

535.33

ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЕМОЕ ИСПУСКАНИЕМ СВЕТА. I*)

A. H. Теренин

1. §§ 1—5: Разработан метод оптического возбуждения атомов, сопровождающего испусканием света (резонансное излучение и флуоресценция); этот метод применен к элементам Cd, Tl, Pb и Bi. Полный спектр возбуждаемого свечения состоит из следующих линий: Cd: 3261 ($1S \leftrightarrow 2p_2$), 2289 ($1S \leftrightarrow 2P$); Tl: 3776 ($2p_2 \leftrightarrow 2s$), 5351 ($2p_1 \leftrightarrow 2s$), 2768 ($2p_2 \leftrightarrow 3d_2$), 3530 ($2p_1 \leftrightarrow 3d_2$); Pb: 2833 ($2p_4 \leftrightarrow 2s$), 3640 ($2p_3 \leftrightarrow 2s$), 4058 ($2p_2 \leftrightarrow 2s$); Bi: 3068 ($a \leftrightarrow c$), 4723 ($b \leftrightarrow c$), 2277 ($a \leftrightarrow d$). § 6: При возбуждении свежеприводленных паров Hg или Cd частотами, которые совпадают с линиями поглощения 1850 или 2289, наблюдается сильное вторичное излучение с частотами, соответствующими возбуждающим линиям. В этих условиях облучение паров Cd частотой, соответствующей лишь линии 2289, приводит также к излучению линии 3261. Это оптическое явление объяснено участием молекул. 2. Разработан фотографический метод измерения интенсивностей в ультрафиолетовой области, который дает возможность количественного измерения интенсивностей испускаемого излучения в зависимости от различных факторов.

Область явлений, которые можно охватить термином флуоресценция одноатомного газа, очень мало изучена. Вслед за классической работой Вуда, который в 1912 г. открыл резонансное излучение известной линии ртути, последовали очень ценные работы, связанные главным образом с именами Дюнуайе, Стретта и Вуда. С помощью этих в большинстве своем качественных наблюдений было подробно исследовано явление вторичного испускания поглощенного излучения (резонанс по Вуду) на D-линиях Na и линии 2537 Å Hg и установлены его общие закономерности **). В последнее время Вуд, Ладенбург и другие исследователи изучали также влияние на это явление свечения магнитного и электрического полей. Однако некоторые вопросы, имеющие принципиальное значение, остаются лишь намеченными в общих чертах, по-видимому, из-за экспериментальных трудностей, с которыми приходится здесь столкнуться.

Такое положение вещей уже давно требовало систематического и единого исследования; часть результатов изложена в настоящей, первой части статьи.

1. ОПТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ

§ 1. В качестве одной из поставленных задач было распределение наблюдений на другие спектральные линии и элементы; эта задача рассматривалась как необходимое предварительное условие для дальнейших, более принципиальных исследований. Опыты, проведенные в этом направлении, вылились в замкнутое целое, которое называется

*) По Zs. Phys. 31, 26 (1925) воспроизводится первая часть статьи. Перевод В. В. Иванова.

**) См. превосходное обобщение: P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin, Springer, 1923.

оптическим возбуждением атомов и может быть поставлено в один ряд с методом электронного удара.

Истинная атомная флуоресценция, т. е. испускание излучения с частотой, отличной от возбуждающей, наблюдается в чистом виде, по-видимому, только в одном случае*), а именно в случае, открытом Стреттом: при возбуждении линии 3303 ($1s - 3p_{1,2}$) паров Na, кроме самой линии 3303, в спектре испускания появляются также D-линии ($1s - 2p_{1,2}$); необходимо также предположить наличие некоторых инфракрасных линий, хотя они и не наблюдаются (см. также § 6). В моем исследовании атомная флуоресценция наблюдалась в более полном объеме.

В качестве оптического метода исследования атомной оболочки до сих пор отмечалось лишь наблюдение спектров поглощения одноатомных газов; кроме Вуда и Мак-Ленна, развитием этого метода мы особенно обязаны Гротриану **). Принципиально метод поглощения является необходимым дополнением к методу флуоресценции; но при изучении поглощения возникают серьезные трудности, которые связаны с необходимостью обнаружения очень узких линий на непрерывном фоне ***). Для того чтобы линия давала заметную ширину, необходимо увеличивать плотность паров, что возможно не для всех элементов; недостаток этого способа заключается также в том, что при этом образуются широкие молекулярные полосы, которые часто налагаются на линии. Кроме того, при таких условиях не может идти речь о невозмущенной атомной системе, поскольку поглощенная световая энергия при столкновениях полностью превращается в тепловое движение, не вызывая излучения.

Преимущество предлагаемого в настоящей работе метода заключается в том, что наблюдение в нем ведется за линиями испускания, а необходимая для этого плотность паров чрезвычайно мала.

Метод воздействия на атом с помощью электронного удара имеет принципиальное преимущество перед оптическим, которое заключается в том, что свойства электронного пучка известны лучше, чем свойства светового луча; так, например, дискретная природа полей электронов не вызывает сомнений; напротив, относительно поля светового излучения в настоящее время трудно утверждать что-либо определенное. Кроме того, имеется также экспериментальное преимущество, состоящее в том, что в случае электронного пучка можно непрерывно менять скорость в широком диапазоне, в то время как в случае светового луча для соответствующего параметра (частоты) сделать то же самое невозможно по причинам экспериментального характера: в дальней ультрафиолетовой области в настоящее время мы не умеем получать непрерывный спектр достаточной интенсивности.

Однако оптический метод имеет существенное преимущество перед электронным, которое заключается в избирательном воздействии на атомную оболочку: атом реагирует лишь на определенную частоту светового луча, в то время как при электронном ударе точной является лишь нижняя граница скорости. Сюда же относится и то обстоятельство, что при обычной методике электронного удара возбуждающий электронный поток является не строго «монохроматическим», а обладает распре-

*.) Весьма интересная флуоресценция, которую наблюдал Фюхтбаум (Phys. Zs. 21, 635 (1920)), представляет собой возбуждение уже в озубленных атомах, которое следует ожидать при большой интенсивности первичного возбуждающего потока; эта тема выходит за рамки настоящего первого рассмотрения, в котором речь идет только о возбуждении атомов в нормальном состоянии.

**) Zs. Phys. 12, 218 (1922); 18, 169 (1923); 22, 245; 25, 342 (1924).

***) См. E. Madelung, R. Goetz, Phys. Zs. 24, 257 (1923); W. Schütz, loc. cit. 24, 459 (1923).

делением скоростей, которое в лучшем случае определяется тепловым распределением скоростей внутри раскаленного катода. Отсюда следует, что близко друг к другу расположенные энергетические уровни в атоме нельзя возбудить раздельно. В обычном исполнении возможности метода электронного удара весьма ограничены *). Следует также подчеркнуть, что оптический метод намного превышает по интенсивности возбуждающих лучей метод электронного удара в обычном исполнении.

