

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ПАРАХ БРОМА И В ХЛОРЕ.

(Ribaud, M. G. Contribution à l'étude de l'absorption de la lumière par les gaz. Annales de Physique 12, pp. 107 — 226, 1919.)

Пары брома и хлор обладают наряду с необычайно сложным спектром поглощения, состоящим из огромного числа тонких линий, также и непрерывным спектром поглощения. Линейчатый спектр поглощения брома простирается приблизительно от 500 μ до инфракрасной части, пределы непрерывного спектра заключаются приблизительно между 340 и 520 μ . У хлора область линейчатого спектра лежит в пределах от 480 до 535 μ , непрерывный спектр имеется приблизительно между 280 и 450 μ .

Автором особенно тщательно изучены непрерывные спектры обоих элементов. Метод изучения спектрографический. Для устранения различных усложнений и ошибок, связанных с законом почернения фотографических пластинок, Риббо применяет новый прием. От источника, дающего непрерывный спектр (штифт Пернста), на одной и той же фотографической пластинке получают рядом расположенные два спектра. Один из спектров соответствует прохождению света через поглощающий пар. На пути лучка света, образующего второй спектр, поглощающей среды нет, но имеется приспособление для ослабления света в какой угодно степени. Это достигается неподвижным николем и вращающейся призмой Фуко. Таким образом, первый спектр ослаблен различным образом, в различных частях соответственно избирательному поглощению изучаемого пара, второй спектр ослаблен одинаково повсюду соответственно повороту призмы Фуко. Ослабив свет второго лучка в достаточной мере, всегда можно найти такое место в расположенных рядом спектрах, где почернение будет одинаковым. Длина волны при этом определяется при помощи третьего спектра-эталоны, получающегося на той же пластинке, например, от ртутной лампы. Зная угол поворота призмы Фуко, можно таким образом для той длины волны, где почернение одинаково, определить непосредственно коэффициент поглощения света. Меняя угол поворота призмы, можно таким способом изучить весь спектр поглощения. Точность измерения при этом колеблется в различных частях спектра от 1 до 5%.

Для измерения поглощения паров брома при высоких температурах Риббо применял сплошной кварцевый сосуд с вставленными кварцевыми плоскопараллельными стенками (диаметр сосуда 3 см, длина 5 см).

В таблице 1 приведены результаты измерений Риббо над парами брома для температур 16°, 320° и 620°; при этом дается величина nk , связанная с коэффициентом поглощения K для данной длины волны λ таким образом:

$$nk = \frac{K \lambda}{4\pi}.$$

В опытах при 16° давление паров брома было 66 мм. Для высоких температур значения k приведены к тому же давлению.

ТАБЛИЦА 1.

16° С.		320° С.		620° С.	
λ	$nk \cdot 10^6$	λ	$nk \cdot 10^6$	λ	$nk \cdot 10^6$
365 $\mu\mu$	0,30	354 $\mu\mu$	0,60	344 $\mu\mu$	0,50
364,1	0,65	377	1,95	358	1,07
371,3	1,15	406	3,70	379	2,22
383,8	2,30	428	4,15	395	3,05
390,0	3,05	439	4,00	420	3,75
400,9	4,10	471	3,20	433	3,90
407,0	4,40	510	2,05	459	3,55
421	4,54	557	0,87	484	2,84
433	4,42			530	1,60
449	4,00			577	0,75
487	2,95				
510	2,3				
526	1,6				
546	1,0				
572	0,55				
608	0,15				

Введение в поглощающие пары нейтральных, не поглощающих газов, не оказывает практически почти никакого влияния ни на форму кривой поглощения, ни на ее размеры. В этих опытах давление углекислоты доводилось до 56 атм., кислорода — до 115 атм. и водорода — до 80 атм.

Отсутствие существенного влияния температуры и давления на полосу непрерывного поглощения брома заставляет отказаться от попыток применения теории абсорбции Дорентца к объяснению широких полос поглощения видимого спектра. Как известно, в этой теории причиной поглощения предполагается, главным образом, молекулярные соударения.

