

Если же  $\rho$  и  $\sigma$  принадлежать къ различнымъ группамъ, то поверхность  $F=f(\rho\sigma)$  въ области устойчивыхъ состояній оказывается сѣдлообразной, причемъ сѣченія, параллельныя плоскости  $Fx_k$ , имѣютъ вообще вогнутость въ сторону возрастающихъ  $F$ , а сѣченія, параллельныя плоскости  $Fy_n$ —вогнутость въ обратную сторону.

[Поступило 17 (30) Декабря 1916 года].

## Объ электрическомъ двойномъ слоѣ на поверхности твердыхъ и жидкихъ тѣлъ.

Я. И. Френкеля.

### Часть I. Внутренніе потенціалы.

§ 1. Существованіе на поверхности металловъ электрическихъ двойныхъ слоевъ было въ послѣднее время окончательно установлено рядомъ изслѣдованій, относящихся къ испусканію металлами свободныхъ электроновъ—подъ вліяніемъ нагрѣванія (термо-іоническій или Ричардсоновъ эффектъ) или освѣщенія (фотоэлектрический эффектъ).

Если-бы ничто не мѣшало свободнымъ электронамъ уходить изъ металловъ, то послѣдніе при всякихъ температурахъ должны были-бы электризоваться положительно до потенціала, соответствующаго энергіи ихъ тепловаго движенія. На самомъ дѣлѣ, замѣтное электронное испусканіе начинается лишь при значительномъ нагрѣваніи. Ричардсонъ объяснилъ этотъ фактъ тѣмъ, что для выхода изъ металла электроны должны затратить опредѣленную работу  $w$ , для которой ихъ средняя кинетическая энергія при обычныхъ температурахъ недостаточна. Исходя изъ этого предположенія, Ричардсонъ вывелъ свою извѣстную формулу

$$i = A \sqrt{T} e^{-\frac{w}{kT}}$$

связывающую термо-іоническій токъ  $i$  съ температурой (абсолютной)  $T$ ;  $A$  и  $k$ —постоянныя, изъ коихъ послѣдняя  $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$  есть постоянная идеальныхъ газовъ. Превосходное согласіе этой формулы съ опытомъ не оставляетъ никакихъ сомнѣній въ томъ, что на поверхности металловъ находится электрический двойной слой, внутренняя половина котораго—положительна, а наружная—отрицательна. Электрическое поле въ этомъ двойномъ слоѣ направлено наружу, а потому задерживаетъ выходящіе электроны, отнимая у нихъ энергію  $Ve$ , гдѣ  $e$  есть зарядъ электрона, а  $V$ —внутренній потенціалъ металла (точнѣе—избытокъ внутренняго потенціала надъ наружнымъ, или скачекъ потенціала при

прохождении через поверхностный слой). Зная  $w$ , можно определить  $V$  изъ соотношения  $Ve = w$ .

Если привести въ соприкосновение два металла, внутренние потенциалы которых равны  $V$  и  $V'$ , то между ними должна возникнуть разность потенциаловъ  $V - V'$ , представляющая собой не что иное, какъ контактную разность потенциаловъ Вольты.<sup>1)</sup> И действительно контактная разность потенциаловъ, вычисленная, на основаніи теории Ричардсона, по формулѣ  $V - V' = \frac{w - w'}{e}$ ,

оказалась въ нѣсколькихъ случаяхъ достаточно близкой къ величинѣ, непосредственно измѣренной по электростатическому методу. Замѣтимъ, что внутренний потенциалъ вольфрама, вычисленный вышеуказаннымъ образомъ, оказался равнымъ  $+4,48$  вольтъ<sup>2)</sup>. Изученіе фотоэлектрическаго эффекта привело къ такимъ-же результатамъ, какъ и термо-ионическаго. Извѣстно, что металлы не чувствительны къ свѣту большихъ длинъ волнъ и начинаютъ испускать электроны лишь тогда, когда частота  $\nu$  возбуждающаго свѣта превышаетъ нѣкоторую критическую величину  $\nu_0$ , причемъ кинетическая энергія вылетающихъ электроновъ  $\frac{1}{2} m v^2$  связана съ  $\nu$  уравненіемъ Эйнштейна  $\frac{1}{2} m v^2 = h (\nu - \nu_0)$ , гдѣ  $h$  есть Планковская постоянная. Абсолютная точность этого уравненія была недавно установлена Милликэномъ<sup>3)</sup>. Отожествляя величину  $h\nu_0$  — энергію, необходимую для того, чтобы вырвать электронъ изъ металла, и соответствующую величинѣ  $w$  въ формулѣ Ричардсона, — съ поверхностнымъ скачкомъ потенциала, умноженнымъ на  $e$ , Милликэнъ вычислилъ для  $Li$  и  $Na$  ихъ внутренние потенциалы, по формулѣ  $Ve = h\nu_0$ , и разность ихъ  $V - V' = \frac{h}{e} (\nu_0 - \nu_0')$  сравнилъ съ контактной разностью потенциаловъ между этими металлами, измѣренной, при тѣхъ-же самыхъ условіяхъ, по электростатическому методу; между обоими величинами получилось полное согласіе. Замѣтимъ, что, по Милликэну, для  $Li - \nu_0 = 57.10^{13}$ ,  $V = +2.21$  вольтъ, а для  $Na - \nu_0 = 43.9. 10^{13}$ ,  $V = +1.81$  вольтъ.

