

С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ

**ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ДУГЕ МЕЖДУ  
УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 II 1938)

1. Свободно горящая дуга в воздухе является одним из наиболее распространенных в практике спектрального анализа источников возбуждения спектра. Так, в частности для количественных анализов обычно используют дугу между угольными электродами, вводя исследуемое вещество в углубление, сделанное в одном из электродов. При практическом применении таких дуг — как и вообще всякого источника — для целей спектрального анализа первостепенную важность имеет вопрос о влиянии на абсолютную и относительную интенсивность линий исследуемого и основного элементов присутствия в пробе каких-либо дополнительных элементов.

Весьма характерный и кажущийся на первый взгляд парадоксальным пример подобного влияния наблюден недавно Веббом<sup>(1)</sup> и другими исследователями<sup>(2)</sup>: введение в дугу между угольными электродами больших количеств NaCl вызывает значительное усиление линий ряда элементов: Ca, Ti, V, Si и др., содержащихся в виде небольших загрязнений в электродах. С. А. Боровик<sup>(3)</sup>, обнаруживший этот эффект одновременно с Веббом, нашел, что аналогичным образом действует также KCl и некоторые другие соли, причем усиливаются дуговые линии примесей, тогда как искровые линии ослабляются. Вилли<sup>(4)</sup> указал на возможность объяснения этого явления стимулированием излучения ударами второго рода. Нам представляется однако это объяснение весьма мало вероятным, так как трудно предположить достаточно близкое совпадение энергетических уровней для столь большого числа комбинаций между элементами. Более правдоподобно по нашему мнению объяснять это явление изменением температуры дуги.

2. Можно считать установленным, что в столбе дуги при атмосферном давлении имеет место приближенное термодинамическое равновесие между электронами и молекулами газа<sup>(5)</sup>. Таким образом ионизация и возбуждение имеют в основном термический характер. Степень ионизации в этом случае вычисляется по формуле Саха:

$$\frac{x^2}{1-x^2} p = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} e^{-\frac{V_i}{kT}}, \quad (1)$$

а распределение атомов по энергетическим уровням по формуле Больцмана.

Введение в дугу значительных количеств вещества с низким ионизационным потенциалом облегчает создание числа электронов, необходимого для поддержания прежней силы тока, текущего через дугу; температура дуги и градиент потенциала падают. Так, для свободно горящей дуги  $T \approx 7000^\circ$  (6), для дуги, горящей в парах Na,  $T \approx 3000^\circ$  (8). Можно считать, что в первом приближении температура дуги пропорциональна ионизационному потенциалу газа, заполняющего дугу\*.

3. Если в электродах дуги содержатся или введены помимо углерода какие-либо дополнительные элементы, то их степень ионизации дается соотношением:

$$\frac{x}{1-x} \frac{x_{\text{рез.}}}{1-x_{\text{рез.}}} p = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} e^{-\frac{V_i}{kT}}, \quad (2)$$

где  $x_{\text{рез.}}$  — степень ионизации всего газа. Если количество примесей очень незначительно, то ионизационный потенциал газа в основном определяется углеродом и его соединениями. В этом случае для обычно применяющейся в практике спектрального анализа дуги с силой тока 5—6 А и дуговым промежутком 5—6 мм можно принять

$$x_{\text{рез.}} \approx 1 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

и

$$T \approx 7000^\circ \quad (6).$$

В этих условиях элементы с низкими ионизационными потенциалами оказываются почти полностью ионизованными. В таблице приведены вычисленные по формуле (2) отношения числа ионизованных атомов

Элемент	$V_i$ в В	$T = 7000^\circ$	$T = 3000^\circ$
Ca	6.1	55	$8 \cdot 10^{-6}$
Ti	6.8	17	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	7.7	3.6	$2 \cdot 10^{-8}$
B	8.3	1.3	$2 \cdot 10^{-9}$

к числу нейтральных атомов  $\frac{N_i}{N_0} = \gamma^0 = \frac{x}{1-x}$ . Во второй графе приведены значения  $\gamma^0$  для  $T = 3000^\circ$ , т. е. для случая, когда введены например большие количества NaCl в предположении, в согласии с данными Хёрманна, что  $x_{\text{рез.}}$  осталось неизменным. В действительности повидимому для многих элементов, например Ca, Ti, Mg и др., степень ионизации при  $T = 7000^\circ$  еще больше вследствие наличия метастабильных уровней; так, для Ca в (2) можно повидимому принять  $V_i \leq 4.5\text{В}$  (10).

