

В. И. ЧЕРНЯЕВ

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ
БАЛЬМЕРОВСКИХ СЕРИЙ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 III 1938)*

Известно, что линии бальмеровской серии могут быть прослежены до очень высоких членов, если производить разряд во влажном водороде⁽¹⁾ или в благородных газах (He, Ne, Ar), когда водород присутствует лишь в виде следов⁽²⁾.

Процессы, происходящие при этом в разрядной трубке, еще далеко не ясны. Поэтому представляет интерес сравнить между собой испускания легкого и тяжелого (дейтерия) изотопов водорода в примеси к посторонним газам. Здесь, во-первых, можно получить дополнительные сведения о поведении самих изотопов и, во-вторых, ближе подойти к правильному толкованию элементарных процессов в разряде. В настоящей работе такая попытка была предпринята.

Для того, чтобы условия разряда для обоих изотопов были тождественны, изучался спектр их смеси. Капля 61.6% тяжелой воды была введена в сосуд, из которого пары воды могли порциями впускаться в разрядную трубку. Трубка питалась трансформатором. Разность потенциалов между электродами составляла 1 700—1 800 V. Чтобы исключить загрязнение разряда ртутными парами, между насосом и трубкой была поставлена ловушка с жидким воздухом. По той же причине давление в трубке не измерялось, так как пары ртути из манометра Мак Леода могли попасть в разряд, тем более что влияние давления на интенсивность линий водорода исследовалось уже неоднократно⁽³⁾. Для уменьшения самообращения линий спектр снимался поперек трубки.

В качестве спектрального прибора использовался спектрограф с плоской решеткой. Спектры фотографировались через ступенчатый фильтр, и на те же пластинки наносились марки интенсивности от сплошного стандартного источника света.

Во-первых, снимался спектр разряда в парах воды без примесей постороннего газа. Затем водород совершенно откачивался, и в трубку впускалась порция какого-либо благородного газа (He, Ne, Ar). При этом сначала ярко вспыхивал спектр благородного газа, но по мере разогревания трубки начинали выступать линии водорода, выделившегося со стенок и электродов. Через 10—20 мин. горения, когда свечение водорода становилось очень ярким, а свечение постороннего газа сильно ослабевало, производилась съемка.

Измерения отношения интенсивностей линий дейтерия к линиям водорода дали следующие результаты (табл. 1—4).

Таблица 1

Разряд в парах воды

Пластина	3 а, b*		4 а, b		5 а, b		6 b	7 b	8 а, b
	160	235	160	250	160	250	250	250	250
$\frac{D_\alpha}{H_\alpha}$	1.17	1.15	1.23	1.22	1.25	1?	—	—	1.38
$\frac{D_\beta}{H_\beta}$	1.14	1.16	1.24	1.20	1.33	1.26	1.62	1.36	1.37
$\frac{D_\gamma}{H_\gamma}$	1.16	1.15	1.26	1.20	1.21	1.32	1.62	1.33	—
$\frac{D_\delta}{H_\delta}$	—	—	—	—	—	—	—	1.37	—

Таблица 2

Разряд в He с присутствием следов водорода

Пластина	3 а, b		4 а, b		5 а, b		6 b	7 b	8 а, b
	155	240	160	250	160	250	250	250	250
$\frac{D_\alpha}{H_\alpha}$	1.59	1.38	1.48	1.46	1.58	1.50	—	—	1.33
$\frac{D_\beta}{H_\beta}$	1.67	1.40	1.54	1.53	1.70	1.69	1.78	1.41	1.55
$\frac{D_\gamma}{H_\gamma}$	1.80	1.47	1.68	1.67	1.91	1.88	1.91	1.64	1.81
$\frac{D_\delta}{H_\delta}$	—	—	—	—	—	—	—	1.91	—

Из таблиц видно, что отношение интенсивностей линий $\frac{D}{H}$ вдоль серии для данной экспозиции при разряде в парах воды (табл. 1) в пределах ошибок постоянно, а при разряде в He (табл. 2) при переходе к высшим членам серии это отношение растет. Фостер и Снелл (4), изучая явление Штарка для смеси водорода и дейтерия в присутствии гелия, тоже заметили уменьшение отношения интенсивности линии водорода к линии дейтерия в паре H_γ, D_γ по сравнению с отношением в паре H_β, D_β . Из табл. 2 заметно также и общее возрастание интенсивности линий D [по отношению к H при разряде в He.

При разряде в He (табл. 3) отношение $\frac{D}{H}$ может быть, уменьшается при переходе от α к β , хотя возможно, что это обусловлено ошибками измерений. В Ar (табл. 4) это отношение можно считать постоянным вдоль серии.

* Здесь, как и в дальнейшем, пластинка, помеченная а, снята во втором порядке решетки (H_α, D_α), а b — в первом ($H_\beta, D_\beta \dots H_\delta, D_\delta$).