Ввиду этих обстоятельств становится ясным, что оптический метод обещает стать намного более тонким средством исследования атомных и молекулярных оболочек. Очень большое значение для объяснения нерасшифрованных спектров имеет тот факт, что при оптическом возбуждении получаются очень простые спектры и можно проследить за их образованием. Таким образом, мы имеем здесь возможность экспериментального построения схемы серий (термов), что может оказаться весьма полезным для обычных комбинаторных методов.

В последнее время Дж. Франк с сотрудниками проводил опыты по исследованию открытого им очень важного явления сенсибилизированной флуоресценции, в которых онставил подобные задачи **). В этом явлении соотношения еще сложнее и запутаннее, чем в опытах с электронным ударом, которому этот метод уступает, поскольку была использована только одна линия возбуждения 2537; таким образом, метод эквивалентен возбуждению атома только электронами, имеющими скорость 4,9 e .

Мои результаты в основном совпадают с данными, которые получены другими исследователями в опытах по поглощению, а также методом электронного удара и методом сенсибилизированной флуоресценции.

К настоящему времени я исследовал металлы Hg, Cd (2 группа), Tl (3 группа), Pb (4 группа), Bi (5 группа); данные элементы были выбраны как представители соответствующих групп, поскольку они обладают достаточно высокой плотностью паров при относительно низких температурах.

§ 2. Источник света. Важнейшей частью методики эксперимента в опытах подобного рода является источник возбуждающего света. Как известно, линии поглощения паров одноатомного газа очень узки и лежат главным образом в ультрафиолетовой области. Поскольку в этой области мы не располагаем непрерывным спектром достаточной интенсивности ***), остается возбуждать линиями испускания тех же самых элементов, совпадающими с линиями поглощения. Таким образом, в качестве источника света должен служить электрический разряд в парах соответствующего элемента ****), который должен давать как можно более

*) В оптических терминах полуширина возбуждающей «спектральной линии» электронного потока, обусловленная тепловым распределением, составляет по порядку величины около 1000 Å (1 e), в то время как оптическая спектральная линия может иметь ширину около 0,1 Å (10^{-4} e) и даже меньше. Если принять во внимание, что расстояние между соседними уровнями (не считая первых, наиболее глубоких) редко превышает 1 e и что необходимо учитывать влияние объемных зарядов и других факторов, то становится понятным, почему до сих пор не удалось возбудить с помощью метода электронного удара отдельные линии (см. по этому вопросу: G. Hertz, Zs. Phys. 22, 18 (1924); I. A. Elridge, Phys. Rev. 28, 685 (1924)). В еще большей степени это справедливо по отношению к возбуждению молекул, в которых уровни состояний сдвинуты плотно друг к другу, и более тонкий анализ электронным способом в настоящее время невозможен. Принципиальный успех был достигнут здесь с помощью оптического метода (Вуд, J₂).

**) G. Caglio, J. Frank, Zs. Phys. 17, 202 (1923); H. Korfmann, Zs. Phys. 21, 316 (1924).

***) Вероятно, для этих целей можно было бы использовать свет от взрывающейся проволочки. Искра Al в воде является слишком слабым источником.

****) Спектр пламени мы не рассматриваем из-за его малой интенсивности, хотя этот источник света был с успехом использован Вудом и Дюнайе в опытах с Na.

узкие интенсивные и не обращенные линии. Эти требования частично исключают друг друга, так как повышение интенсивности путем увеличения потока в большинстве случаев приводит к расширению и обращению линии. Приходится принимать во внимание только электрический разряд в максимально разреженных парах в вакууме, так как дуга и искра на воздухе дают обращенные, совершенно непригодные линии. В качестве таких источников света можно использовать дуговой и тлеющий разряды, которые дают при соблюдении соответствующих правил предосторожности (охлаждение, малое напряжение, отклонение с помощью магнитного поля) более или менее свободные от обращения линии.

В качестве первой задачи в настоящей работе был рассмотрен вопрос о разработке подходящего, возможно более интенсивного источника света; можно кратко рассказать здесь о поисках, которые были предприняты в данном направлении. Идеальный источник света получился бы, если бы можно было с помощью чистого электронного удара заставить разреженные пары в ограниченном объеме (лучше в атомном пучке) испускать интенсивное излучение с необходимыми линиями. Существующими ныне средствами сделать это невозможно: электронный поток и интенсивность излучения слишком малы для практического использования *). Очень хороший источник света может быть реализован в виде дуги низкого напряжения. Я проводил опыты с такими разрядными трубками; они были сделаны в большинстве случаев из кварца, катод, как обычно, — из вольфрамовой проволоки или из кальцинированной платиновой фольги, питание — от внешнего источника тока; в качестве анода служил вольфрамовый или молибденовый стержень. Для того чтобы достичь необходимой плотности паров, трубка с введенным металлом нагревалась; можно было также в качестве анода использовать сам металл и нагревать его за счет теплоты разряда; при этом нельзя было сильно увеличивать ток, в противном случае для поддержания не слишком высокого давления паров необходимо было делать охлаждающее приспособление. Чтобы получить возможно большую силу света, я применял напряжение 110 и 500 в и концентрировал разряд с помощью продольного магнитного поля или применяя капиллярное сужение. Такие источники были очень неудобны в обращении: катод быстро перегорал и распылялся, хотя после включения дуги ток подогрева выключался и дальнейшее нагревание катода происходило за счет теплоты разряда. Более пригодными оказались трубы, в которых катод (из платиновой фольги или вольфрамовой спирали) раскалялся за счет самого разряда без тока подогрева **). Эти трубы требуют высокого напряжения, и в них трудно вызвать разряд. В остальном они вполне пригодны для возбуждения.

Наряду с этими дугообразными разрядами я проводил опыты также с тлеющим разрядом; в этих опытах на трубы подавалось с трансформатора мощностью 10 квт напряжение около 16 000 в. Исследуемый металл нагревался в основном от самого разряда. Эти опыты были проведены с Hg и Cd.

Все эти типы источников света имеют свои преимущества и недостатки, которые можно точно определить; однако главным недостатком является то, что во время работы они требуют слишком большого внимания и осторожности, что весьма затрудняет наблюдение. Вследствие этого в качественных опытах ориентировочного характера я ограничивался вакуумным прибором простейшего вида, который изображен на рис. 1. Катод выполнен из исследуемого металла, анодом является молибденовый цилиндр,

*) См. Schröter, Zs. Phys. 15, 322 (1923).

