладают сложным составом; 2) вследствие удлинения полос становится ясным, что они не следуют по прямым радиальным линиям, но являются скорее кривыми, при этом различной для различных полос кривизны; 3) на известном и для каждой полосы вполне определенном расстоянии появляются максимумы, либо в виде пятен, либо в виде дугообразных линий, пересекающих данную полосу, при чем в последнем случае линии эти намечают собою ряд более или менее ясно очерченных концентрических колец вокруг центрального пятна. Впрочем такого рода максимумы наблюдаются далеко не всегда; так, они отсутствуют в рентгенограмме платины, а также рентгенограммах меди, снятых при помощи трубки с Pt—антикатодом.

При употреблении жесткой трубки с родиевым антикатодом общая картина, оставаясь по существу той же, изменяется, однако, в сторону ослабления яркости радиальных полос и резкого усиления максимумов, которые, появляясь в большем числе в виде отдельных пятен, как бы создают впечатление хорошо известных рентгенограмм

Лаце, отличаясь от последних своим расположением, которое позволяет разместить их вдоль тех же радиальных полос, которые являются характерными для рентгенограмм, снятых с помощью Pt или W—антикатада. В этом случае особенно отчетливо можно наблюдать те концентрические кольца, на пересечении которых с радиальными полосами и лежат указанные выше максимумы.

В большинстве случаев при перпендикулярном падении рентгеновых лучей на металлическую пластинку получающаяся фигура кроме центра симметрии обнаруживает еще 2 линии симметрии, проходящие под углом 90° друг к другу; таким образом, каждая полоса правильно повторяется в каждом из 4-х квадрантов, на которые можно разбить всю фигуру; кроме того неизменно появляются две более резкие полосы на границе 1-го и 2-го, соответственно 3 и 4-го квадрантов. Изменение угла наклона пластинки по отношению к падающему лучу различно отзывается на фигуре рентгенограммы в зависимости от той оси, около которой поворачивается пластинка. Если за такую ось выбрать направление, перпендикулярное к направлению только что отмеченных двух пограничных полос, общая картина не меняется; соответственно тому и постоянное вращение пластинки во время экспозиции не нарушает несколько вида рентгенограммы. Наоборот, если осью поворота служит направление, параллельное двум пограничным полосам, фигура резко изменяется, отдельные полосы искривляются, и из двух линий симметрии остается лишь одна, именно та, которая перпендикулярна первоначальному положению пограничных полос; при соответствующем вращении, фигура в значительной мере расплывается, и сохраняют свой прежний вид лишь наиболее близкие к центру части полос. Эти опыты позволяют нам в каждом отдельном случае выделить в плоскости пластинки две взаимно перпендикулярные оси, определенные физически. В дальнейшем при анализе рентгенограмм мы и выбираем их за оси координат, при чем ось, вращение около которой оставляет рентгенограмму неизменной, будем называть осью x , перпендикулярную к ней— осью y .

Теория явления.

Сопоставляя полученные нами снимки с теми рентгенограммами, которые получаются при прохождении рентгеновых лучей сквозь вращающийся кристалл, мы могли отметить их весьма близкое сходство с последними. А потому, если только образующиеся фигуры должны быть отнесены за счет микрокристаллической структуры металлов, что, повидимому, сомнению не подлежит, то следует предположить, что внутри металлической пластинки имеется совершенно особое расположение кристаллов, носящее такой характер, что их суммарное, так сказать, статистическое действие по отношению к падающему рентгеновому лучу эквивалентно действию кристалла, вращаемого вокруг какой-нибудь одной оси. Подобное расположение мы имели бы, если бы все микрокристаллы внутри металлической пластинки были ориентированы вокруг некоторой, кристаллографически определенной, оси, т.-е., если бы какое-либо одно из направлений в кристаллической пространственной решетке оказывалось для любого из присутствующих кристаллов параллельным данной оси.

Согласно представлению Вульфа—Bragg'a каждый максимум обычной рентгенограммы следует представлять себе, как след луча, отраженного той или иной кристаллографической плоскостью. Если плоскость эта поворачивается, сохраняя постоянный угол с осью вращения, иными словами, огибая некоторый круглый конус,—отраженный ею луч меняет, вообще говоря, свое направление, и след его на фотографической пластинке или экране опишет при этом некоторую кривую. Так как далее, при вращении плоскости около неподвижной оси, угол падения изменяется, возрастая или убывая непрерывно, и так как, согласно известной формуле для отражения рентгеновых лучей от грани кристалла $n\lambda = 2d \cdot \sin \alpha$, длина волны отраженного луча есть функция угла падения, то отраженный луч, передвигаясь по фотографической пластинке, определит собою некоторый спектральный участок, где на фоне так называемого „белого“ излучения должны наблюдаться также и более яркие характеристические линии или „максимумы“. В силу того, что

налицо одновременно имеется несколько таких отражающих плоскостей, мы встречаем сразу несколько спектров под некоторыми углами друг к другу, спектров с различной степенью рассеяния в зависимости от величины характеризующего данную кристаллографическую плоскость межплоскостного расстояния— d . Подобные спектры получал еще De-Broglie ¹⁾.

Подойдем теперь несколько ближе к вопросу о характере движения луча, отраженного вращающейся плоскостью, и решим следующую задачу:

„Пусть в направлении оси Z распространяется луч и падает на перпендикулярно к нему поставленный экран, т.е. расположенный в плоскости xu . На пути луча помещаем зеркало, отражающее с обеих сторон, и вращаем это зеркало вокруг произвольной оси, проходящей через точку пересечения луча и зеркала. Отраженный луч передвигается в пространстве, и точка пересечения его с экраном движется по последнему. Определим кривую, по которой движение это происходит“ (см. черт. 2).

Примем за ось x направление проекции оси вращения на экран, за ось y —направление перпендикулярное. Тогда плоскость падающий луч—ось вращения совпадет с координатной плоскостью ZX , и угол, образуемый этой плоскостью с плоскостью падения луча на зеркало, будет равен углу φ , образуемому следом последней плоскости на экране xu с осью x . Точку пересечения отраженного луча с экраном будем определять координатами r и φ , при чем радиус-вектор r определяется из равенства:

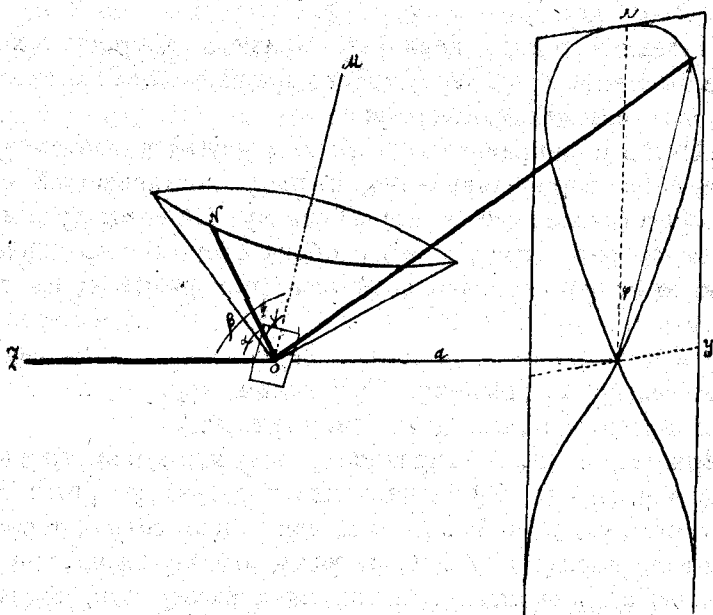
$$r = -d \cdot \operatorname{tg} 2\alpha, \dots \quad (1)$$