Таблица 3

Разряд в Ne с присутствием следов водорода

Пластинка	3 a, b		4 a, b		5 a, b		6 b	7 b	8 a, b
	160	250	160	217	160	260	260	260	260
$\frac{D_\alpha}{H_\alpha}$	1.45	1.14	1.23	1.15	1.42	1.53	—	—	1.45
$\frac{D_\beta}{H_\beta}$	1.28	1.11	1.21	0.95	1.41	1.41	1.58	1.51	1.46
$\frac{D_\gamma}{H_\gamma}$	1.20	1.15	1.15	0.93	—	—	1.54	1.54	—
$\frac{D_\delta}{H_\delta}$	—	—	—	—	—	—	—	1.58	—

Таблица 4

Разряд в Ar с присутствием следов водорода

Пластинка	3 a, b		4 a, b		5 a, b		6 b	7 b	8 a, b
	160	260	160	260	160	260	260	260	260
$\frac{D_\alpha}{H_\alpha}$	1.35	1.26	1.39	1.22	1.22	1?	—	—	1.39
$\frac{D_\beta}{H_\beta}$	1.32	1.23	1.32	1.26	1.26	1.22	1.62	1.41	1.43
$\frac{D_\gamma}{H_\gamma}$	1.26	1.12	—	1.20	1.26	1.16	1.61	1.42	—

Наблюдающееся в ряде случаев относительное уменьшение интенсивности линий D по сравнению с H при увеличении силы тока (на одной пластинке) может быть не связано именно с силой тока, а обусловлено изменением условий разряда с течением времени, так как всегда раньше делался снимок с меньшей силой тока, а затем — с той же порцией газа — с большей.

Относительные интенсивности линий одного изотопа по серии подвержены заметным колебаниям вследствие зависимости от давления (3), которое оценивалось только по виду разряда и в среднем составляло около 1 мм, а также вследствие небольшой точности гетерохромной фотометрии.

Если усреднить наблюдения по давлениям и ошибкам измерений, то получается следующая таблица (табл. 5).

Следует отметить, что если во всех случаях с повышением силы тока отношения интенсивностей табл. 5 растут, то для $\frac{H_\alpha}{H_\beta}$ и $\frac{D_\alpha}{D_\beta}$ — при разряде в парах воды — они уменьшаются, что вероятно объясняется самообращением линии H_α (D_α). Условия разряда, с которыми работал Джексон (3), близки к условиям настоящей работы и относительные

Таблица 5

Наполнение	H ₂ O		He		Ne			Ar	
	165	255	160	260	162	217	265	165	265
$\frac{H_\alpha}{H_\beta}$	8.46	8.08	10.5	11.3	8.99	11.1	13.6	9.61	12.16
$\frac{D_\alpha}{D_\beta}$	8.17	7.57	9.90	10.3	9.09	13.4	14.2	9.69	11.0
$\frac{H_\beta}{H_\gamma}$	4.10	5.67	4.59	4.74	4.86	4.96	5.27	6.46	6.66
$\frac{D_\beta}{D_\gamma}$	4.30	5.57	4.14	4.26	5.11	5.09	5.29	6.47	6.92

интенсивности, полученные здесь, следует считать хорошо согласующимися с наблюдаемыми им, так как неучитываемые условия разряда могут заметно повлиять на интенсивности.

Постепенное относительное усиление линий D в He при переходе к высоким членам наблюдается вероятно и дальше, чем были произведены количественные измерения. Снимки, сделанные на вогнутой решетке без стеклянной оптики, показали, что для высоких членов серии (получены снимки до 11-го члена) усиление линий D по отношению к H гораздо заметнее, чем для низких.

Спектр рекомбинации ионов D⁺ и H⁺ с электронами должен иметь относительно более интенсивные линии, исходящие с высоких уровней, чем спектр электронного возбуждения. Поэтому мне кажется вероятным, что при ударах второго рода молекул D₂ с возбужденными атомами He образуются атомные ионы D⁺ и в большем количестве, чем ионы H⁺ при таком же процессе. В трубке должны присутствовать молекулы H₂, HD и D₂. По всей видимости процессы He* + HD → He + H⁺ + D и He* + HD → He + H + D⁺ приблизительно равновероятны. Остается различие вероятностей процессов He* + H₂ → He + H + H⁺ и He* + D₂ → He + D + D⁺. Если снять спектр в начале горения трубки и затем примерно через 1/2 часа горения, то при второй экспозиции линии D несколько ослабевают. Это указывает на возможность более сильного эффекта «вычистки» («clean-up-эффект») для дейтерия (адсорбция свободных ионов и атомов стенками). В дальнейшем возможно наступает равновесие между концентрацией D и H в газообразной фазе и в адсорбированном слое и при продолжительном горении трубки интенсивность линий H и D примерно равномерно ослабевает, а интенсивность линий He усиливается. Последнее имеет место и при разряде в Ne и Ar.

Первый метастабильный потенциал He (V_{He} = 19.77 V) попадает в область континуума молекулярного иона H₂⁺, т. е. за предел схождения вибрационных уровней основного состояния 1s²Σ_g иона H₂⁺, лежащего примерно на 18V выше основного состояния нейтральной молекулы. Если вычислить эту же границу для D₂⁺, то она лежит на 0.07—0.08 V выше, чем для H₂⁺. Несмотря на то, что на расстоянии порядка 1.7 V от границы континуум D₂⁺ (или H₂⁺) вряд ли достаточно интенсивен, процесс He* + D₂ → He + D + D⁺ вполне вероятен, так как здесь осво-

бождается свободный электрон, могущий принять на себя избыток энергии (5). Однако малое отличие расстояний от предела для D_2^+ и H_2^+ не может повести к преимущественной ионизации с диссоциацией для D_2 (6).