**) См. Конен, Jungjohann, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 12, 145 (1910).

трубка сделана из кварцевого стекла. Медный кожух с водяным охлаждением и отверстием для выхода света плотно охватывает кварцевую трубку. Самой серьезной трудностью, с которой приходится сталкиваться в приборе такого рода с металлами, является тот факт, что кварцевая колба может лопнуть вследствие теплового расширения и изменения объема при остывании металла *). Этот недостаток частично устраним с помощью возможно более сильного охлаждения катода. Тогда разряд, а следовательно, также плавление и тепловыделение локализуются в ярко светящейся области катода. Плотный поток паров, который выходит из этой области кипения, в случае отсутствия охлаждения приводил бы к прогрессивному увеличению давления паров, что действительно имеет место в обычных дугах **). Однако то обстоятельство, что количество паров намного превышает величину, необходимую для поддержания дуги, является одной из основных причин обращения рассматриваемых линий. При охлаждении катода этот избыток паров частично конденсируется на катоде или ближайшей к нему части стенок; тем самым испарение катода практически устраниется. С помощью небольшого подковообразного электромагнита H достигается отклонение и прижимание разряда к кварцевым стенкам. Вследствие этого происходит повышение плотности тока с одновременным уменьшением толщины светящегося слоя; в результате интенсивность света повышается, а обращение уменьшается. Чтобы сделать давление паров как можно ниже, дуга питается током лишь такой силы, какая необходима для поддержания разряда. Дуга Cd загорается при 2,5—3 a , для Tl необходимо около 4 a , для Pb 7 a , а для Bi 5 a . Напряжение на электродах составляет около 30 v , напряжение сети 110 v . Пуск разряда производится с помощью индукционного импульса. Сосуд с дугой постоянно соединен с вакуумным насосом.

Эта лампа имеет ограниченный срок службы: вследствие образования металлических паров стенки кварцевой трубки мутнеют, и, кроме того, в том месте, где оканчивается катод, появляются небольшие трещины. В этих случаях лампу необходимо демонтировать и обработать кислородным пламенем.

В спектре этой лампы появляются линии, которые соответствуют первым переходам в атоме; высшие переходы представлены слабо.

§ 3. Видение возбуждающих спектральных линий можно осуществлять обычно с помощью призменного монохроматора. Такой аппарат с оптикой из флюорита применялся нами в некоторых случаях, однако этот метод призменной дисперсии имеет небольшую светосилу в случае использования одной призмы и не свободен от рассеянного света. То обстоятельство, что возбуждающие линии в большинстве случаев достаточно далеко отстоят друг от друга в спектре, облегчает применение метода светофильтра, который в данном случае по простоте и удобству намного превосходит все другие методы; необходимо лишь перед источником установить подходящий фильтр, прозрачный для некоторой спектральной области, в которую попадает лишь одна из возбуждаю-

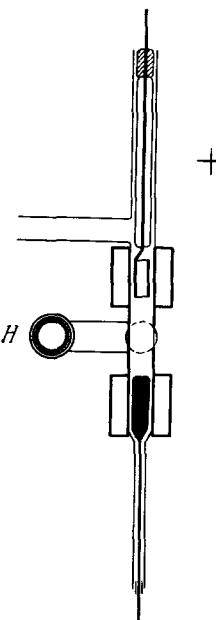


Рис. 1.

*) См. J. Stark, R. Kuech, Phys. Zs. 6, 438 (1905); F. Bates, Scient. Papers Bur. Stand. 16, No 371, 45 (1920).

**) См. исследования ртутной дуги А. Гюнтер-Шульце: Zs. Phys. 11, 74 (1922).

щих линий. В качестве светофильтра служат стеклянные или кварцевые пластиинки различной толщины, слюдяная фольга, а в общем случае — тонкая желатиновая фольга, окрашенная соответствующими органическими красителями. Этот метод *абсорбционного* монохроматора

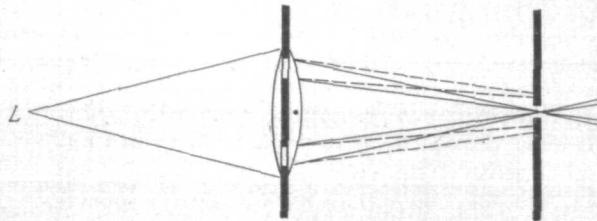


Рис. 2.

можно с успехом применять в широком спектральном диапазоне — от инфракрасной области почти до 2300 Å, где начинают поглощать почти все вещества. Чтобы отделить коротковолновые возбуждающие линии

от других, я использовал метод *фокальной изоляции*. Применение этого метода в данном случае особенно удобно благодаря тому обстоятельству, что дуговая лампа дает лишь несколько очень интенсивных линий, которые в большинстве случаев расположены далеко друг от друга. *Фокальный* монохроматор был применен в следующем исполнении (рис. 2). Свет от лампы *L*, в которой диафрагмировано отверстие диаметром около 1 мм, падает на систему, состоящую из плоско-выпуклой сферической и плоско-выпуклой цилиндрической линз *), между которыми поставлен экран с двумя широкими щелями, параллельными осям цилиндрической линзы. Фокусы лучей с различными длинами волн достаточно отделены друг от друга в пространстве, так что с помощью второго экрана со щелью можно выделить нужную спектральную линию. Для юстировки системы и для того, чтобы визуально следить за ходом лучей, я применял в данном и во всех подобных случаях флуоресцирующие материалы (ураниновое стекло, виллемит, антрацен). Спектр, который получается, если вместо второго экрана поставить фотографическую пластиинку, приведен на рис. 3; из него видна также эффективность некоторых светофильтров.

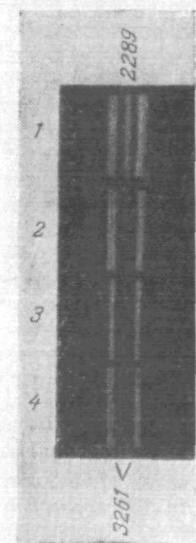


Рис. 3.

1 — Анализ излучения дуги Cd с помощью фокального монохроматора; 2 — то же самое со вставленной желатиновой фольгой; 3 — желатиновая фольга, окрашенная феносафрином; 4 — то же, что в случае 3, с более высокой концентрацией красителя (светофильтр для λ 3261).

шое значение имеют чистота металла и отсутствие сорбированных газов. Для достижения необходимой плотности паров патрубок нагревается с помощью печки; температура, измеряемая медно-константановым термо-

*) Ось цилиндрической линзы обозначена на рисунке точкой.

элементом в том месте, где находится металл, дает информацию о давлении насыщения. Остальная часть сосуда нагревается второй печью до температуры на 50—100° выше, чтобы избежать вредной конденсации паров на стенах. Благодаря этому устройству давление и температура пара могут изменяться раздельно.

Возбуждающий пучок света пропускают через сосуд как можно ближе к окошку, чтобы уменьшить поглощение возбужденного излучения. Возбужденный свет наблюдается на темном фоне без примеси возбуждающего излучения; в подобных опытах это является очень важным обстоятельством. Я проводил также опыты, в которых и возбуждение, и наблюдение осуществлялись со стороны плоского окошка, однако при этом рассеивание возбуждающего света становится очень заметным.