С другой стороны, наблюдаемая форма кривой поглощения брома резко не согласуется с теоретической формой, вытекающей из всевозможных вариантов классической теории абсорбции. Если вычислить значения коэффициента затухания для молекулы брома по данным измерения для различных волн, то получаются, например, такие цифры: для $\lambda = 356 \mu\mu$, коэффициент затухания $4,3 \cdot 10^8$, для 402 $\mu\mu$ $14,7 \cdot 10^8$ и т. д., между тем теоретически эта величина должна быть постоянной. Некоторую аномалию кривой поглощения брома в длинных волнах следует отнести за счет накладывающегося здесь поглощения линейного спектра, — поправка, однако, незначительна.

Для поглощения хлора при 16° и давлении в 10 см Рт.ст. получены такие цифры (таблица 2).

ТАБЛИЦА 2.

λ	$k \cdot 10^6$	λ	$k \cdot 10^6$
311,2	0,40	346	1,81
319,2	0,71	352,5	1,59
321,0	1,00	359,3	1,30
323,8	1,42	365	1,01
327,0	1,71	373	0,71
331	1,85	381	0,49
338	1,90	411	0,15

Применяя электронные формы классической теории абсорбции, по данным поглощения можно вычислить значения $p \cdot \frac{e}{m}$, где p — целое число, e , m — заряд и масса электрона. Отношение заряда к массе в случае чисто-электронного вибратора $1,77 \cdot 10^7$. По своим данным Рибо находит для непрерывного спектра поглощения хлора $p \cdot \frac{e}{m} = 0,0024 \cdot 10^7$, для брома — $0,012 \cdot 10^7$. С этой точки зрения только незначительная доля молекул хлора и брома участвует одновременно в непрерывном поглощении.

Измерения Рибо в линейном спектре поглощения брома имеют только предвзятый характер. Ширина самих линий ничтожна, при нормальных условиях она порядка тысячных долей μ . Однако в отличие от непрерывного спектра линии резко уширяются при прибавлении к парам брома непоглощающих газов CO_2 и H_2 , чем и пользуется Рибо. Предполагая, что тонкие линии поглощения брома соответствуют теоретическим кривым Лоренца, Рибо пользуется следующим приемом для измерения ширины линий, т. е. расстояния в длинах волн между такими двумя ординатами кривой поглощения, где поглощение вдвое меньше, чем в максимуме. Выбираются две соседние линии поглощения приблизительно одной интенсивности, находящиеся одна от другой на расстоянии в несколько сотых μ . Постепенно прибавляя к бромов нейтральный газ, можно полосы уширять и, следовательно, сближать их между собою. В тот момент, когда линии совершенно сливаются, можно приближенно считать, что расстояние между максимумами обеих линий равно ширине каждой линии. Этот прием во всяком случае не свободен от возражений. Таким образом, для линий брома, лежащих между $5460,39 \text{ \AA}$ и $5461,16 \text{ \AA}$, Рибо находит ширину линий в $0,026 \text{ \AA}$ при 1 атм. давления CO_2 и 66 мм давления брома и $0,062 \text{ \AA}$ для 1 атм. давления водорода. Ширина линий возрастает приблизительно пропорционально давлению нейтрального газа в соответствии с теорией Лоренца. Абсолютные измерения коэффициента поглощения в максимуме линии дали следующие значения для линии $5460,93 \text{ \AA}$: при добавлении воздуха с добавлением в 1 атм. $nk = 3,6 \cdot 10^{-6}$, при прибавлении 1 атм. водорода $nk = 1,55 \cdot 10^{-6}$; давление паров брома при этом 1 см. Отсюда значение $p \cdot \frac{e}{m} = 5 \cdot 10^7$.

В последней части работы Рибо содержится краткое изложение магнито-оптических измерений над линейным спектром брома. Основным результатом этой части работы, которую мы ближе не излагаем, является обнаружение косвенным путем (вращение плоскости поляризации в магнитном поле) наличия весьма малого эффекта Зеемана для линий поглощения брома. Расщепление в поле около свыше 20.000 Гауссов менее $0,01 \text{ \AA}$.

Работа Рибо содержит обстоятельный критический обзор исследований в области непрерывного поглощения газов.

С. Вавилов.