где d —расстояние от точки падения луча на зеркало до экрана, и α —угол падения, угол же φ найдется из соотношения между тремя углами, имеющими общую вершину в точке O : это именно 1) угол падения α , 2) угол падающего луча с осью вращения— β и 3) угол— γ = половине отверстия дополнительного конуса, огибаемого перпенди-

¹⁾ С. R. 1913, XI, 17.

куляром к отражающему зеркалу вокруг оси OM . Определяя угол между плоскостями ZOM и ZON , мы тем самым находим $\angle \varphi$:

$$\varphi = \arccos \pm \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cdot \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \dots \dots \dots (2)$$



Черт. 2.

при чем знак $+$ берется для значений $\alpha < \frac{\pi}{2}$, знак $-$ для $\alpha > \frac{\pi}{2}$.

Уравнение кривой в полярных координатах:

$$\cos \varphi = \pm \frac{K \sqrt{2} \sqrt{1 + \frac{r^2}{d^2} \pm \sqrt{1 + \frac{r^2}{d^2} - \frac{r}{d} \cos \beta}}}{\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{r^2}{d^2}}\right) \sin \beta} \dots \dots \dots (3)$$

$$K = \cos \gamma$$

В частном случае, когда $\beta = \frac{\pi}{2}$

$$\text{cs } \varphi = \pm \frac{\text{cs } \gamma}{\text{sn} \alpha} \dots \dots \dots (4)$$

и уравнение (3) переходит в

$$r = 2Kd \frac{\sqrt{\text{cs}^2 \varphi - K^2}}{\text{cs}^2 \varphi - 2K^2} \dots \dots \dots (5)$$

Для анализа кривых удобнее, впрочем, пользоваться не формулами (3) и (5), но вспомогательными формулами (1), (2) и (4). К ним мы присоединим здесь еще две. Это:

$$\frac{d\varphi}{d\alpha} = \pm \frac{\text{cs } \gamma \text{cs } \alpha - \text{cs } \beta}{\text{sn } \varphi \cdot \text{sn}^2 \alpha \text{sn } \beta} \dots \dots \dots (6)$$

и для $\beta = \frac{\pi}{2}$; $\frac{d\varphi}{d\alpha} = \pm \frac{\text{cs } \gamma \text{cs } \alpha}{\text{sn } \varphi \cdot \text{sn}^2 \alpha} \dots \dots \dots (7)$

Из формул (1), (2), (4), (6), (7) непосредственно вытекает следующее:

а) при данном β как координатный угол φ , так и радиус-вектор r являются функциями угла падения, при чем $\text{cs } \gamma$ — величина, служащая характеристикой отражающей плоскости, играет роль параметра, определяющего собой целое семейство кривых.

б) Кривые симметрично расположены относительно оси x , в случае же, когда $\beta = \frac{\pi}{2}$, то и относительно оси y .

в) Кривые проходят через центральное пятно в случае (4) всегда, в общем же случае (2), если $\text{cs } \gamma \leq \text{sn } \beta$.

д) Каждая кривая соответствует интервалу углов $\beta - \gamma < \alpha < \beta + \gamma$, а так как в то же время α не может быть меньше 45° и больше 135° (при $\alpha < 45^\circ$ и $\alpha > 135^\circ$ для $r = -d \text{tg} 2\alpha$ получается отрицательное значение, что не имеет физического смысла), то при $\beta - \gamma > 45^\circ$ или $\beta + \gamma < 135^\circ$ кривая замкнута (φ при некотором значении α проходит через 0), при $\beta - \gamma < 45^\circ$ и $\beta + \gamma > 135^\circ$ — кривая гиперболична. Если β постоянно, это условие равносильно тому,

что кривая замкнута для небольших значений угла γ и разомкнута для больших.

$$e) \text{ Допустим, что } \alpha = \frac{\pi}{2}, \text{ тогда } \operatorname{cs} \varphi = \frac{\operatorname{cs} \gamma}{\operatorname{sn} \beta} \quad (I)$$

$$\text{или } \operatorname{cs} \varphi = \operatorname{cs} \gamma \quad (II)$$

при этом $r = 0$.

Это означает, что касательные к кривой, проведенные через центральное пятно, образуют с координатной осью x углы, определяемые соотношением I и II. Зная один из углов, входящих в правую часть формулы I, например угол β , и определяя $\angle \varphi$, легко находим другой угол γ и таким образом определяем наклон вращающегося зеркала по отношению к оси вращения; наоборот, зная $\angle \gamma$, подобным же образом находим угол наклона оси вращения по отношению к падающему лучу. В случае II, когда имеем двусторонне симметричную фигуру, угол γ прямо равен углу наклона касательной для данной кривой к оси x . Если β мало отличается от 90° , то изгиб кривой в начальной части незначителен, и направление касательной почти совпадает с самой кривой. (В случаях, когда на рентгенограмме на сравнительно слабом фоне полос хорошо выражены отдельные максимумы, удобно пользоваться формулой:

$$\operatorname{cs} \gamma = \operatorname{cs} \varphi \cdot \operatorname{sn} \alpha$$

или же

$$\operatorname{cs} \gamma = \operatorname{cs} \varphi \cdot \operatorname{sn} \alpha \cdot \operatorname{sn} \beta + \operatorname{cs} \alpha \cdot \operatorname{cs} \beta$$

где $\operatorname{cs} \varphi$ определяется по расстоянию гомологичных максимумов в двух соседних квадрантах, а $\operatorname{sn} \alpha$ по расстоянию этих максимумов от центрального пятна).

f) Точка перегиба $\frac{d\varphi}{d\alpha} = 0$ для случая (7) совпадает с о координатной системы, для общего же случая (6) она находится из равенства

$$\operatorname{cs} \alpha = \frac{\operatorname{cs} \beta}{\operatorname{cs} \gamma}$$

и лежит тем дальше, чем больше γ .

g) Среди кривых, определяемых величиною $\angle \gamma$, имеется

одна кривая ($\text{cs } \gamma = 0$), представляющая собою коническое сечение, уравнение которого:

$$\frac{x'^2}{d^2 \text{ctg}^2 \beta} - \frac{y^2}{d^2} = 1$$

$$\frac{x'^2}{(1 - \text{ctg}^2 \beta)^2} - \frac{y^2}{1 - \text{ctg}^2 \beta} = 1$$

с началом в точке $x = \frac{d \text{ctg } \beta}{1 - \text{ctg}^2 \beta}$; $y = 0$. В зависимости от

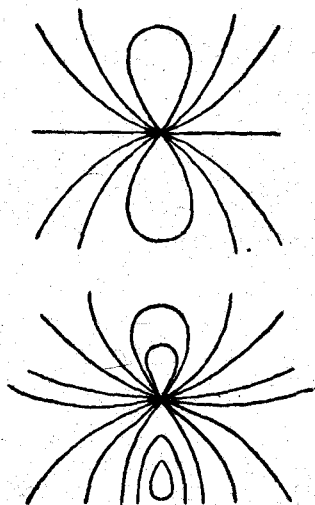
значения $\text{ctg } \beta$ эта кривая будет или гиперболой, или эллипсом, или же, в частном случае $\beta = \frac{\pi}{2}$, прямою линией, совпадающей с осью y .