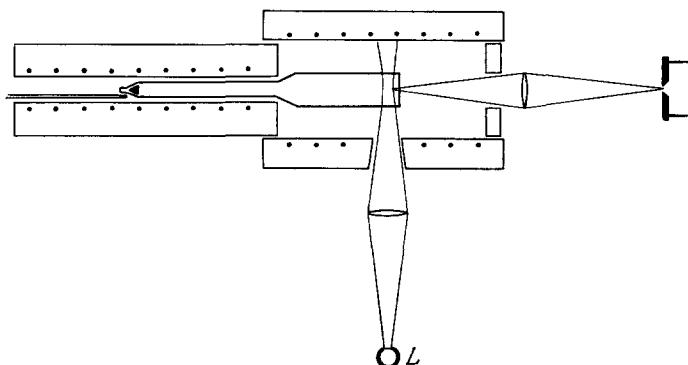


Рис. 4.

Свечение фотографируется камерой с кварцевой линзой, которая в простейших случаях, будучи снабжена соответствующими светофильтрами, может заменить спектрограф. Для снятия спектра свечение проектировалось на щель светосильного кварцевого спектрографа. В тех случаях, когда следовало ожидать появления линий с особенно короткими длинами волн, я применял маленький, очень светосильный спектрограф с оптикой из флюорита. Время снятия спектра составляло от 1 до 15 мин.

Общий вид картины свечения представлен на рис. 13. Давление паров, необходимое для наблюдения этого явления, чрезвычайно мало. На рис. 12 представлена зависимость интенсивности свечения от давления паров; видно, что наибольшая интенсивность наблюдается при давлении паров около $5 \cdot 10^{-4}$ мм, которому соответствует нагревание Cd до 210° С. Tl нужно нагревать до 340° С, а Pb и Bi — приблизительно до 440° С; в случае последних из названных металлов печь сосуда необходимо нагревать до 500° С.

Использование кварцевого стекла для стенок дуги и сосуда с исследуемыми парами в большинстве случаев обрезает наблюдаемый спектр около 2200 Å. В качестве одной из ближайших задач имеется в виду расширение возможности наблюдения в сторону более коротких волн.

§ 5. Ртуть. Много усилий было затрачено для того, чтобы при комнатной температуре вызвать в парах ртути линию излучения 1850 ($1S \rightarrow 2P$), однако они не дали положительного результата.

Эта линия является «нормальной» во всех отношениях; поскольку она не имеет сложной тонкой структуры и дает нормальный эффект Зеемана, она весьма удобна для принципиальных исследований; результаты, полученные с этой линией, были бы более однозначными и легче интерпретируемыми, чем в случае D-линий и линии 2536 Å.

Я испробовал ряд различных источников света, однако мне не удалось надежно установить факт вторичного излучения этой линии. Опыты проводились в воздухе; ртутная дуга и трубка с парами были снабжены плоскими окошками из флюорита; линзы были также изготовлены из флюорита *) и пластиинки Шумана.

Были поставлены также опыты при низком давлении Hg — около 10^{-3} м.м.

Причина этих отрицательных результатов, возможно, связана с тем обстоятельством, что в спектре поглощения O_2 оказывается узкая полоса, которая налагается на центр линии 1850, а также в том, что воздух в комнате мог содержать некоторое количество паров ртути; кроме того, прозрачность воздуха для таких коротких длин волн очень мала **).

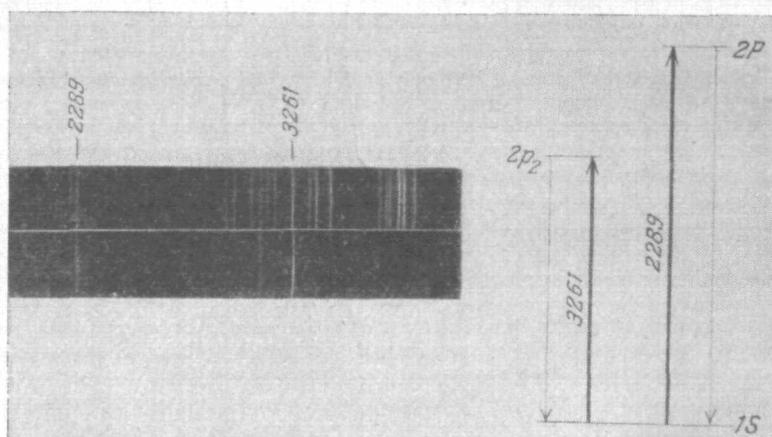


Рис. 5. Cd.

На всех спектрограммах линия 2537 ($1S \rightarrow 2P_2$) оказывается одиночной. Я собираюсь повторить эти опыты в другом варианте.

Кадмий. Для данного элемента обстоятельства оказываются благоприятнее, чем для Hg , так как обе соответствующие линии, а именно 3261 ($1S \rightarrow 2P_2$) и 2289 ($1S \rightarrow 2P$), сдвинуты в сторону более длинных волн. В данном случае удалось наблюдать ожидаемое явление; у Cd , начиная с температуры $150^\circ C$ ($p = 1 \cdot 10^{-5}$ м.м) происходит эмиссия этих линий. На рис. 5 верхний спектр относится к возбуждающей лампе, нижний к возбужденному свечению при полном возбуждении, т. е. с нерасщепленным светом; справа приведена схема атомных переходов, которые при этом имеют место ***).

При возбуждении паров только одной линией 2289 ($1S \rightarrow 2P$) переход с $2P$ на $2P_2$ не происходит, так как эмиссия линии 3261 ($1S \rightarrow 2P_2$) не наблюдается (см. также § 6).

Малая интенсивность линии 2289 по сравнению с интенсивностью линии 3261, вопреки ожидаемому обратному соотношению, могла быть

*) Большая линза со светосилой 1 : 5 и фокусным расстоянием 25 см и совсем маленькая линза со светосилой 1 : 3 и фокусным расстоянием 5 см.

**) Имея в виду это обстоятельство, общий путь лучей в воздухе — от источника света до фотографической пластиинки — мы уменьшили до 15 см.

***) Для наглядности переходы, которые соответствуют возбуждению, т. е. поглощению, изображены толстыми стрелками.

вызвана недостаточной прозрачностью использованного кварцевого стекла; этим же вызвано то обстоятельство, что в данном дуговом разряде линия 2289 оказывается значительно слабее линии 3261 *). Истинное соотношение интенсивностей найдено путем измерения коэффициентов поглощения (см. часть 2). Тот факт, что Ван-дер-Линген **) безуспешно пытался возбудить эмиссию этих линий, объясняется непригодностью искры как источника света ***).