Интенсивность резонансных линий нейтральных ( $I_r$ ) и ионизованных ( $I_r'$ ) атомов дается соотношениями:

$$\begin{aligned} I_r &= c N_0 e^{-\frac{V_r}{kT}} = c (1-x) e^{-\frac{V_r}{kT}} N = c \frac{N}{1+\gamma^0} e^{-\frac{V_r}{kT}}, \\ I_r' &= c' N_i e^{-\frac{V_r'}{kT}} = c' x e^{-\frac{V_r'}{kT}} N = c' \frac{N \gamma^0}{1+\gamma^0} e^{-\frac{V_r'}{kT}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $N_i + N_0 = N$ .

\* Для больших сил тока Энгель и Штейнбек (9) дают  $T = \frac{2eV_i}{29k}$ .

Расчет показывает, что с увеличением температуры от 3000 до 7000°  $I_r$  сначала увеличивается за счет возрастания фактора  $e^{-\frac{v_r}{kT}}$ , а затем, по мере возрастания ионизации, фактор  $\frac{1}{1+\gamma^0}$  начинает падать настолько быстро, что перевешивает возрастающее действие фактора  $e^{-\frac{v_r}{kT}}$ :  $I_r$  проходит через максимум и начинает уменьшаться. Расчет дает максимум для Ca при температуре  $T \approx 5000^\circ$  и для Ti при  $T \approx 5500^\circ$  \*.

4. Роль ионизации, а следовательно и температуры этим не исчерпывается. Вследствие наличия поля вдоль дуги ионы, образующиеся в столбе, увлекаются к катоду, как показал еще Манкофф<sup>(10)</sup>, концентрация ионов в середине дуги уменьшается, а в области катода увеличивается. Линии большинства элементов значительно сильнее у катода, чем в середине дуги, причем это усиление по наблюдениям Манкоффа тем больше, чем меньше ионизационный потенциал данного элемента. Поскольку однако число ионизированных атомов связано с числом нейтральных атомов постоянным соотношением (2), обеднение средних частей дуги ионами должно сопровождаться и обеднением нейтральными атомами. Наши формулы (3) таким образом не полны, так как они не учитывают влияния поля. Ниже мы даем приближенный расчет интенсивности линий при наличии термической ионизации и поля. В целях упрощения мы ограничиваемся одномерным случаем и представляем столб дуги в виде цилиндра длиной  $L$ , находящегося при температуре  $T$ . Поступление материала происходит с электродов в количестве  $n$  атомов в единицу времени. Эти атомы диффундируют во внутренние части столба с коэффициентом диффузии  $D$  (который мы считаем одинаковым для ионов и нейтральных атомов). Потеря атомов происходит вследствие испарения в атмосферу через боковые поверхности цилиндра, причем количество уходящих в атмосферу атомов пропорционально их концентрации  $M$ . Условие стационарности дает тогда  $n - kM = 0$ . В единицу времени, в единице объема, благодаря термической ионизации возникает  $\alpha N_0$  ионов;  $\beta N_i N_e$  ионов благодаря процессам рекомбинации превращается в нейтральные атомы.  $N_e$  — количество электронов в единице объема — предполагается заданным основным газом и постоянным по всей длине дуги. Вдоль дуги действует поле  $E$ , увлекающее ионы, с подвижностью  $b$ , к катоду, где они теряют свой заряд и опять возвращаются в дугу<sup>(9)</sup>. Условие стационарности для нейтральных атомов и ионов дает:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} + \alpha N_0 - \beta N_i N_e - Eb \frac{\partial N_i}{\partial z} - k N_i = 0, \\ \frac{\partial N_0}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 N_0}{\partial z^2} - \alpha N_0 + \beta N_i N_e - k N_0 = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Граничные условия, выражающие, что полный поток частиц примеси у электродов равен количеству их, поступающему с электродов, имеют вид:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial N}{\partial z} - Eb N_i &= n, & \text{для анода } (z=0), \\ D \frac{\partial N}{\partial z} - Eb N_i &= -n, & \text{для катода } (z=L). \end{aligned}$$

\* Эти рассуждения широко применяются в астрофизике при спектральной классификации звезд. Интересно отметить, что условия в дуге в отношении температуры и давления электронного газа близки к условиям в хромосфере Солнца.

