

ИЗОТОП ВОДОРОДА С МАССОЙ 2

Г. С. Ландсберг, Москва

Январская книжка *Physical Review* содержит краткое сообщение, письмо в редакцию, подписанное Юрей Брикведде и Мердж * с описанием опытов, повидимому, довольно надежно устанавливающих наличие изотопа водорода с массой, близкой 2.

Вопрос о существовании такого изотопа не нов. Еще в 1920 г. Резерфорд из наблюдений над искусственным распадом ядер азота и кислорода считал возможным заключить о существовании образования, состоящего из двух протонов и одного электрона, соединенных в компактное целое, имеющее размеры атомных ядер. Такое образование могло бы быть ядром изотопа водорода. Однако предположение о существовании такого изотопа опиралось на наблюдения, которые считались доказывающими наличие атома с массой 3 и двумя наружными электронами, т. е. изотопа гелия. Составной частью ядра этого атома Резерфорд и считал ядро изотопа водорода. Таким образом существование этого последнего доказывалось весьма косвенным образом. Кроме того, дальнейшие наблюдения сделали сомнительным и существование изотопа гелия, и, таким образом, интересующая нас проблема изотопии водорода ни в коем случае не могла считаться решенной. Более поздние исследования Астона и других позволили настолько уточнить измерения массы отдельных атомов, что определения атом-

* H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Phys. Rev.* 39, 164, 1932.

ного веса по методу масс-спектрографа оказались способными по точности конкурировать с методами точнейших химических определений. При этом метод Астона дает, как известно, точное знание атомного веса отдельных изотопов, тогда как химические определения относятся к средним значениям, характеризующим те смеси изотопов, которые представляют собою „химически чистые“ вещества. Поэтому при сравнении результатов того и другого метода мы встречаемся с характерным затруднением.

Определения атомных весов как по методу химическому, так и по методу Астона есть относительные определения, при которых масса изучаемого атома сравнивается с массой атома кислорода, условно принимаемого равным целому числу, именно 16. Если бы кислород не имел изотопов, как это и предполагалось на основании измерений Астона, то условная единица обеих систем была бы одинаковой и сравнение результатов, полученных по тому и другому методу, могло бы быть произведено простым сопоставлением цифр. Однако в последнее время * исследования полосатого спектра кислорода привели к несомненному заключению, что кислород кроме O^{16} существует еще в виде двух изотопов O^{18} и O^{17} , причем последний содержится в ничтожно малых количествах. Метод изучения полосатых спектров оказался не только более чувствительным, чем метод Астона, в вопросе об обнаружении изотопов, но он позволил даже произвести надежные определения относительных весов изотопов кислорода.

Принимая вес главного изотопа за 16,000, Мекке и Вурм определили вес следующего по значению изотопа равным $17,991 \pm 0,010$ **. Таким образом, исходя из астоновской единицы атомных весов ($O^{16} = 16,000$), мы должны оценить вес химического кислорода, т. е. смеси, где наряду с O^{16} встречаются O^{18} и O^{17} , несколько большим числом, которое можно определить, зная процентное содержание всех изотопов в кислороде. Сравнение обоих методов определения

* W. F. Giaquère и H. W. Johnston, Nature 123, 318, 1929.

** R. Mescke и K. Wurm, Z. Physik 61, 37, 1930.

атомных весов — химического и физического — становится, следовательно, возможным только в том случае, если будет точно установлено отношение изотопов в смеси.

Этой важной работе было посвящено за последние годы не мало внимания. Вскоре после открытия изотопии кислорода Бэбкок* пытался определить это соотношение, сравнивая интенсивность линий двух кислородных полос A и A' , относящихся к молекулам $O^{16}O^{18}$ и $O^{16}O^{16}$. Его оценки дали $[O^{16}]:[O^{18}] = 1250:1$. Далее, Ноде** повторил ту же попытку, изучая интенсивность линий полосатого спектра NO , сложная структура которого обусловлена наличием трех изотопов кислорода и двух изотопов азота N^{14} и N^{15} . Измерения Ноде привели его к цифрам: $[O^{16}]:[O^{18}]:[O^{17}] = 1075:1:0,12$. Наконец, Мекке и Чайлдс*** вновь приняли тщательное количественное изучение интенсивности линий полосатого спектра кислорода и пришли к несколько иным, повидимому, более достоверным результатам. По их измерениям $[O^{16}]:[O^{18}]:[O^{17}] = (630 \pm 20):1:0,2$.

Если, исходя из последнего соотношения, вычислить атомный вес химического кислорода в единицах Астона, то найдем величину 16,0035. Таким образом между химической единицей атомных весов и физической единицей устанавливается соотношение

$$A_{\text{физ.}} = A_{\text{хим.}} \cdot 1,00022. \quad (\alpha)$$

Указанное соотношение согласуется, повидимому, довольно хорошо с целым рядом измерений, позволяющих сопоставить химический и физический методы сравнения атомных весов для ряда элементов.