Таллий. При облучении паров Tl полным светом дуги Tl я получил уже при 200° С отчетливое зеленое свечение, которое сделало заметным

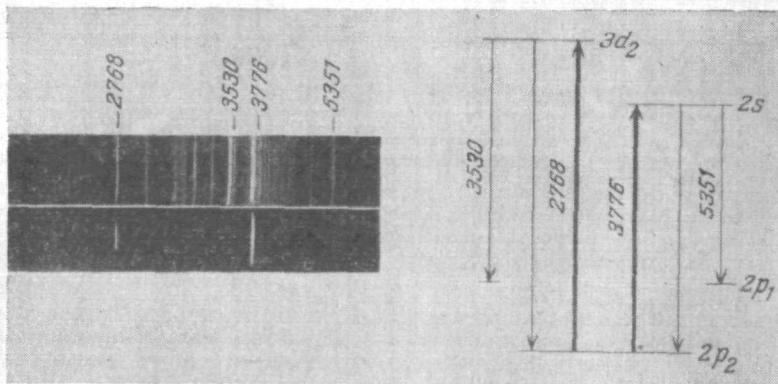


Рис. 6. Tl.

путь возбуждающего светового пучка; при этом в спектроскопе появляется лишь зеленая линия Tl 5351 ($2p_1 - 2s$). Однако позже оказалось, что это свечение полностью исчезает, если на пути возбуждающего светового пучка поставить фильтр, который поглощает линию 3776 ($2p_2 - 2s$), но свободно пропускает зеленую линию. Напротив, свечение остается неизменным при использовании фильтра, который пропускает линию 3776, но поглощает все рассматриваемые линии, включая зеленую. В качестве светофильтров были использованы желатиновые пленки, окрашенные в первом случае нафтоловой зеленью, а во втором — фуксином соответствующей концентрации. Таким образом, было установлено, что излучение зеленой линии Tl 5351 происходит в результате поглощения линии 3776, как показано на рис. 6.

Весь спектр свечения при более полном возбуждении содержит, кроме линий 3776 и 5351, также линии 2768 ($2p_2 - 3d_2$) и 3530 ($2p_1 - 3d_2$), которые связаны между собой так же, как первая пара ****).

Нормальным состоянием атома Tl является, следовательно, $2p_2$. Этот факт был установлен ранее Гро трианом с помощью прекрасных опытов по исследованию поглощения, однако они являются неполными в том отношении, что в них не разделено влияние факторов повышения температуры и увеличения давления паров. Появление серии

*) Кроме того, приведенная фотография была получена с помощью обычной фотографической пластиинки, которую абсорбированная желатина сделала чувствительной к λ 2289 (см. также рис. 3 и 2).

**) Zs. Phys. 6, 403 (1921).

****) После того как мои опыты были закончены, появилось краткое сообщение об опытах А. Паузера (Phys. Rev. 28, 293 (1924)), в которых ему удалось возбудить эти линии в свежеприготовленных парах Cd с помощью кадмивой искры. Это явление, по-видимому, совпадает с явлением, обсуждаемым в § 6.

*****) Из-за слабой чувствительности фотографической пластиинки к зеленому свету линия 5351 не получена на фотографии спектра свечения.

поглощения $2p_1 - ms, md$ при повышенных температурах можно истолковать как результат увеличения плотности паров: серия $2p_1 - ms, md$ может обладать меньшим поглощением (коэффициентом поглощения), чем серия $2p_2 - ms, md$, и поэтому требовать для наблюдения более высокого давления паров. Можно было бы также считать состояние $2p_1$ нормальным.

Ответ на вопрос о том, как долго атом Tl может оставаться в состоянии $2p_1$, должен быть получен из опытов, которые будут поставлены в ближайшем будущем. В описываемых опытах пар нагревался только от 450 до 500° С. Другие возбуждающие линии Tl, которые соответствуют высшим членам серий поглощения, проявляются в источнике слишком

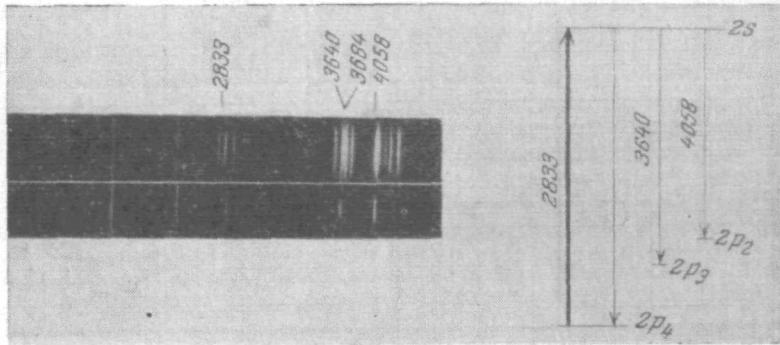


Рис. 7. Pb.

слабо, чтобы дать заметное возбуждение. Предполагается провести опыты с подходящим источником света.

Свинец. На примере этого металла мы переходим к четвертой группе элементов, в которой связь между сериями была найдена лишь недавно *). Условия эксперимента в данном случае были менее благоприятными, чем в случае других элементов, поскольку дуга уже через краткое время становилась непригодной из-за налета на стенках. Результаты представлены на рис. 7.

При введении в возбуждающий световой поток стеклянной пластинки, которая полностью поглощает линию 2833, свечение полностью исчезает, хотя для линий 3640 и 4058 эта пластина совершенно прозрачна; таким образом, получается схема, приведенная на рисунке. Отнесение уровней произведено вслед за Торзеном и Грофрианом; согласно этим исследователям, существует также состояние $2p_1$, к которому приводит переход $2s - 2p_1$ ($\lambda 7229$). В моей установке я не мог установить эмиссии этой линии, так как при использованных температурах сам сосуд нагревался до красного каления. Я не обнаружил признаков линии 3684, которую нашел в спектре поглощения Грофриан и которую он отнес к переходу ($2p_5 - 2s$), где уровень $2p_5$ должен лежать между $2p_3$ и $2p_2$. На основании моих экспериментов линия 3684 не соответствует переходу с уровня $2s$; возможно, ее следует отнести за счет молекул **).

Слабая интенсивность линии 2833 в свечении по сравнению с возбужденными ею линиями 3640 и 4058 объясняется побочной причиной,

*) V. Thor森, Naturwiss. 11, 78 (1923); 12, 705 (1924); Grotrian, Zs. Phys. 18, 169 (1923).

**) То обстоятельство, что она сильно проявляется при сенсибилизированной флуоресценции, подтверждает эту точку зрения; обсуждение этого вопроса мы отложим до более удобного случая.

которая заключается в том, что в данных опытах возбуждающий световой пучок довольно далеко располагался от плоского окошка, так что возбужденный свет должен был проходить весьма большую толщу паров. Однако из всех указанных линий поглощается парами лишь линия 2833.