В случае отсутствия поля, а также поступления и испарения атомов уравнения (4) переходят в  $\alpha N_0 - \beta N_i N_e = 0$ . В этом случае между  $N_i$  и  $N_0$  устанавливается равновесие, выражаемое формулой Саха. Следовательно  $\frac{\alpha}{\beta N_e} = \gamma^0$ . В общем же случае  $\frac{N_i}{N_0} = \gamma$  отлично от значения  $\gamma^0$  и, вообще говоря, зависит от  $z$ ; можно однако показать, что практически  $\gamma$  можно считать равным  $\gamma^0$  и зависимостью от  $z$  пренебречь. Действительно,  $\alpha N_0$  и  $\beta N_i N_e$  значительно превосходят в уравнениях (4) остальные члены, что является выражением того факта, что скорость установления равновесия между атомами и ионами значительно больше скорости диффузионных процессов. Обозначая

$$\alpha N_0 - \beta N_i N_e = g (\alpha_0 N_0 - \beta_0 N_i N_e),$$

где  $g$  — очень большое по сравнению с единицей число, можно разложить  $N_i$  и  $N_0$  в ряд по обратным степеням  $g$  и, подставив в уравнения (4), искать различные приближения для  $\gamma$ . Первое приближение дает

$$\gamma^{(1)} = \gamma^0 \left[ 1 - \frac{\gamma^0}{(1 + \gamma^0)^2} \left( \frac{Ebx}{D} \right)^2 \frac{N_0^{(0)}}{N_0^{(0)} + \frac{1}{g} N_0^{(1)}} \frac{1}{g} \frac{D}{\beta_0 N_e} \right],$$

т. е. с достаточной точностью  $\gamma = \gamma^0$ . Принимая это значение  $\gamma$ , нельзя уже пользоваться уравнениями (4), а следует перейти к менее чувствительному к значению  $\gamma$  уравнению:

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - Ebx \frac{\partial N}{\partial z} - kN = 0,$$

представляющему собой сумму обоих уравнений (4). Решение его дает

$$N(z) = \frac{n}{k} \frac{1}{e^{-\sigma_1 L} - e^{-\sigma_2 L}} \left\{ \sigma_1 e^{-\sigma_1 z} (1 + e^{-\sigma_2 L}) - \sigma_2 e^{-\sigma_2 z} (1 + e^{-\sigma_1 L}) \right\}, \quad (5)$$

где

$$\sigma_1 = -\frac{Ebx}{D} - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{Ebx}{D} \right)^2 + \frac{k}{D}}, \quad \sigma_2 = -\frac{Ebx}{D} + \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{Ebx}{D} \right)^2 + \frac{k}{D}}.$$

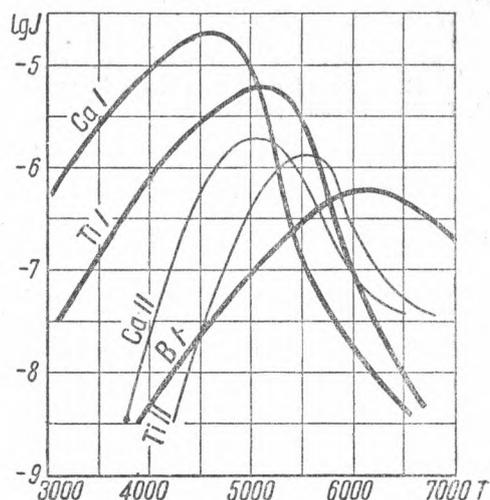
Все эти рассуждения, как указывалось, носят приближенный характер (одномерность задачи, постоянство температуры  $T$  по сечению столба, отсутствие учета радиальной слагающей поля). Кроме того эти рассуждения справедливы только для малых концентраций примеси.