Общий вид кривых представлен на чертеже 3.

Так как яркость любого элемента кривой при прочих равных условиях пропорциональна $\text{cs } 2\alpha$, то наиболее интенсивными оказываются центральные части кривых, более же удаленные части их выражены лишь очень слабо, и таким образом наблюдаемая картина должна представляться в виде отдельных несколько искривленных лучей, выходящих из центрального пятна.

Если от развитой здесь схемы перейдем теперь к случаю действительного отражения пучка рентгеновых лучей от атомных плоскостей вращающегося кристалла, то одну из величин, входящую в наши формулы, именно угол γ , можем сейчас же выразить через соответствующие индексы отражающей плоскости, как только будет известна та ось, около которой вращение кристалла происходит.

Основная ячейка пространственной решетки в общем случае определяется 3-мя ребрами, которые мы обозначим



Черт. 3.

здесь в виде векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , и 3-мя углами между ними. Выберем направление этих ребер за оси координат x , y , z и выразим косинусы углов, образуемых перпендикуляром к любой кристаллографической плоскости (h, k, l) с осями координат, через индексы этой плоскости. Получаем следующее векториальное выражение:

$$cs \gamma_x = \frac{h \sqrt{A^2}}{\sqrt{h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 + hk(A, B) + hl(A, C) + kl(B, C)}} \quad (8)$$

где $\bar{A} = [\bar{b}, \bar{c}]$; $\bar{B} = [\bar{a}, \bar{c}]$ и $\bar{C} = [\bar{a}, \bar{b}]$ — векторы граней элементарной ячейки пространственной решетки.

Для ортогональной системы имеем:

$$\bar{A}^2 = b^2 c^2; \bar{B}^2 = a^2 c^2; \bar{C}^2 = b^2 a^2; (\bar{A}, \bar{B}) = (\bar{A}, \bar{C}) = (\bar{B}, \bar{C}) = 0,$$

и уравнение (8) переходит в

$$cs \gamma_x = \frac{h \cdot bc}{\sqrt{h^2 b^2 c^2 + k^2 a^2 c^2 + l^2 a^2 b^2}} \dots \quad (9)$$

Наконец, для кубической системы, к которой, повидимому, принадлежит большая часть металлических кристаллов $a = b = c$ и выражение (8) принимает следующий простой вид:

$$cs \gamma_x = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; cs \gamma_y = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ и т. д. } \dots \quad (10)$$

Если имеем дело с кристаллами правильной системы и ось вращения образует с осями координат углы, косинусы которых обозначим a , b и c , то для $cs \gamma$, входящего в наши формулы (2) — (7), легко получается выражение:

$$cs \gamma = \frac{ah + bk + cl}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \quad (11)$$

Когда ось вращения обладает определенной кристаллографической характеристикой, т.е. когда могут быть указаны 2 узла пространственной решетки, через которые эта

ось проходит, то, помещая начало координат в один из узлов и обозначая координаты другого узла через ξd , ηd и ζd , где d —параметр решетки, а ξ , η и ζ —целые числа, имеем понятно:

$$a = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} \text{ и т. д.} \dots \quad (12)$$

Следовательно, для любой оси числитель формулы (11) может быть представлен суммой целых рациональных чисел, а знаменатель в виде квадратного корня из суммы целых и положительных чисел.

Для того, чтобы иметь возможность применить формулу (11), необходимо, конечно, удостовериться, что кристаллы исследуемого металла принадлежат к правильной системе. Это позволяет сделать формула для отражения рентгеновых лучей

$$\lambda = \frac{2d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cos \alpha,$$

так как только для правильной системы величина $\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, определяемая опытным путем, должна остаться постоянной. Если же принадлежность кристаллов к правильной системе установлена, то, найдя при помощи (2) или (4) значение $\cos \alpha$ для всех присутствующих на снимке полос, при чем каждая полоса по положению на ней спектральных максимумов легко определяется, как отражение от той или иной кристаллографической грани (если, конечно, известен состав излучения трубки), мы можем сопоставлять полученные таким образом величины с вычисленными по формуле (11) для различных направлений оси вращения. Этим способом можно, наконец, подобрать ту ось, которая и служит осью ориентировки микрокристаллов. Впрочем кажущаяся на первый взгляд неопределенность подобного способа решения задачи в исследованных случаях не имеет места, и решение оказывается однозначным и значительно более простым.

При получении рентгенограмм от металлических пластинок приходится прежде всего учитывать некоторые фи-

Т а б л и ц а 1.

№№ По поряд- ку.	cs α	Индексы h, k, l и число отражающих плоскостей.	cs α $\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	∠ γ		Вычисл. по формуле cs γ = $\frac{2h+k+l}{\sqrt{6}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
				Для про- ходящего луча.	Для отражен- ного луча.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1	.130	(111) — 8	.075	21°20'	—	19°28'
2		111		90°—	—	90°—
3		111		—	64°12'	61°52'
4	.153	(200) — 6	.076 ₄	36°30'	—	35°27'
5		020 } 002 }		—	— 1)	65°54'
6	.213	(220) — 12	.075 ₄	—	30°	30°—
7		220, 202 } 022 }		52°26'	—	54°44'
8		220, 202		74°14'	—	73°13'
9		022		—	90°	90°—
10	.251	(113) — 24	.075 ₇	41°22'	—	42°24'
11		113, 131 } 311, 311 }		— 2)	—	14° 8'
12		311 } 131, 113 }		63°23'	—	60°30'
13		131, 113		—	—	90°—
14	.261	(222) — 8	.075 ₃	74°14'	—	75°45'

$$\cos \vartheta \quad \angle \frac{\pi}{2} - \vartheta.$$

З а м е ч а н и я.

8.

0	0
0	0 ⁰
.816	54 ⁰ 44'
—	—
0	0 ⁰
.707	45 ⁰
.5	30 ⁰
0	0 ⁰
.5	30 ⁰
1	90 ⁰
.426	25 ⁰ 15'
0	0 ⁰
0	0 ⁰
.727	46 ⁰ 40'
.727	46 ⁰ 40'
.426	25 ⁰ 15'

1) При падении луча под $\angle 120^{\circ}$ к поверхности пластинки в 1 и 4 квадрантах появляется полоса соответствующая $\angle \gamma = 69^{\circ}1'$.