В и с м у т. Результаты, полученные для этого металла пятой группы, представлены на рис. 8. Маленькая фотография получена с помощью малого спектрографа с оптикой из флюорита. Сразу бросается в глаза, что линия 4723 проявляется очень слабо, в то время как линия 3068

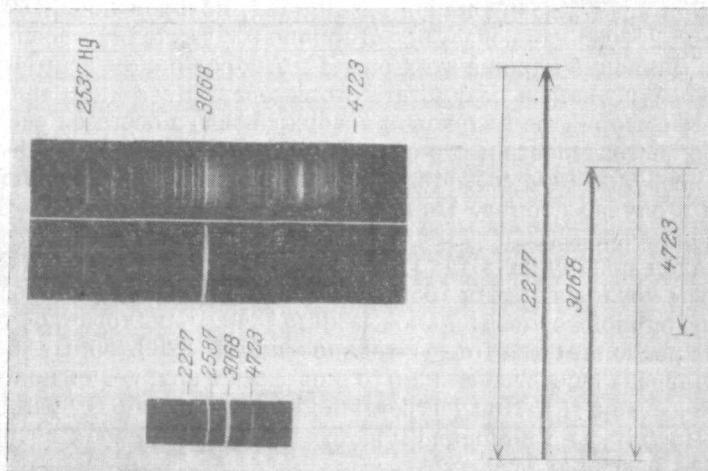


Рис. 8. Bi.

на фотографии передержана. Однако эти линии связаны указанным образом, так как при исключении линии 3068 с помощью стеклянной пластинки исчезает также и линия 4723. Имеется также слабое излучение линии 2277, которая, к сожалению, при репродукции не получилась. В оригиналe заметны также слабые сомнительные линии, которые могли бы соответствовать переходам между некоторыми обозначенными уровнями. Для подтверждения этого необходимы дальнейшие эксперименты.

Использованный Bi (реактив Кальбаума) содержал достаточное количество Hg, чтобы дать линию 2537.

Ограничение возможности наблюдения со стороны коротких длин волн в данном случае особенно заметно; этот недостаток должен быть устранен при дальнейшем усовершенствовании метода.

§ 6. В о з б у ж д е н и е д и с т и л л и р у е м ы х п а р о в . В описываемых опытах мы избегали какой-либо дистилляции металла во время наблюдения. Однако на примере Hg мы знаем, что при продолжительной дистилляции металла в определенном температурном интервале наблюдаются своеобразные явления свечения, которые не связаны явным образом с атомной схемой Hg. Эти явления приписываются молекулам (вероятно, двухатомным) металла, однако происхождение этого сложного спектра, как и возможность существования таких молекулярных образований в одноатомных парах, до сих пор не установлена *). Весьма интересной особенностью этого спектра является тот факт, что в нем присутствуют полосы поглощения, которые находятся очень близко к линиям поглощения атомов: линия 2537 сопровождается узкой полосой 2540; имеется полоса, симметричная относительно линии 1850. Некоторые исследователи

*) См. R. Pringsheim, loc. cit., стр. 58—65 и 80—82.

предположили, что в двухатомной молекуле атомные переходы в основных чертах сохраняются и лишь благодаря колебаниям ядер и вращению вокруг линии, соединяющей ядра, известным образом растягиваются в полосы. Согласно этой точке зрения, полоса 2540 должна была бы соответствовать переходу $1s - 2p_2$, т. е. атомной линии 2537. Не так легко понять, почему атомные переходы так мало изменяются при образовании молекул *), однако такое объяснение полос кажется обоснованным также по следующим причинам.

Теми же Ван-дер-Лингеном и Вудом был установлен факт, что при возбуждении паров Hg линией, которая попадает в полосу поглощения 2540, наблюдается вторичное излучение возбуждающей линии **). Давление паров в этих опытах было слишком велико и, следовательно, возбуждения в результате столкновений слишком значительны, чтобы отнести вторичное излучение возбуждающего света за счет атомной системы. То обстоятельство, что вторичное излучение происходит, говорит о том, что возбужденное состояние меньше подвержено влиянию столкновений, чем в случае атомов. По-видимому, это можно объяснить силами связи в молекуле.

Я пытался обнаружить такое вторичное излучение в случае возбуждения полосы поглощения Hg 1850. Эта мало исследованная полоса должна быть симметричной относительно линии 1849,6 аналогично тому, как полоса Cd располагается относительно линий 2289. Опыт был очень простым. Нагревалась откаченная тонкостенная кварцевая колба с некоторым количеством Hg. При непрерывной дистилляции Hg и не слишком высокой температуре с помощью мощной искры Al в парах возбуждалось ярко-зеленое свечение ***).

Затем был исследован спектр поглощения этих светящихся паров. Свет искры с помощью флюоритовой линзы концентрировался в парах и через вторую линзу направлялся к щели флюоритового спектрографа. Оказалось, что при наличии зеленого свечения линия Al 1854,7 полностью поглощается парами. Наблюдается также общее слабое поглощение в данной области (рис. 9, а). Для регистрации возможного излучения линии 1854 щель маленького флюоритового спектрографа помещалась непосредственно рядом с колбой. Таким образом было установлено, что наряду с уже известными линиями и полосами имеет место сильное излучение линии 1854 (рис. 9, б). Были использованы пластиинки Шумана. Как известно, в этих условиях в излучении появляется также линия 2537. Причина этого факта может заключаться в том, что часть молекул при поглощении линии 1854 распадается на атомы, один из которых может быть возбужден. Что касается других полос, то их происхождение в настоящее время совершенно неясно ****).

Подобные явления я случайно наблюдал с парами Cd. Схема опыта в основном была такая же, как на рис. 4, с той разницей, что и возбуждение, и наблюдение осуществлялись со стороны плоского окошка. Часть сосуда с парами могла охлаждаться, чтобы вызвать дистилляцию металла. В качестве источника света служила дуга Cd. Если последнюю не охлаж-

*) В этой связи представляет интерес статья Вольфке (Phys. Zs. 17, 71, 198 (1916)).

**) Astrophys. J. 54, 159 (1921).

***) Для питания искрового источника применялся трансформатор мощностью 10 квт, дающий напряжение 16 000 в, с большим параллельно присоединенным конденсатором. При этом нагревание электродов Al было столь значительным, что необходимо было пользоваться системой охлаждения.

****) Мало вероятно, что широкие полосы 4850 и 3300 связаны с атомными линиями 4359 и 3132, как предполагает в своей книге П. Принсгейм (loc. cit.), так как эти полосы излучаются также при возбуждении полосы 2540 (2537).

дать и не использовать магнитного отклонения для обращения возбуждающих линий, то линии 3261 и 2289 в свечении проявляются в стационарных парах очень слабо. Однако как только с помощью местного охлаждения сосуда с парами вызывается дистилляция, сразу появляется сильное излучение этих линий*). При этом явно не может идти речь о возбуждении атомных линий: возбуждение происходит вблизи атомных линий, т. е. в вероятных молекулярных полосах поглощения, которые примыкают к атомным линиям.

