

А. М. ШУХТИН

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 VII 1953)

Явление аномальной дисперсии весьма плодотворно использовано в работах Д. С. Рождественского ⁽¹⁾, создавшего знаменитый метод крюков, и в работах его учеников. Метод крюков позволяет проводить измерение значительных оптических плотностей с большой точностью, но его использование связано с довольно громоздкой обработкой спектрограмм. Теория метода крюков для определения оптической плотности молекулярных веществ еще не разработана, и его применение пока ограничивается исследованием атомарных паров некоторых металлов.

Предлагаемый нами метод в ряде случаев может упростить измерения и позволит использовать явление аномальной дисперсии для исследования процессов, происходящих в веществах с молекулярным строением. Суть метода состоит в следующем. Известно, что если в одну ветвь интерферометра Рождественского, скрещенного со спектрографом, ввести слой вещества и через оптическую систему пропустить свет от источника сплошного спектра, то в спектрографе вблизи линий или полос поглощения наблюдаются кривые дисперсии. Если в другую ветвь ввести слой того же вещества и равной толщины, то полосы интерференции вблизи линий поглощения спрямятся, так как оптические длины путей, проходящих обоими интерферирующими пучками, будут равными для всех длин волн. Пусть теперь в первом слое происходит некоторый процесс, сопровождаемый изменением концентрации поглощающих частиц. Тогда вблизи линий или полос поглощения интерференционные полосы будут искривляться. Соответствующим изменением толщины второго слоя полосы интерференции можно вновь спрямить. При этом слой играет роль компенсатора. Очевидно, что относительное изменение концентрации поглощающих частиц, происходящее в результате рассматриваемого процесса в первом слое, будет равно относительному изменению толщины компенсатора.

Таким образом, определение изменения концентрации поглощающих частиц в изучаемом слое вещества можно свести лишь к наблюдению интерференционной картины и измерению линейных размеров компенсатора.

В ряде случаев может оказаться более удобным изменять не размеры компенсатора, а плотность вещества в нем. Например, при изучении растворов можно изменять концентрацию молекул данного сорта в растворе. При исследовании вещества в парообразном состоянии компенсацию можно осуществлять изменением плотности пара. Если вещество состоит из частиц разного сорта, то их концентрации можно определять избирательно. Предлагаемый метод, конечно, применим для исследования веществ, имеющих полосы или линии поглощения в области спектра, доступной для визуального наблюдения или фотографирования. Он не-

применим к изучению процессов, вызывающих смещение полос по спектру.

Метод компенсации был использован нами для определения концентрации нормальных атомов цезия в положительном столбе разряда*. В одну из ветвей интерферометра мы вставляли компенсатор — кювету определенной длины, наполненную парами цезия. В другую ветвь вводилась разрядная трубка. В трубке, до включения разряда, устанавливали плотность пара, в определенное число раз превосходящую плотность пара в компенсаторе. Около линий поглощения наблюдались кривые дисперсии определенного наклона (что показано на снимке 1, рис. 1 на вклейке к стр. 541). Затем включали разрядный ток, поддерживая прочие условия неизменными. Это вызвало уменьшение наклона кривых (снимок 2). Наклон кривых непрерывно уменьшался с повышением разрядного тока, а при определенном его значении наступало полное спрямление полос (снимок 3). Дальнейшее возрастание силы разрядного тока вызывало искривление полос в направлении, противоположном первоначальному (снимок 4). Определение изменения концентрации нормальных атомов, вызываемое разрядом, проведенное независимо методом крюков и методом компенсации, дало результаты, в пределах погрешности измерений совпадающие между собой и с результатами наших прежних измерений (2).

Небольшое искривление полос около линий поглощения, наблюдаемое в нижней части снимка 3, обусловлено не вполне параллельным расположением осей компенсатора и разрядной трубки.

На рис. 1 приведены репродукции спектрограмм, полученных в области второго дублета главной серии цезия ($\lambda\lambda$ 4555 и 4593 Å). Одновременно производились съемки и в области первого дублета цезия ($\lambda\lambda$ 8943—8521 Å). Оказалось, что полосы спрямляются одновременно около обеих компонент каждого из дублетов и, в пределах погрешностей опыта, одновременно около линий разных дублетов. На этом основании, не прибегая к измерениям, с большой скоростью можно сделать вывод о том, что отношение чисел f внутри дублета не изменяется и, кроме того, абсолютные значения чисел f также остаются неизменными в наших условиях разряда. По спрямлению полос интерференции можно также утверждать, что форма кривой дисперсии возбужденного пара не изменяется.

Точность метода в основном определяется разностью концентраций поглощающих частиц в исследуемом объеме и в компенсаторе, которую можно еще заметить на опыте. Оценить эту разность довольно просто. Смещение интерференционного максимума на полполосы относительно прямой уже будет хорошо заметно, тем более, что с разных сторон от линии поглощения максимумы сместятся в разные стороны. Смещение же максимума на полполосы, как нетрудно понять, произойдет при разности оптических длин компенсатора и исследуемого столба, равной $\lambda/2$. Используя формулу Зельмейера для изолированной спектральной линии, выражение оптических длин компенсатора L_1 и объекта исследования L_2 можно записать в следующем виде:

$$L_1 = \frac{e^2}{4\pi mc^2} \frac{\lambda_k^3}{\lambda_k - \lambda_0} N_1 f l_1 + l_1, \quad (1)$$

$$L_2 = \frac{e^2}{4\pi mc^2} \frac{\lambda_k^3}{\lambda_k - \lambda_0} N_2 f l_2 + l_2.$$

В множитель $e^2/4\pi mc^2$ входят известные константы.

Возьмем разность этих длин и приравняем ее $\lambda/2$, положив для простоты длины компенсатора (l_1) и исследуемого столба (l_2) равными

* В проведении эксперимента участвовала М. А. Прокофьева.

между собой: $l_1 = l_2 = l$. Тогда для разности концентраций $\Delta N = N_1 - N_2$ получим выражение

$$\Delta N = \frac{2\pi mc^2}{e^2} \frac{1}{fl} \frac{\lambda_k - \lambda_0}{\lambda_k^2}.$$

Здесь λ_0 — длина волны линии поглощения, λ_k — длина волны, соответствующая смещению максимума на поллосы.

Как видно из выражения (3), минимальная разность концентраций атомов в исследуемом столбе и в компенсаторе, которую еще можно заметить, будет тем меньше, чем меньше множитель $(\lambda_k - \lambda_0)$, т. е. чем ближе к линии поглощения ведется наблюдение.

При работе методом крюков один из пучков, проходя через поглощающий слой, сильно ослабляется в области спектра, очень близкой к линии поглощения, а второй пучок проходит без ослабления. Вследствие этого интерференцию вблизи линии поглощения наблюдать нельзя. В методе же компенсации интенсивности обоих пучков ослабляются совершенно одинаково по всему спектру. Поэтому картину интерференции можно получить непосредственно около линии поглощения. Это обеспечивает высокую точность и чувствительность метода.

Расчет показывает, что разность концентраций атомов в компенсаторе и разрядном столбе, соответствующая снимку 3 рис. 1, не превосходит $\Delta N = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, что составляет $\sim 0,1\%$ от измеряемой концентрации атомов.

В заключение выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР С. Э. Фришу за внимательное руководство настоящей работой.

Поступило
28 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Рождественский, Аномальная дисперсия в парах натрия, СПб, 1942; Простые соотношения в спектрах щелочных металлов, П., 1945; Работы по аномальной дисперсии в парах металлов, изд. АН СССР, 1951. ² А. М. Шухтин, ДАН, 82, № 1, 41 (1952).