2) Отсутствие максимума объясняется из рассмотрения формулы $\cos \varphi = \cos \gamma / \sin \alpha$, где для $\angle \varphi$ по подстановке значений из гр. 2 и 7 получается мнимое значение, т.е. кривая замкнута ранее пересечения с окружностью (113).

15		222	—	3)	—	19°28'	0	0°
16		222	90°	—	—	90°—	0	0°
17		222,222	—	—	—	61°52'	.816	54°44'
18	.303	(400) 6	.075 ₈	—	—	—	—	—
19		400	—	—	—	35°27'	0	0°
		040,004	—	—	51°07'?	65°54'	.707	45°—
20	.331	(331) 24	.075 ₉	—	—	—	—	—
21		331,313	—	—	21°12'	20°31'	.324	18°50'
		133	—	—	38°29'	—	0	0°—
22		331,313	—	—	—	41°28'	.649	40°30'
		133	—	—	—	—	.649	40°30'
23		133,133	—	—	—	68°—	0	0°—
		331,313	—	—	67°44'	—	.973	77°—
24	.338	(420) 24	.075 ₆	—	—	79°13'	.324	18°50'
25		420,402	—	—	24°14'	20° 6'	.316	18°30'
26		204,240	—	—	—	43° 5'	.632	39°10'
27		024,042,420,402	—	—	57°50'	56°47'	.316	18°30'
28		204,240	—	—	90°—	90°—	.632	39°10'
29	.371	(422) 24	.075 ₇	—	—	79°29'	.949	71°30'
30		422	—	—	—	0	—	—
31		242,224	—	—	34°19'	33°33'	.289	16°50'
32		422,422	—	—	49°20'	48°12'	.577	35°15'
33		242,224	—	—	—	60°—	.866	60°—
		422	—	—	—	70°32'	0	0°—
34		242,224	—	—	79°55'	80°24'	.289	16°50'
		242,224	—	—	—	—	.866	60°—
	.394	(333) и (115)	.075 ₉	—	—	—	—	—

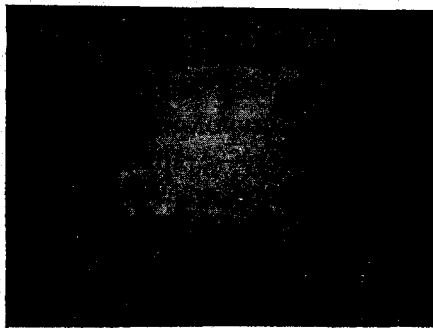
3) Вследствие малой величины $\angle \varphi$ измерить его со сколько-нибудь значительной точностью не представляется возможным.

зические условия. Как платиновый, так и вольфрамовый антикатоды, которыми нам по преимуществу приходилось пользоваться, дают обильное „белое“ излучение и значительное число (до 13 по Siegbahn'у) спектральных сравнительно мягких характеристических линий серии L. Сложность излучения является первым обстоятельством, весьма существенно затрудняющим кристаллографический анализ. Вторым таким обстоятельством служит мягкость характеристических лучей серии L, в силу чего общее их поглощение в толще просвечиваемого металла может оказаться весьма значительным; получающиеся поэтому в результате прохождения рентгеновых лучей спектры могут состоять лишь из непрерывной, более жесткой белой части излучения, что и наблюдается, например, в случае платиновой пластинки. Кроме того необходимо учитывать и возможность избирательного поглощения отдельных характеристических лучей металлом, что несомненно имеет место и в произведенных нами опытах, как показывает сравнение рентгенограмм, полученных при помощи различных антикатодов. Помимо затруднений, вносимых в задачу истолкования экспериментальных результатов сложностью излучения Pt и W и сравнительной мягкостью его характеристической части, последнее обстоятельство, т. е. избирательное поглощение лучей металлом, ведет к появлению вторичной радиации в просвечиваемом металле, которая вуалирует фотографическую пластинку. Избежать всех этих затруднений можно, употребляя трубки с антикатадами, дающими более жесткое и менее сложное по составу характеристическое излучение, излучение серии K. Благодаря любезности проф. Ю. В. Вульфа нам удалось воспользоваться трубкой с родиевым антикатодом и сделать при помощи ее несколько снимков, позволивших, например, установить структуру металлов меди и платины, каковая задача не могла быть вполне разрешена ранее при употреблении трубок с Pt и W антикатадами. Кроме того можно получить значительно более удовлетворительные результаты, пользуясь даже излучением серии L, если падающий рентгенов луч направлять не перпендикулярно к плоскости металлической пластинки, но заставлять его падать под небольшим сколь-

зящим углом на поверхность последней, при этом непременно так, чтобы ось ориентировки микрокристаллов (ось x) оказывалась перпендикулярной к падающему лучу. В наших опытах пластинка еще вращалась во время экспозиции вокруг той же оси на некоторый небольшой угол (до 16°). При такой установке на фотографическую пластинку падают лучи, отраженные главным образом поверхностными слоями металла и, следовательно, только мало поглощенные. Способ получения „отраженных“ рентгенограмм оказывается чрезвычайно существенным и в другом отношении. Как увидим из дальнейшего, оказывается, что рентгенограммы, полученные в проходящем и в отраженном свете во многих отношениях различаются между собой, и только приняв во внимание особенности тех и других, возможно прийти к более или менее исчерпывающим заключениям о характере микрокристаллической структуры исследуемого объекта.

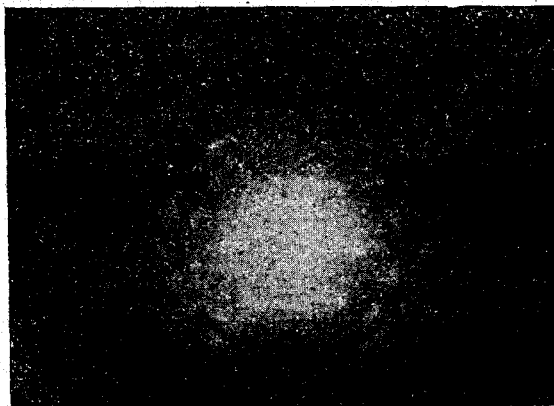
Алюминий.

Рентгенограммы Al—пластинки представлены на фиг. 1 и 2; из них первая получена при помощи вольфрамового антикатада (пластинка поставлена так, что перпендикуляр к ней составляет с падающим лучем угол в 30°), вторая — при помощи трубки с родиевым антикатодом. Фиг. 1 имеет вид звезды, центр которой совпадает со следом пучка первичных лучей, прошедших пластинку насквозь, и ряда концентрических кругов, из которых большинство лишь намечено дугообразными линиями, лежащими на пересечении кругов с отдельными лучами звезды. Легко замечается тот факт, что для каждого из кругов имеются свои особые лучи,



Фиг. 1.