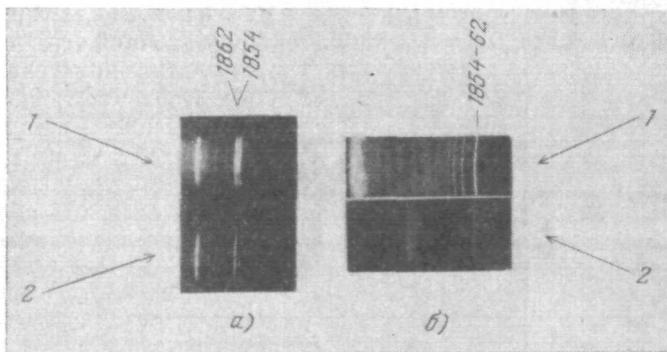


Рис. 9.

а) 1 — Спектр искры Al; 2 — поглощение дистиллированных паров Hg зеленого свечения; б) 1 — спектр искры Al (длинноволновая область не фокусируется); 2 — излучение дистиллированных паров Hg.

В дальнейших опытах пары возбуждались только линией 2289, в этом случае без дистилляции в излучении появляется только сама эта линия 2289, при дистилляции проявляется также слабая, но явно выраженная линия 3261.

Эти опыты были проведены с маленьким флюоритовым спектрографом с широкой щелью; поэтому я не мог отделить друг от друга рассматриваемые линии и полосы; в будущем предполагается получать фотографии с большим разрешением.

Давление паров в этих опытах было значительно ниже, чем в случае Hg, и такого же порядка, как при возбуждении атомов (§ 5). Тем самым объяснение последнего результата переносом энергии при столкновении исключается. Кажущееся нарушение правила отбора, которое имеет место здесь и в случае Hg, а именно переход с $2P$ на $2p_2$, можно объяснить участием молекул. Не исключено, что излучение D -линий при возбуждении паров Na линией 3303 (§ 1) может быть истолковано подобным же образом, если во время проведения опытов происходила дистилляция. Таким образом, мы имеем пример того, как наличие побочного обстоятельства (дистилляция) может незаметно перевести явление атомного возбуждения в молекулярное возбуждение. Я собираюсь подробно написать об этом явлении в ближайшем будущем.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

Измерение интенсивности испускаемых лучей и ее зависимости от различных факторов до сих пор проводилось лишь в очень немногих случаях. Между тем явление оптически возбуждаемого свечения особенно удобно для самых различных количественных исследований, так как

*) Эти данные, кажется, совпадают с данными А. Паузера (см. loc. cit.).

соотношения здесь чрезвычайно просты, наглядны и при этом в точности воспроизводимы. С помощью количественного исследования этого явления возможно: 1) определять константы атомных процессов поглощения и излучения и 2) выяснить вопросы принципиального характера.

В настоящем разделе приводится метод измерения интенсивностей, который можно применять различными способами. Здесь рассматривается простейший случай монохроматического возбуждения (резонанс): источник света и пары испускают одну и ту же линию.

В видимой области фотометрические методы полностью разработаны и дают возможность безупречных измерений достаточной точности. Напротив,

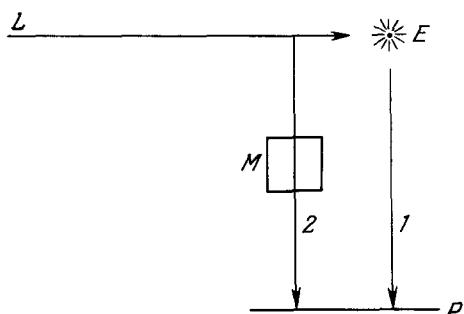


Рис. 10.

в ультрафиолетовой области, кроме фотоэлектрического метода, который можно применять не во всех случаях, существует лишь фотографический метод, который в ультрафиолетовой области в настоящее время только начинает развиваться.

Любой способ точного фотографического фотометрирования, как известно, должен быть основан на законе, который заключается в том, что равные интенсивности *ceteris paribus* дают одинаковое

почернение. С этой точки зрения метод, часто применяющийся в рассматриваемой здесь области оптического возбуждения, не является безусловным, так как в нем допускается, что одинаковое произведение интенсивности на время дает одно и то же почернение. Это предположение, как известно, справедливо с ограничением, а именно — в области нормального почернения; в общем случае его необходимо заменить законом Шварцшильда *).

В применении к оптически возбуждаемому свечению фотографический метод можно выполнить следующим образом (рис. 10). Свет от монохроматического источника L возбуждает в E свечение той же самой длины волны; последний с помощью оптических средств проектируется с максимальной светосилой на фотографическую пластинку P . От возбуждающего светового пучка отводится пучок лучей 2 , который после прохождения прибора M , служащего для контролируемого ослабления света, попадает на пластинку рядом с пучком 1 . Обе фотографии 1 и 2 необходимо делать одновременно и с одинаковой выдержкой. При постепенном изменении интенсивности пучка 2 делается серия двойных фотографий. С помощью денситометра отыскивается фотография, в которой почернения изображений 1 и 2 одинаковы. Не обязательно добиваться полного равенства почернений; достаточно интерполяция между близкими почернениями.

Таким способом можно количественно исследовать интенсивность свечения в зависимости от различных факторов. При этом, естественно, получается лишь относительное значение.

Благодаря отводу контрольного пучка 2 непосредственно от самого возбуждающего источника света измерения не зависят от возможных колебаний его интенсивности.

*) Вероятно, этим можно объяснить большие отклонения, которые обнаружил Вуд для коэффициента поглощения паров Hg (Phil. Mag. 28, 696 (1912)); отклонения величины коэффициента поглощения составляют около 15%.

В качестве прибора M для ослабления света в данном случае могут служить поляризационные приставки, диафрагма в параллельном пучке и поглощающий клин. Все эти методы имеют свои точно определяемые преимущества и недостатки. Поляризационная приставка является самой точной, но она слишком сложна в ультрафиолетовой области; поглощающий клин требует специальной калибровки в ультрафиолете; в этой области нелегко найти вещество, равномерно поглощающее на всех длинах волн; в ряде случаев я использовал самый простой, но также не лишенный недостатков метод диафрагмирования.

В общем случае я обращался к новому способу, проверенному в видимой области, и с успехом его использовал *) (см. верхнюю часть рис. 11). Источник света L , свет от которого нужно ослабить, равномерно освещает толстую матовую с обеих сторон кварцевую пластинку P , которая прилегает непосредственно к превосходной большой ирисовой диафрагме Цейсса D . Освещенность малой поверхности S на достаточном расстоянии от пластины P пропорциональна величине поверхности открытого отверстия освещющей матовой пластины; величина поверхности может плавно изменяться в большом диапазоне.