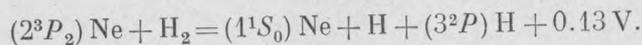
Молекула H_2 , образованная сближением двух атомов H, находящихся каждый на двухквантовом уровне, по расчетам должна иметь потенциальную кривую, обладающую минимумом при расстояниях 2—2.5 Å, глубиной 0.5—1 V. Так как асимптотическое значение ее энергии 20.3 V, то этот минимум лежит очень близко к значению V_{He} . Если при этом соответствующий минимум для D_2 ближе к значению V_{He} , чем для H_2 , то вследствие возможности изменения расстояния между ядрами в процессе удара (7) в результате столкновения может получиться молекула D_2 с двумя возбужденными электронами. Вследствие большого расстояния между ее ядрами, даже при небольшой вибрационной энергии, полученной ею, она может перейти на неустойчивую потенциальную кривую пона D_2^+ ($2p^2 \sum u$) (аутоионизация) и диссоциировать на $D + D^+$. Одновременная двухкратная ионизация молекулы H_2 электронным ударом по крайней мере наблюдалась (8).

Как указал Райс (9), процесс передачи энергии при столкновении двух систем A^* и B (A^* — возбужденная), приводящий к продуктам A и B^* , следует рассматривать как процесс энергетического перехода в «квази-молекуле» $A^* + B$, приводящий к «квази-молекуле» $A + B^*$. Если потенциальные кривые обеих «квази-молекул» пересекаются, то процесс возможен. При сближении двух систем потенциальные кривые отдельных систем подвергаются возмущению (так что здесь возможно и изменение расстояния ядер D_2 или H_2). Чем ближе значения энергий сталкивающихся систем на бесконечности (резонанс), тем вероятнее передача энергии. Передача возможна также и при сближении потенциальных кривых квази-молекул $A^* + B$ и $A + B^*$ (10).

Процесс $He^* + D_2 \rightarrow He + D^+ + D + e$ может обладать также большей вероятностью, чем соответственный процесс для H_2 , оттого, что статистический вес соударения пропорционален $m^{3/2}$, где m — приведенная масса сталкивающихся частиц. Однако от m зависит и матричный элемент перехода энергии при соударениях, и в случае одиночных пересекающихся уровней в результате вероятность уменьшается с увеличением m (10). Но в нашем случае вследствие большого количества возможных пересечений уровней это может быть и не так. К сожалению соответственных теоретических расчетов пока не имеется.

Если уменьшение $\frac{D_\beta}{H_\beta}$ по сравнению с $\frac{D_\alpha}{H_\alpha}$ при разряде в Ne (табл. 3)

реально, то его можно объяснить реакцией, которая по Бейтлеру и Эйзеншиммелю (7) при разряде в Ne с примесью H_2 приводит к относительному усилению линии H_α :



Здесь метастабильный атом Ne (16.6 V) приводит в одном акте к распаду H_2 (энергия диссоциации 4.44 V) и возбуждению одного из атомов на трехквантовый уровень (12.03 V). Но такой процесс для удара с D_2 вероятнее, так как энергия диссоциации D_2 примерно на 0.07 V выше, чем для H_2 , и энергия возбуждения атома D тоже примерно на 0.003 V

выше. Поэтому при ударе с D_2 остается излишек всего 0.06 — 0.05 V, т. е. резонанс лучше, а, значит, процесс вероятнее.

Лаборатория молекулярной
и атомной спектроскопии.
Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
17 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A), **97**, 455 (1920). ² T. R. Merton a. J. W. Nicholson, Phil. Trans., **217**, 237 (1918); Proc. Roy. Soc. Lond. (A.), **96**, 112 (1920); T. Takamine a. T. Suga, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **14**, 117, № 265 (1930); E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys., **73**, 31 (1932). ³ L. S. Ornstein u. H. Lindemann, ZS. f. Phys., **63**, 8 (1930); W. W. Jackson, Phil. Mag., **22** (VII), 633 (1936). ⁴ J. S. Foster a. H. Snell, Proc. Roy. Soc. Lond. (A), **162**, 349 (1937). ⁵ R. Frerichs, Ann. Phys., **85**, 362 (1928); J. Takahashi, Ann. Phys., **3**, 27; 49 (1929). ⁶ F. M. Penning, Physica, **12**, 65 (1932). ⁷ H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. Elektroch., **37**, 582 (1931). ⁸ W. Bleakney, Phys. Rev., **35**, 1180 (1930); W. W. Lozier, Phys. Rev., **36**, 1285 (1930). ⁹ O. K. Rice, Phys. Rev., **37**, 1187; 1551 (1931). ¹⁰ L. Landau, Phys. ZS. Sow., **1**, 88; **2**, 46 (1932).