в направлении которых круги эти особенно резко выражены,—обстоятельство, позволяющее рассматривать дугообразные части окружностей как максимумы или, что то же, спектральные линии соответствующих полос. Вообразим, что дугообразные линии замкнулись в полные кольца, тогда мы получим круги Деbye'я; представим, наоборот, что промежуточные части кругов исчезли и остались лишь линии, пересекающие отдельные полосы звездообразной фигуры,—получим нечто подобное спектрам De-Broglie. Очевидно, имеющийся у нас случай средний, результат беспорядочно-



Фиг. 2.

го расположения некоторой части микрокристаллов, с одной стороны (круги Деbye'я), и вращения, т.е. ориентировки остальных микрокристаллов около некоторой кристаллографической оси,—с другой стороны.

Рентгенограммы Al пластинки, снятые с помощью Rh излучения (фиг. 2), также могут быть рассматриваемы, как комбинация радиальных полос с кольцами. Однако, в силу того обстоятельства, что в составе лучей, испускаемых Rh антиматодом, почти совершенно отсутствует разнородное белое излучение и, наоборот, резко выражены две характеристические линии ($\lambda_\alpha = 0,619$ и $0,615 \times 10^{-8}$; $\lambda_\beta = 0,547$ и $0,537 \times 10^{-8}$ ¹⁾), полученную картину можно скорее оха-

¹⁾ Siegbahn u. Friman, Ann. d. Phys. 1916, 5.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Рабочая группа

рактизовать, как семейство концентрических кругов, расположенных в известных направлениях, различных или различных кругах. Такое представление делает принципиально возможным воспользоваться методом Debye'я и Scherrer'а для выяснения атомной структуры кристаллов Al¹⁾. Ввиду этого, а также и того, что рентгенограмма, снятая жесткими лучами Rh, гораздо богаче и полнее рентгенограмм, полученных с помощью W или Pt антикатодов, мы и воспользуемся ею для выяснения особенностей микрокристаллического строения Al пластинки.

В таблице 1 графы 2, 3 и 4 дают для каждого из присутствующих на рентгенограмме кругов: гр. 2—косинусы углов падения лучей, лежащих на поверхности конуса, пересекающегося с фотографической пластинкой по данному кругу, гр. 3—индексы отражающей плоскости, и гр. 4—отношение cs -ов углов падения к корню квадратному из квадратов индексов, т. е. величину, равную $\frac{\lambda}{2d}$, где λ —длина волны

соответствующей характеристической линии Rh—излучения, d —параметр решетки. Эта величина для кристаллов правильной системы должна быть постоянной. В нашей таблице приведены данные лишь для кругов, образуемых более яркой линией родия λ_{α} с длиной волны $0,619-0,615 \times 10^{-8}$ (по Siegbahn'у), и, как можно видеть, величина эта остается почти постоянной, колеблясь в пределах от $0,075_0$ до $0,076_4$. Гр. 3 заключает в себе комбинации или только нечетных или только четных индексов: это позволяет вывести заключение, что основная ячейка пространственной решетки кристаллов Al есть куб с центрированными гранями²⁾. Гр. 4 дает возможность определить параметр этой решетки: среднее значение

$$\frac{cs\alpha}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = 0,075_7; \text{ принимая длину волны дублета } \lambda_{\alpha_1} \text{ и } \lambda_{\alpha_2} \text{ за } \frac{0,619+0,615}{2} \times 10^{-8} \text{ и деля эту величину на } 2 \times 0,075_7,$$

1) Phys. Zeitschr. 1916, 13.

2) Debye u. Scherrer, loc. cit.

получаем для d значение

$$4,07 \times 10^{-8},$$

что вполне согласуется с результатами Scherrer'a ¹⁾.

Таким образом первый вывод, который можно сделать касательно микрокристаллов Al, будет тот, что, несмотря на механическую обработку металлической пластинки, никакой сколько-нибудь заметной деформации пространственной решетки кристаллов не наблюдается.

Гр. 5, 6, и 7 дают величину угла между осью вращения (ориентировки) микрокристаллов и перпендикуляром к отражающей кристаллографической плоскости; из них в гр. 5 и 6 приведены экспериментальные данные для проходящего луча и луча, отраженного от внешней поверхности пластинки: $\angle \gamma$ высчитывается здесь по формуле $\gamma = \arccos(\sin \varphi \cdot \sin \alpha)$, где φ — координатный угол спектрального максимума, а α — угол падения; в графе же 6 $\angle \gamma$ вычисляется по формуле (II), при чем за ось вращения выбирается ось с характеристикой 211.

$$\cos \gamma_1 = \frac{2h+k+l}{\sqrt{6}\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots \dots \dots (I3)$$

Выбор именно этой оси сейчас станет нам понятным. В направлении $\varphi = 90^\circ$ мы имеем максимумы на кругах, соответствующих плоскостям 111, 220 и 420; воспользуемся двумя первыми и примем в соображение тот факт, что на окружности, образуемой плоскостью 200, соответствующий максимум отсутствует. Тогда согласно формуле (II) можем написать:

$$\left. \begin{array}{l} a+b+c=0 \dots \dots (A) \\ c \pm b=0 \dots \dots (B) \end{array} \right\} \neq 0 \dots (C)$$

$$a \text{ также } a^2 + b^2 + c^2 = 1 \dots (D)$$

В силу условия (c) в равенстве (B) следует взять знак —, и из 3-х уравнений (A), (B) и (D) легко получаем:

$$a = \frac{2}{\sqrt{6}}; b = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{ и } c = \frac{1}{\sqrt{6}}, \text{ т.е. } \cos \gamma_1 = \frac{2h+k+l}{\sqrt{6}\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \text{ } ^2)$$

¹⁾ Phys. Zeitschr., 1918, 2.

²⁾ В числителе формулы знаки роли не играют, а потому мы все их принимаем за положительные.

Сравнение гр. 5 с гр. 7 показывает в большинстве случаев удовлетворительное совпадение величин наблюдаемых и вычисленных. Известное расхождение (до 3°) должно найти себе объяснение в трудности точного измерения координатного угла, так как максимумы на рентгенограмме представляются не в виде точек, но в виде пятен, часто довольно размытых и имеющих вытянутую форму. Отсутствие некоторых максимумов (напр., № 33) также следует отнести за счет малой интенсивности более удаленных от центра колец.