Измерения по схеме рис. 10 требуют много времени. При фотографическом фотометрировании весьма желательно получать одновременно целый ряд отметок интенсивности на фотографической пластинке. С этой целью я попытался применить рассеивающий клин — полоску, которая по своей длине рассеивает свет с известным распределением интенсивностей. Совершенно безразлично, какие свойства имеет эта полоска, необходимо лишь специально определить закон распределения интенсивностей для ряда волн в ультрафиолетовой области. Я использовал в качестве такой полоски матовую фотографическую бумагу, зачерненную ступенчатым образом с помощью экспозиций различной длительности **). С помощью этой полоски измерения интенсивности осуществляются очень просто. Нужно лишь поместить полоску на пути возбуждающих монохроматических лучей в том месте, где освещенность равномерна, и сфотографировать одновременно с получаемой картиной свечения.

Метод калибровки этой полоски для различных длин волн схематически представлен на рис. 11. Полоска (ее размеры могут быть выбраны очень малыми) прикрепляется наклонно к щели кварцевого спектрографа. Интенсивная ртутная дуга L освещает одновременно край полоски и указанную выше ирисовую диафрагму (прибор D). Плоскость S , освещенность которой можно менять контролируемым образом, с помощью линзы проектируется на щель. Таким образом, каждая линия в спектре расщепляется на две половины, как изображено в правой части рис. 11. Интенсивность половины 1 линии распределена ступенчатым образом, интенсивность половины 2 с помощью диафрагмы можно менять непрерывно.

*) С. О. Майзель, Труды оптич. ин-та (Ленинград) 3, № 16.

**) Ступенчатый спад в некотором отношении удобнее, чем непрерывный.

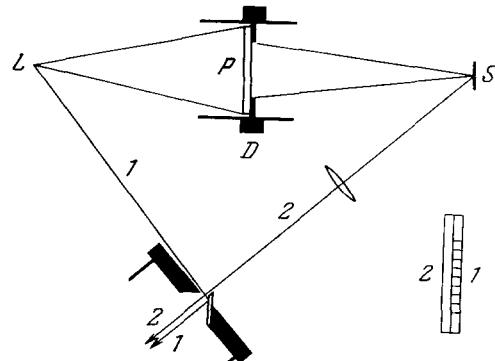


Рис. 11.

В серии фотографий диафрагму меняют с малым шагом; находят фотографию, в которой почернение половины 2 одинаково с почернением одной из ступеней половины 1; это можно заметить по исчезновению границы между ними *).

Преимущество этого метода заключается в возможности провести калибровку один раз для целой серии длин волн: после этого спектрограф с полоской на щели можно использовать как спектрофотометр.

Такая полоска из фотографической бумаги пригодна до 2500 Å: начиная с этой длины волны исчезает градация рассеиваемой интенсивности.

Руководствуясь изложенными основными принципами, можно осуществлять разнообразные измерения интенсивностей различного рода. Пока что они проведены лишь для паров Cd в следующих случаях.

1. Для линий 3261 и 2289 измерена зависимость интенсивности свечения от плотности паров. Опыт проводили по схеме рис. 10 с той

разницей, что световые лучи 1 и 2, прежде чем попасть на пластинку, проходили через спектрограф. Свет возбуждаемого свечения проектировался на верхнюю половину щели этого спектрографа, в то время как нижняя половина освещалась с помощью рассеивающего экрана, на который падал свет от ирисовой диафрагмы. Дуга Cd одновременно освещала и диафрагму и пары. В остальном схема установки была такая же, как на рис. 4. Кривая на рис. 12 показывает зависимость интенсивности от давления паров для линии 3261.

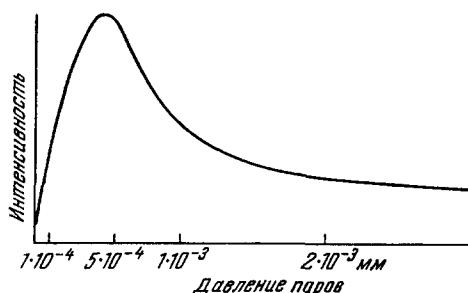


Рис. 12. Cd, λ3261.

зывает ход интенсивности для линии 3261. Подобную кривую дает λ 2289 с той разницей, что тангенс угла наклона линейной части оказывается больше, а падение начинается раньше, что следует отнести за счет большего значения коэффициента поглощения для λ 2289. Эти кривые пока что нельзя анализировать теоретически, так как это потребовало бы измерения интенсивности тонкого слоя в и у т р и паров; для этого необходимо учитывать поглощение окружающих паров.

2. Были проведены измерения коэффициента поглощения линий 3261 и 2289. Свет дуги Cd проходил через маленькое отверстие и с помощью диафрагмированной кварцевой линзы направлялся через пары в виде тонкого луча квадратного сечения. Экспоненциальное уменьшение интенсивности, которое имеет место вдоль этого параллельного пучка, может служить для определения коэффициента поглощения **). Этот пучок света фотографировался с помощью камеры с кварцевым объективом. Второй объектив служил для одновременного фотографирования на ту же пластинку описанной полоски, рассеивающей свет, которая была установлена на пути возбуждающего излучения и равномерно освещалась. Перед дугой Cd в этом случае устанавливался монохроматический фильтр, который выделяет только линию 3261. Уменьшение почернения вдоль изображения, даваемого возбуждаемым свечением (рис. 13), можно было сравнить со шкалой почернения полоски и тем самым определить характер падения интенсивности.

В случае возбуждения λ 2289 приходилось поступать иначе, так как рассеивающая полоска из фотографической бумаги здесь оказывалась

*) Чтобы получить возможно более острую границу, край полоски косо обрезали с помощью бритвы.

**) См. R. Wood, Phil. Mag. 28, 686 (1912).

непригодной: вместо нее использовался маленький экран, покрытый MgO , который, как и раньше, фотографировали вторым объективом. Снимали серию фотографий, в которой отверстие этого объектива ступенчатым образом диафрагмировалось; при этом была использована центральная часть объектива, чтобы интенсивность изображения сделать прямо пропорциональной величине поверхности открытого отверстия. В каждой фотографии нужно найти то место в изображении возбужденного свечения, в котором почернение изображения одинаково с почернением экрана.

Измерения были выполнены с помощью простого денситометра, который будет описан в другом месте.

Опыты, которые еще не закончены, дают следующий предварительный результат: слой паров Cd толщиной 5 $м\cdot\mu$ при давлении $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ уменьшает интенсивность падающего излучения $\lambda 3261$ наполовину, а интенсивность $\lambda 2289$ на одну треть.

В заключение я хотел бы выразить самую искреннюю благодарность профессору Д. С. Рождественскому, в лаборатории которого была выполнена эта работа.

Ленинград,
Физический факультет Университета

Рис. 13. Cd , $\lambda 3261$.



Поступило
5 ноября 1924 г.