Так, для углерода имеем $C_{\text{хим.}} = 12,0025$. По определениям Астона, $C = 12,0036$ (если за единицу принято $O^{16} = 16,0000$). Производя пересчет при помощи соотношения (α) найдем $C = 12,0010$. Для того чтобы согласовать это значение с химическим определением, необходимо допустить существование изотопа углерода C^{13} , при количест-

* H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. U. S. A. 15, 471, 1929.

** S. M. Naudé, Phys. Rev. 36, 333, 1930.

*** R. Mecke u. W. H. I. Childs. Z. Physik 68, 362, 1931.

венном соотношении $[C^{12}] : [C^{13}] = 650 : 1$. Спектроскопические данные, действительно, указывают на существование двух таких изотопов, с грубой оценкой концентрации $500 : 1$ *.

Для азота имеем: $N_{\text{хим.}} = 14,008$; по Астону $N = 14,008$. Пересчет по соотношению (α) дает: $N = 14,0042$, и согласование с химическим определением предполагает наличие изотопа N^{15} , при соотношении $[N^{14}] : [N^{15}] = 320 : 1$. Упомянутые уже исследования Ноде с поправкой Мекке и Чайлдса дают из спектроскопических данных наличие изотопов азота $[N^{14}] : [N^{15}] = 400 : 1$. Для Не имеем по химическим определениям $4,0018$, по Астону: $4,00216$, с пересчетом по (α) $4,0013$ — величину, в пределах ошибок наблюдения неотличимую от химической.

Аналогичные результаты получаются для F: химические $18,995$, Астон — $19,000$, с пересчетом $18,996$ — нет изотопа. То же для I, и т. д.

Особый интерес представляет подобное сопоставление для водорода.

По данным химического анализа $H = 1,00777 \pm 0,00002$. По измерениям Астона: $H = 1,00778 \pm 0,00015$. Учитывая соотношение (α) найдено $H = 1,00756$, величину, отличимую от измеренной химически. Необычайная точность как химических, так и физических определений веса атома водорода позволяет считать это расхождение реальным. Для согласования результатов следовало бы предположить наличие изотопа водорода с массой, близкой 2, примешанного к основному изотопу в ничтожных количествах, а именно: $[H^1] : [H^2] = 4500 : 1$.

Такая именно гипотеза и была сделана Берджем и Менцелем **, высказавшими предположение, что установление указанного изотопа могло бы быть также получено по методу полосатых спектров. Принимая во внимание простой характер водородного спектра и чрезвычайно большое различие в массах ядра двух предполагаемых изотопов (раз-

* A. S. King and R. T. Birge, *Astroph. J.* 72, 19, 1930.

** R. T. Birge and D. H. Menzel, *Phys. Rev.* 37, 1671, 1931.

личие вдвое) можно было бы надеяться обнаружить интересующий нас изотоп прямым наблюдением бальмеровской спектральной серии. Действительно, явление движения ядра позволит по известному способу Бора вычислить, что различие в длине волны линий бальмеровской серии обоих изотопов должно достигать от 1 до 2 Å (см. нижеприведенную таблицу). Величина эта может быть легко обнаружена при помощи дифракционной решетки, например. Однако фотографирование водородного спектра при помощи такой решетки (вогнутая дифракционная решетка) радиуса 21 фут, с дисперсией 1,31 Å на мм, произведенное Юрей и его сотрудниками, показало, что, хотя на ожидаемых местах и появляются следы линий, однако, соотношение интенсивностей основных и вторичных линий столь неблагоприятно, что трудно быть уверенным в реальности наблюдаемых линий. Это соотношение интенсивностей соответствует, впрочем, предполагаемому соотношению концентрации. Возникает, таким образом, настоятельная необходимость обогатить водород более тяжелым изотопом с тем, чтобы сделать спектральные заключения более уверенными. Юрей Брикведде и Мерфи избрали для такого обогащения путь длительного выпаривания жидкого водорода. Как показывают расчеты, основанные на довольно вероятных предположениях, упругость пара твердого возгоняемого водорода будет зависеть от молекулярного веса водородных молекул следующим образом: $p_{11} : p_{12} = 1 : 0,37$, где p_{11} — упругость над твердым водородом, построенным из молекул H^1H^2 , а p_{12} — над водородом, состоящим из молекул H^1H^2 (само собою разумеется, что вероятность молекул типа H^2H^2 может считаться практически ничтожной). Таким образом в результате длительного выпаривания можно рассчитывать получить последнюю порцию, более богатую менее подвижной компонентой. Опыт был выполнен с двумя пробами. Одна содержала 6 л жидкого водорода, испарявшегося при нормальном давлении. Вторая состояла из 4 л жидкого водорода, кипевшего под давлением в несколько мм, т. е. при температуре, близкой к температуре отвердевания во-

дорода. Последняя порция последнего кубического сантиметра вводится в разрядную трубку, и спектр газа исследовался при помощи упомянутой дифракционной решетки (с дисперсией $1,31 \text{ \AA м.м.}$).