Однако несомненное отсутствие таких максимумов, которые повидимому должны были бы быть достаточно резко выражены (№№ 3, 5, 6, 9, 13 и т. д.), заставляет искать более общую картину пробелов в графе 5. Оказывается, что эти пробелы до известной степени восполняются другими рентгенограммами. Так, алюминиевая пластинка, снятая в отраженном свете способом, указанным выше, дает две яркие полосы в направлении под углом $64^\circ 12'$ к вертикальной оси и полосу под 90° . Из рассмотрения спектрального состава этих полос, оказывается, что две первые соответствуют октаэдрической грани кристаллов—(111), вторая же есть отражение от грани (220); таким образом мы находим здесь недостающие №№ 3 и 9. Далее, рентгенограммы (фиг. 1) пластинки, наклоненной таким образом, что ось вращения составляет с падающим лучем угол в 120° , показывает в I и IV квадрантах (верхняя половина) спектральные полосы, соответствующие кубической грани (200) и направленные по отношению к координатной оси x (вертикальная ось) под $51^\circ 22'$. Если рассчитать по формуле $cs \gamma = cs \varphi \cdot \sin(120^\circ) \sin \alpha + cs(120^\circ) \cdot cs \alpha$, то для угла γ получится значение $\gamma = 69^\circ 1'$, т.-е. достаточно близкое к соответствующей величине № 5 граф. 7 ($\gamma = 65^\circ 54'$).

Эти результаты заставляют предполагать, что для проходящего сквозь пластинку луча и луча, направленного параллельно ее поверхности, отражающими плоскостями являются различные кристаллографические грани; так, если проходящий луч достигает фотографической пластинки, отражаясь от плоскости $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, то при повороте на 90° он на эту плоскость уже не попадет, а отразится от плоскости 111 . Разумеется, это будет возможным только тогда, когда

вращение кристаллов вокруг оси совершается лишь на некоторый ограниченный угол, как бы около некоторого среднего положения.

Исходя из того, что обе половины (правая и левая) рентгенограммы обладают во всех своих частях совершенно одинаковой интенсивностью и что ось вращения 211 проходит параллельно поверхности металлической пластинки, приходится заключить, что таким средним положением кристаллов Al будет положение, когда две октаэдрические грани, параллельные оси вращения, расположены перпендикулярно к поверхности пластинки, и перпендикулярно же к ней направлена одна из осей симметрии 2 порядка.

Мы имеем возможность теперь решить, какие из кристаллографических плоскостей должны отражать луч, проходящий сквозь пластинку алюминия и направленный перпендикулярно к оси ориентировки микрокристаллов. Это будут, главным образом, те плоскости, которые или параллельны оси симметрии 2 порядка $01\bar{1}$ или же образуют с ней небольшие углы. В гр. 8 приведены значения косинусов углов, образуемых перпендикулярами различных кристаллографических плоскостей с осью $01\bar{1}$ по формуле

$$\cos \vartheta = \frac{k-1}{\sqrt{2} \sqrt{h^2+k^2+1^2}} \dots \dots \dots (14)$$

а также величины углов, составляемых этой осью с отражающими плоскостями. Условие параллельности равносильно условию $\cos \vartheta = 0$.

Как видно из табл. I, все почти пустые места гр. 5 оказываются там, где гр. 8 дает для $\cos \vartheta$ значение $> 0,5$ (прибл.) и для угла $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ значение больше 30° . Конечно, есть и исключения, так как примененный здесь способ вычисления носит лишь приближенный характер и не учитывает влияния величины $\angle \gamma$, также как и изменения условий для плоскостей с большими индексами, но все же для \cos -ов, равных нулю, с одной стороны, и близких к единице — с другой, совпадение достаточно удовлетворительное и говорит за правильность сделанных предположений.

Максимумы, отсутствующие на рентгенограмме проходящего луча, мы, как было уже выше сказано, находим в рентгенограммах, полученных путем отражения рентгеновых лучей от поверхности пластинки. Так как для алюминиевой пластинки такого снимка нам, к сожалению, не пришлось сделать с Rh излучением, то нужно ограничиться лишь рентгенограммами, снятыми при помощи трубки с W—антикатодом, которые не дают возможности столь полного анализа, как рентгенограммы с Rh—излучением. В этом обстоятельстве следует видеть причину того, что гр. 6 не может заполнить все недостающие места гр. 5. Далее на примере платины, обладающей таким же строением, как и алюминий, мы увидим, что почти все пробелы гр. 5 „отраженной“ рентгенограммой в действительности заполняются.

Отсутствие максимумов, соответствующих плоскостям 020 и 002, как в гр. 6, так и в гр. 5, должно иметь другое основание: здесь $\cos \vartheta$ в обоих случаях = 0,707. Мы можем изменить условия опыта, направив ось вращения под некоторым углом к падающему лучу, и посмотреть, как изменятся при этом условия отражения. Фиг. 1 представляет снимок, где этот угол (в верхней половине рентгенограммы) равен не 90° , как в обычных случаях, но 120° . Простые геометрические соображения показывают, что теперь $\cos \vartheta$ мы должны написать так:

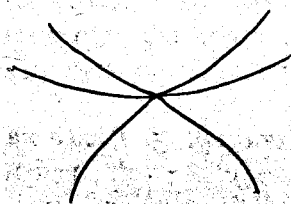
$$\cos \vartheta_1 = \frac{h + 2k - l}{\sqrt{6} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (15)$$

Возьмем 6 граней, образующих простую форму {200}

Таблица II.

№ №	Индексы.	$\angle \gamma$	$\cos \vartheta_1$
1	200	$36^\circ 30'$	$+ \sqrt{1/6} = + 0.408$
2	$\bar{2}00$	"	$- \sqrt{1/6} = - 0.408$
3	020	$65^\circ 54'$	$+ \sqrt{2/3} = + 0.816$
4	$0\bar{2}0$	"	$- \sqrt{2/3} = - 0.816$
5	002	"	$- \sqrt{1/6} = + 0.408$
6	$00\bar{2}$	"	$+ \sqrt{1/6} = + 0.408$

Случаи 3 и 4, как ясно из предыдущего, мы должны исключить. Из остающихся 4 следует принять во внимание лишь те, для которых $cs\vartheta_1 < 0$, ибо только такие плоскости дадут действительное отражение. Итак, остаются 2 и 5, причем 2 соответствует отрицательному $cs\gamma$ и, следовательно, дает отражение во II и III квадрантах, а 5 — в I и IV квадрантах. В результате должна получиться картина, схематически изображенная на черт. 4, что и подтверждает фиг. 1.



Черт. 4.

Итак, особенности всех трех рентгенограмм (1 — падающий луч перпендикулярен к плоскости пластинки, 2 — параллелен ей, 3 — образует с нею угол 120°) получают, по видимому, достаточное объяснение, если предположить, что микрокристаллическая структура алюминиевой пластинки представляется в виде конгломерата кристаллов, ориентированных в большинстве таким образом, что две октаэдрические грани каждого кристалла и проходящая параллельно им одна из осей симметрии 2-го порядка перпендикулярны к поверхности пластинки. Перпендикулярная к этой оси симметрии 2-го порядка и лежащая в октаэдрической плоскости линия с кристаллографической характеристикой 211 служит для всех таких кристаллов осью ориентировки, около которой отдельные кристаллики могут быть повернуты более или менее в пределах некоторого ограниченного угла (вероятно $< 30^\circ$). За исключением одного лишь случая (№ 18 таблицы 1), все количественные соотношения, обнаруживаемые на рентгенограммах Al, в пределах ошибок наблюдения совпадают с теоретическими.