Итакъ, существованіе на поверхности металловъ двойного электрическаго слоя, внутренняя сторона котораго положительна, а наружная — отрицательна, можно считать установленнымъ. Остается открытымъ лишь вопросъ о происхожденіи, о физической природѣ этого двойного слоя.

<sup>1)</sup> Мы пренебрегаемъ термоэлектродвижущей силой Пельтье. Ср. § 5.

<sup>2)</sup> K. Smith, Phil. Mag. June 1915; H. Lester. Phil. Mag. March. 1916.

<sup>3)</sup> R. A. Millikan, Phys. Rev. March 1916.

§ 2. Поразительная измѣнчивость контактныхъ электродвижущихъ силъ, ихъ зависимость отъ количества и природы поглощенныхъ газовъ, привели многихъ изслѣдователей къ тому заключенію, что эти силы зависятъ, главнымъ образомъ, отъ поглощенныхъ газовъ и что природа металла имѣетъ значеніе лишь постольку, поскольку она опредѣляетъ его отношеніе къ тѣмъ или инымъ газамъ. Отсюда, казалось бы, слѣдовало, что всѣ металлы, будучи абсолютно очищены отъ постороннихъ примѣсей, испускали бы электроны подъ вліяніемъ радіаціи любой длины волны и при всѣхъ температурахъ. Ничего подобного никогда не наблюдалось; наоборотъ, во многихъ случаяхъ очистка металловъ (путемъ десцилляціи) значительно уменьшаетъ ихъ фото-чувствительность. Далѣе, постоянная  $w$  въ формулѣ Ричардсона оказалась дѣйствительно постоянной, не зависящей отъ температуры, величиной, вполне, повидимому, характеризующейся природой самого металла <sup>1)</sup>. — Эти обстоятельства привели въ послѣднее время къ замѣнѣ стараго воззрѣнія противоположнымъ, согласно которому электрическій двойной слой на поверхности металловъ зависитъ не отъ постороннихъ газовъ, которые могутъ лишь въ большей или меньшей степени измѣнять его, а отъ свойствъ самого металла.

Однако, природа этой зависимости оставалась до сихъ поръ совершенно неизвѣстной, ибо не усматривалось никакой причины для образованія подобнаго двойного слоя. Основная цѣль настоящей работы заключается въ доказательствѣ того, что такая причина, дѣйствительно, существуетъ; если она не замѣчалась до сихъ поръ, то это, вѣроятно, объясняется лишь ея крайней простотой.

Въ самомъ дѣлѣ, — металлическое тѣло состоитъ изъ множества отдѣльныхъ атомовъ, расположенныхъ весьма близко другъ къ другу. Каждый атомъ представляетъ собой электрическую систему, состоящую изъ положительнаго ядра и вращающихся вокругъ него электроновъ, причемъ размѣры ядра чрезвычайно малы, и оно является носителемъ всей массы атома. Правильность этого представленія, которымъ мы обязаны Рѣтсерфорду, можетъ въ настоящее время считаться установленной.

Представимъ себѣ поверхность, проведенную черезъ самыя внѣшнія ядра (т. е. черезъ центры наружныхъ атомовъ), и назовемъ ее для краткости поверхностью тѣла. Половина всего числа электроновъ, принадлежащихъ къ этимъ периферическимъ ядрамъ, будетъ всегда выдаваться надъ поверхностью, вмѣстѣ съ частью тѣхъ электроновъ, которые вращаются около ядеръ, расположен-

<sup>1)</sup> Поглощенные газы почти совершенно изгоняются, благодаря весьма интенсивному нагрѣванію испускающаго электроны металла (въ случаѣ вольфрама до 2500° K).