Исследование первой пробы не дало никаких улучшений по сравнению с обычным водородом; следы линий изотопа могли быть получены только при увеличении экспозиций против нормальной приблизительно в 4500 раз, т. е. вблизи сильно переэкспонированных линий основного изотопа и, следовательно, довольно неуверенно. Изучение же второй пробы дало вполне заметное (примерно в 5 раз) увеличение интенсивности линий предполагаемого изотопа. Это увеличение интенсивности не только облегчает констатирование и измерение искоемых линий, но само по себе является важным аргументом в пользу изотопического толкования этих линий. Ибо интенсивность случайных линий дифракционной решетки („духи“) не могла бы зависеть от истории водорода, введенного в трубку. Точно так же линии молекулярного спектра, интенсивность которых изменяется при изменении условий возбуждения трубки, этим самым могут быть отличены от изучаемых линий. Таким образом в указанном опыте мы имеем довольно уверенное доказательство изотопического происхождения наблюдаемых линий. Измерения их длины волны обнаруживают хорошее совпадение с теоретическими расчетами, как показывает следующая таблица.

Линия	H _α	H _β	H _γ	H _δ
Δλ вычисл. . . .	1,793	1,326	1,185	1,119
Δλ наблюден. . .				
обычн. водород .		1,346	1,206	1,145
1-я порция . . .		1,330	1,199	1,103
2-я порция . . .	1,820	1,315	1,176	

По внешнему виду линии H₂ кажутся несколько менее уширенными, чем линии H₁, что можно было бы объяснить меньшим доплеровским эффектом, ибо различие масс ато-

мов достаточно велико. Главная часть уширения проистекает, впрочем, от того, что водородные линии принадлежат, как известно, к типу дублетных линий (вследствие спина электрона). Дублеты эти, вообще говоря, не были разложены применявшейся решеткой, за исключением одной линии H^2 α , которая разрешилась в дублет с расстоянием компонент $0,16 \text{ \AA}$ в согласии с таким же значением, найденным для H^1 .

Несмотря на значительную трудность описываемых измерений и связанную с нею некоторую неуверенность в толковании результатов, все же по совокупности данных можно считать, повидимому, доказанным существование изотопа H^2 в количествах около $1/4000$ от изотопа H^1 , в соответствии с предположениями Берджа и Менцеля.

Описанные измерения не дают возможности определить атомный вес нового изотопа с той же точностью, как это сделано для основного. Но, конечно, малая концентрация его показывает, что все заключения относительно дефекта массы при упаковке протонов и в более сложные ядра остаются неизменными.

Прямые подтверждения открытия изотона H^2 не за медлили последовать. Уокер Бликней * (Walker Bleakney) сделал удачную попытку произвести анализ водорода при помощи масс-спектрографа. Трудность исследования увеличивается тем обстоятельством, что ион с массой 3 может иметь двойное происхождение: $(H^1 \cdot H^2)^+$ и $(H^1 \cdot H^1 \cdot H^1)^+$. Есть, однако, возможность распознать эти два иона, наблюдая зависимость их концентрации от давления. Ион $(H^1 \cdot H^2)^+$ образуется из молекул $(H^1 \cdot H^2)$, и его концентрация пропорциональна концентрации этих молекул, т. е. давлению водорода. Ион же $(H^1 \cdot H^1 \cdot H^1)^+$ образуется в результате столкновения двух молекул $(H^1 \cdot H^1)$, т. е. его концентрация пропорциональна квадрату давления водорода и должна быстро убывать с уменьшением давления. Изучая зависимость концентрации иона с массой 3 от давления водорода в приборе, можно надеяться различить, с каким

* Walker Bleakney, Phys. Rev. 39, 535, 1932.

ионом мы имеем дело. Бликней изучил в своем приборе (в котором можно было производить надежные измерения при изменении давления от 10^{-5} до 10^{-6} мм), с одной стороны, обычный водород, с другой — водород, обогащенный изотопом при помощи выпаривания. Порция такого водорода была изготовлена для этих опытов Брикведде, который принимал участие и в опытах Юрея. Исследование действительно подтвердило, что водород, полученный в результате выпаривания обогащается изотопом (H^2), причем отношение концентраций между обоими изотопами оценивается Блэкингом в 1100 (с возможной ошибкой в 10%), т. е. стоит в согласии с оценкой, сделанной по спектроскопическому методу $\left(\frac{1}{5} \cdot 4500 = 900\right)$.

В заключение следует отметить, что указанное исследование, равно как и ряд других, упомянутых в настоящей заметке, обнаружило мощь спектроскопического метода в этой труднейшей проблеме изучения изотопов. По чувствительности, точности и возможности количественной оценки процентного соотношения изотопов спектроскопический метод не только не уступает, но, повидимому, может даже превосходить знаменитый метод Томсона-Астона *.

* *Примечание при корректуре.* Во время печатания этой заметки появилось подробное сообщение *Urey, Brick wedde and Murphy* Phys Rev.