Помимо таких ориентированных кристаллов в массе алюминиевой пластинки по видимому присутствует также известное количество кристаллов, расположение которых вполне случайно.

М е д ь.

Для медной пластинки (0,05 mm) рентгенограмму, которая дала бы возможность определить ее строение, нам удалось получить только при помощи трубки с родиевым антикатодом, так как и Pt и W — излучение в значительной мере

поглощаются, проходя сквозь слой металла, и вызывают в последнем большое количество вторичных характеристических лучей.

Сравнение рентгенограммы медной пластинки (фиг. 3) с рентгенограммой пластинки Al сразу же делает очевидным ближайшее сходство в строении этих двух металлов. За то же сходство говорит и приведенная здесь табл. III, где известным порядком рассчитаны максимумы медной рентгенограммы и сопоставлены с теоретически вычисленными; при этом в гр. 6 табл. III мы опускаем все те значения угла γ , которые должны соответствовать „отраженной“ рентгенограмме, так как подобного снимка для меди нами получено не было. Из таблицы III способом, аналогичным приведенному выше, можно вывести заключение о строении кристаллов меди по типу правильной кубической решетки с центрированными



Фиг. 3

гранями, что, впрочем, было найдено еще Bragg'ом способом отражения рентгеновых лучей от внешних граней большого кристалла меди ¹⁾. Параметр основной ячейки этой решетки получим, разделив $0,617 \times 10^{-8}$ (среднее из значений длин волн дублета λ_{α_1} и λ_{α_2}) на величину

$$2. \frac{cs}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \text{ т. е. на } 20,084_2, \text{ что дает:}$$

$$d = 3,66 \times 10^{-8},$$

тогда как Bragg'ом найдено: $d = 3,61 \times 10^{-8}$

Гр. 5 дает не все значения, которые получаются теоретически для проходящего луча, и кроме того обнаруживает в иных случаях отклонения (до 5°) по сравнению с гр. 6, но оба эти обстоятельства можно отнести за счет некоторой неясности этого снимка по сравнению с рентгенограммой Al, происходящей вследствие более интенсивного вторичного

¹⁾ Phil. Mag. 1914, 23.

Таблица III.

№ № по по- рядку.	с _с α	Индек- сы h,k,l	с _с α		∠ γ		с _с β	Замечания.
			$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	набл.	вычисл.			
1.	.145	111	.083 ₉					
1.				90°—	90°—	0		
2.				16°57'	19°28'	0		
	.169	200	.084 ₅					
3.				35°39'	35°27'	0		
	.238	220	.084 ₀					
4.				75°35'	73°13'	± .5		
5.				49°39'	54°44'	0		
	.279	311	.084 ₀					
6.				73°51'	75°45'	± .426		
7.				39°07'	42°24'	± .426		
	.293	222	.084 ₃					
8.				90°—	90°—	0		
	.336	400	.083 ₉					
9.				50°38'(?)				
	.367	331	.084 ₁					
10.	.379	420	.084 ₇					
				90°—	90°—	± .632		

излучения; поэтому точно рассчитать положение некоторых максимумов оказывается затруднительным. Особенно это относится к более удаленным от центра кругам (плоскости с большими индексами), отчего мы и не приводим в гр. 5 цифр, относящихся, например, к грани 331 (№ 10). Тем не

менее сличение рентгенограмм меди и алюминия между собой, а также таблицы III с табл. I, не оставляет сомнений, что строение медной пластинки в существенном ничем не отличается от строения алюминиевой.

П л а т и н а.

Рентгенограммы Pt — пластинки, полученные в проходящем свете с помощью обыкновенной трубки с платиновым (трубка Müller „Rapid“) или с вольфрамовым (трубка Coolidge'a) антикатадами, сами по себе дают весьма мало



Фиг. 4.

данных для анализа внутренней структуры этого металла; образующаяся фигура состоит лишь из сравнительно коротких лучей или полос, представляющих собою спектральное разложение более жесткой белой части излучения Pt и W, характеристические же максимумы серии L отсутствуют, будучи, повидимому, целиком поглощены при прохождении лучей сквозь металл. Одна из таких рентгенограмм представлена на фиг. 4. При падении луча под малым углом скольжения на поверхность пластинки, на снимке, наоборот, выступают уже вполне явно характеристические линии Pt и W. Для этих рентгенограмм характерно появление под углом около 60° довольно интенсивных полос, которые, как увидим из дальнейшего, следует отождествить с аналогич-

ными, наблюдавшимися для Al, полосами, соответствующими октаэдрической грани (III).

Фиг. 5 дает представление об „отраженной“ рентгенограмме пластинки платины, а таблица IV, составленная на

Таблица IV.

№№ по порядку.	cs α	Индексы: (h, k, l)	cs α $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	∠ γ.		cs θ	cs θ² = $\frac{k+1}{\sqrt{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
				Наблюд.	Вычисл.		
1.	.135	111	.078 ₈				
1.				30°18'	61°52'	.816	0
	.158	200	.079 ₀				
2.				61° 9'	65°54'	.707	.707
	.226	220	.079 ₀				
3.					30°—	.5	.5
4.				90°—	90°—	1.	0
	.264	311	.079 ₇				
5.				58°31'	60°30'	.727	.426
6.				90°—	90°—	.727	.426
	.279	222	.080 ₅				
7.				60°56'	61°52'	.816	0
	.350	331	.080 ₃				
8.				41° 6'	41°28'	.649	.324
9.					68°—	.649	.324
10.				78°51'	79°13'	.975	0
	.418	333	.080 ₅				
11.				61° 5'	61°52'	.816	0

основании этой рентгенограммы, заключает в себе те же величины, которыми мы уже пользовались и раньше для анализа структуры двух вышеисследованных металлов Al и Cu.

Отсутствие в таблице IV данных, относящихся к кристаллографическим плоскостям с индексами 420 и 224, является следствием того обстоятельства, что соответствующие им круги обладают сравнительно очень небольшой интенсивностью, и потому, при общей слабости снимка, не могут быть отличены от несколько завуалированного вследствие вторичных лучей фона фотографической пластинки. Гр. 3 и 4 табл. IV позволяют установить, что и платина состоит из кристаллов, построенных по пространственной решетке, типичной для большинства металлов, до сих пор исследованных по методу дифракции лучей Рентгена (Al, Cu, Ag, Au, Pb), именно по кубической решетке с центрированными гранями. Определяя параметр этой решетки, находим:

$$d = 3,87 \times 10^{-8}.$$

Если сделать естественное предположение, что с каждым из узлов решетки связано лишь по 1 атому Pt, то в элементарном объеме кубической решетки с центрированными гранями будет заключено 4 атома, и из формулы

$$d^3 \rho = 4 A m_n,$$

где ρ — плотность, (21,5), A — атомный вес (195) платины, а m_n — масса атома водорода = $1,66 \times 10^{-24}$, находим для d значение:

$$d = 3,92 \times 10^{-8},$$

т. е. величину, отличающуюся от найденной нами немного более, чем на 1%.¹⁾

¹⁾ Так как получение рентгенограммы от металлических пластинок требует весьма продолжительной экспозиции (до 6 ч.) и так как, с другой стороны, примененный в настоящей работе метод анализа кристаллических структур делает необходимым получение большого экспериментального материала, то это, вместе с необходимостью, понятной в условиях настоящего времени, по возможности экономизировать работу рентгеновской трубки, заставило нас сконструировать употреблявшийся для получения дифракции прибор таким образом, чтобы он мог допускать массовую установку опытов. Это, конечно, не могло не отразиться на точности получаемых результатов, относящихся к определению кристаллографических констант.