5. Выражение (5) показывает, что полученное распределение  $N$  по  $z$  имеет характер барометрического, но коэффициент, стоящий в экспоненте, содержит степень ионизации, т. е. зависит от  $T$ . Это обстоятельство является следствием того, что оба сорта атомов  $N_i$  и  $N_0$  связаны определенным соотношением («реагируют» друг с другом), и существенным образом определяет весь ход явления. Исследование распределения  $N$  по  $z$  показывает, что максимум  $N$  расположен не у самого катода, а на некотором расстоянии от него. Это отчетливо видно на наших спектрограммах и спектрограммах, приводимых Манкопфом. Переходя к зависимости  $N$  от температуры, мы в виду отсутствия данных для  $k$  для получения хотя бы качественных результатов переходим к предельному случаю отсутствия поступления вещества с электродов и следовательно испарения в атмосферу. Есть основание полагать, что роль их незначительна, т. е.  $n \ll M$ , и сво-

дится лишь к поддержанию стационарного состояния. Полагая  $n=0$ ,  $k=0$ ,  $\lim \frac{n}{k} = M$ , для середины дуги получаем:

$$N = M \frac{Eb}{D} \frac{x}{e^{\frac{EbL}{D}x^2} - e^{-\frac{EbL}{D}x^2}}$$

Это значение  $N$  следует подставить в (3). На графике представлена зависимость  $I_r$  (жирные линии) и  $I_r'$  (тонкие линии) от  $T$  для Ca, Ti, V; при этом  $E$  принято пропорциональным  $T$  и для  $T = 7000^\circ$  равным  $25 \text{ V/cm}$ .



Таким образом учет поля приводит к более резкому максимуму для дуговых линий и наличию максимума для искровых линий.

6. Мы осуществили качественное наблюдение изменения интенсивностей линий с температурой, вводя в один из электродов значительные количества NaCl и фотографируя спектр дуги в различных стадиях горения по мере выгорания Na. Изменение температуры констатировалось по изменению возрастающего параллельно с температурой градиента поля, о чем можно было судить по постепенному увеличению разности потенциалов на борнах дуги при постоянной силе тока. Полученные спектрограммы качественно находятся в хорошем согласии с кривыми фигуры. Изучение распределения по оси дуги также подтвердило приведенные выше рассуждения: при низкой температуре интенсивность линий одинакова по всей длине — уносимые ионы восполняются за счет нейтральных атомов. При исчезновении из спектра линий нейтральных атомов начинается уменьшение интенсивности искровых линий в центре дуги и усиление их у катода.

Приведенное рассмотрение несмотря на его приближенный характер показывает, что при практическом проведении спектрального анализа надо всегда учитывать возможность искажения результатов при введении в дугу — при каком-либо отдельном анализе — заметных количеств вещества с малым ионизационным потенциалом. Для получения всегда воспроизводимых условий работы можно рекомендовать проводить все анализы с дополнительным введением в дугу значительных количеств

NaCl или KCl, тем более что дуга горит в этих условиях более спокойно.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
14 II 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Webb, Nature, **139**, 248 (1937). <sup>2</sup> J. Maltby, Chem. and Ind., **56**, 220 (1937); S. Roath, Nature, **139**, 547 (1937). <sup>3</sup> S. Borovik et T. Borovik-Romanova, C. R. Acad. Sci. URSS, **XV**, 535 (1937). <sup>4</sup> E. Willey, Nature, **139**, 758 (1937). <sup>5</sup> R. Mannkopf, ZS. f. Ph., **86**, 161 (1933); H. Witte, ZS. f. Ph., **88**, 415 (1933). <sup>6</sup> W. Lochte-Holtgrewen u. H. Maecker, ZS. f. Ph., **105**, 1 (1937). <sup>7</sup> H. Hörmann, ZS. f. Ph., **97**, 539 (1935). <sup>8</sup> V. Prokofiev, Bull. Acad. Sci. URSS, № 2 (1937). <sup>9</sup> A. Engel u. M. Steinbeck, Elektrische Gasentladungen. <sup>10</sup> R. Mannkopf u. Cl. Peters, ZS. f. Ph., **70**, 444 (1931); R. Mannkopf, ZS. f. Ph., **76**, 396 (1932).