Что касается теперь расположения отдельных кристаллических элементов в массе пластинки, то одна только рентгенограмма, полученная в отраженном свете (фиг. 5), понятно не дает исчерпывающего материала для решения этого вопроса. Однако сличение табл. IV с результатами, полученными для алюминия, и здесь, как в случае меди, позволяет прийти к определенному заключению о характере микрокристаллической структуры платиновой пластинки. Сравнивая данные гр. 5 с данными гр. 6, где приведены те значения угла, для которых cs^{θ} (см. табл. I) значительно разнится от 0 и которые, как мы уже видели, отсутствуют на рентгенограмме алюминия, полученной в проходящем свете, можно видеть, что, за исключением №№ 3 и 9, все остальные теоретически рассчитанные максимумы действительно наблюдаются на снимке. Это показывает, что строение платины едва ли чем отличается от строения Al, и все сказанное выше по поводу последнего может быть повторено и для данного случая. Ось вращения микрокристаллов служит ось с характеристикой 211, расположенная параллельно поверхности пластинки. Азимут вращения кристалликов не превышает некоторого ограниченного угла (до 30°), при чем вращение происходит в обе стороны от некоторого среднего положения, характеризуемого тем, что при этом положении ось симметрии 2 порядка направлена перпендикулярно к поверхности пластинки.

Вопрос о тех физических причинах, в силу которых расположение микрокристаллов внутри тонких пластинок исследованных нами металлов, алюминия, меди и платины, приобретает упорядоченный характер, равно как и вопрос о влиянии различных физических факторов (механических, термических и пр.) на это расположение экспериментальному исследованию пока не подвергался и представляет собою задачу последующих работ, к осуществлению которых авторы предполагают приступить в дальнейшем.

Однако следует отметить тот факт, что во всех случаях, с которыми мы имели дело, ось вращения (ориентировки) микрокристаллов оказывалась параллельной направлению прокатки металлических пластинок.

Если сделаем теперь одно допущение, именно, если пред-

положим, что внешней формой микрокристаллов является простая форма октаэдра, тогда то положение, которое выше было названо средним положением кристаллов, может до известной степени найти себе объяснение и со стороны физической. Представим себе разрез пластинки по направлению, перпендикулярному к тому, в котором пластинка была прокатана; разбив полученную площадь системой двух взаимно перпендикулярных плоскостей, параллельных сторонам сечения, и задавшись целью в каждой из петель разместить по одному октаэдру таким образом, чтобы расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями было наименьшим, число же ячеек достигло максимума, мы придем к такому расположению, когда по направлению, параллельному длинной стороне сечения, октаэдры будут прилежать друг к другу двумя своими внешними гранями, имеющими форму равносторонних треугольников, и высоты этих треугольников (ось с характеристикой 211) будут направлены перпендикулярно плоскости сечения, т.е. параллельно направлению прокатки. Мы получаем как раз то расположение кристаллов, которое характерно для всех трех исследованных металлов.

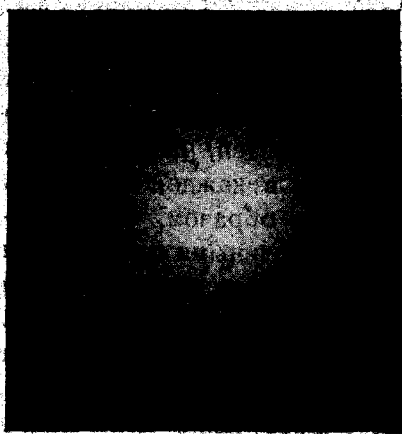
Итак, вопрос о причинах структурного расположения микрокристаллов в данном случае как будто можно свести к вопросу о размещении отдельных кристаллических индивидуумов с наивозможно большей экономией пространства по направлениям, определяемым воздействием механических факторов (давление при прокатке) при заданном объеме.

Железо.

Почти все рентгенограммы железных пластинок (химически чистое железо, Ferrit 0,2 mm) в противоположность другим исследованным металлам (Al, Cu, Pt) обнаруживают отсутствие какой бы то ни было симметрии в расположении отдельных лучей лучистой фигуры, в этом случае чрезвычайно многочисленных, хотя лучи эти несут на себе довольно резкие максимумы в виде пятен и, кроме того, показывают характерные изгибы (фиг. 6).

Из довольно большого числа сделанных нами с железных

пластинок снимков лишь весьма немногие позволяют как будто усмотреть некоторую симметрию, но последняя ни-



Фиг. 6.

когда не достигает той простоты и не поддается так легко истолкованию, как рентгенограммы Al, Cu и Pt. Многочисленность лучей заставляет думать, что рентгенограммы железа являются результатом наложения весьма большого количества отдельных симметричных фигур, подобных фигуре на рентгенограмме платины (фиг. 4); за это же предположение говорит как будто и тот факт, что отдельные максимумы лежат

как бы на окружности некоторых концентрических кругов, окружающих центральное пятно.

Результаты.

1) Исследованы диффракционные картины для рентгеновых лучей в тонких пластинках Al, Cu, Pt и Fe в проходящем свете.

2) Получены диффракционные картины от тех же пластинок в отраженном рентгеновском свете.

3) Дана теория явления, обработанная математически, позволяющая определять ориентировку микрокристаллических элементов в заполняемой ими среде.

4) Определено строение кристаллов Pt, и найдена величина параметра ее пространственной решетки.

5) Исследовано структурное расположение кристаллических элементов в тонких пластинках Al, Cu и Pt.

6) Настоящий метод дает возможность предпринять целый ряд исследований по вопросам, связанным с микрокристаллической структурой материалов тонких пластинок и пле-

нок, а также по вопросам о влиянии различных физических факторов на эту структуру.

Настоящая работа произведена в физической лаборатории Института народного хозяйства им. К. Маркса (б. Коммерческий Институт) на средства научно-технического отдела В. С. Н. Х. Научно-техническому отделу В. С. Н. Х. авторы работы выражают здесь свою благодарность.

Проф. А. К. Власову и проф. Г. В. Вульффу авторы считают своим приятным долгом высказать сердечную признательность за те ценные советы, которыми во время выполнения настоящей работы они не раз пользовались, а проф. Вульффу сверх того за любезное предоставление в распоряжение авторов рентгеновской трубки с родиевым антикатодом.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Рабочая Библиотека
О. Г. С. П. С.

