

ДИСПЕРСИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ГАЗАХ

Рудольф Ладенбург, Принстон*

I. Общая часть. II. Вероятность перехода и продолжительность жизни энергетических уровней неона. III. Количество атомов, находящихся в возбужденных состояниях, в положительном столбе, статистическое равновесие между разными уровнями, отношение к электронной температуре. IV. Влияние сильных токов на дисперсию возбужденных газов и явление отрицательной дисперсии. V. Статистическое равновесие между *s*- и *p*-состояниями неона.

I. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Вблизи частоты поглощения разреженного газа (но вне области поглощения) показатель преломления определяется выражением **:

$$n - 1 = \frac{e^2}{2\pi m} \cdot \frac{F_{kj}}{v_{kj}^2 - v^2}.$$

Поэтому измерения аномальной дисперсии в этой области дают возможность вычислить величину F_{kj} , которая, согласно квантовой теории, равна:

$$F_{kj} = N_j \cdot A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{mc^2}{8\pi^2 e^2 v_{kj}^2} \left(1 - \frac{N_k}{N_i} \frac{g_i}{g_k} \right) \equiv N_i \cdot f_{ki} (1 - Q_{kj}). \quad (1)$$

В этом уравнении *j* относится к нижнему, *k* — к верхнему уровню спектральной линии, N_j и N_k — число атомов в 1 см³ на этих уровнях, g_i и g_k — статистические веса, v_{kj} — частота этой линии и A_{kj} — вероятность перехода. Отсюда, если дробь

$$Q_{kj} \equiv \frac{N_k g_j}{N_j g_k} \quad (2)$$

мала по сравнению с единицей, а N_j известно, как это обычно бывает в случае газа или пара в нормальном состоянии при известных температуре и давлении, — то из измерений аномальной дисперсии можно вычислить так называемое „число дисперсионных электронов“

$$f_{kj} \equiv A_{kj} \cdot \left(\frac{g_k}{g_j} \right) \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 v_{kj}^3} \quad (3)$$

* Reviews of Modern Phys. 5, № 4, 243, 1933; перевод С. М. Леви.

** См., например, сводную статью Корфа и Брейта о дисперсии.

и вероятность перехода A этой линии. Измерения вблизи резонансных линий Na и Hg подтвердили ^{2,3} эти соотношения, так как $\frac{1}{A}$ совпадает с продолжительностью жизни T резонансного уровня, определенной непосредственно, и квантово-механические вычисления вероятности перехода для D -линий натрия ⁴ подтверждают (в пределах ошибок эксперимента) измеренное значение A .

В возбужденных газах или парах, где нижний уровень спектральных линий является всегда возбужденным и где число атомов N_j в этом состоянии неизвестно, определение абсолютного значения A_{jk} при помощи измерения одной только аномальной дисперсии невозможно. Но имеется возможность определить относительные значения A_{kj} для разных линий, имеющих один и тот же нижний уровень (и поэтому и то же число N_j) и разные верхние уровни. Были проведены опыты с бальмеровскими линиями водорода ⁵ и, определенное таким образом отношение A для H_α и H_β находится в согласии с вычисленным квантово-механически. Дальнейшие эксперименты такого же рода были сделаны с He, Ne и Hg в положительном столбе этих газов ⁶. В частности, в случае неона, возбужденного постоянным током, таким образом были определены относительные значения f и A для большого числа линий.

Такие определения возможны, как мы видели при обсуждении уравнения (1), только тогда, когда Q [уравнение (2)] мало по сравнению с единицей. Это условие может быть проверено при помощи метода „температуры обращения“, обычно употребляемой для определения температуры пламени. Гедвиг Кон ⁷ показала, что этот метод может быть применен для измерения относительного числа возбужденных атомов в светящемся газе. Свет от дающего непрерывный спектр источника — черное тело, угольная дуга или лампа накаливания — проходит через светящийся газ и анализируется при помощи спектрографа с большой дисперсией. В результирующем спектре спектральные линии газа будут темными или светлыми в зависимости от того, ниже или выше черная температура источника, чем критическая температура, называемая температурой обращения, при которой линии как раз исчезают на непрерывном фоне. Если имеется статистическое равновесие между возбужденными состояниями газа, соответствующее обычной температуре, все линии обращаются при одной и той же температуре, но обычно это не так. Каждая линия имеет свою характерную температуру обращения. Ширина щели, величина поглощения и разрешающая сила спектрографа влияют на точность определения, но не на значение T_r .

Единственным допущением является то, что слой светящегося газа, через который проходит свет, однороден, и что отношение $\frac{N_k}{N_j}$ числа атомов в обоих состояниях имеет одно и то же значение на всем протяжении светового пути. Это отношение, или

отношение Q из (2), выражается, как показала Гедвиг Кон⁷, уравнением, подобным больцмановскому:

$$Q = e^{-\frac{e_k - e_j}{kT_r}}, \quad (4)$$

потому что исчезновение линии на фоне непрерывного спектра означает, что произвольный объем газа поглощает столько же лучистой энергии, сколько излучает сам; это выражается уравнением:

$$N_k A_{kj} h\nu_{kj} = (N_j B_{jk} - N_k B_{kj}) u_{kj} h\nu_{kj},$$

где u_{kj} — плотность излучения светового пучка частоты ν_{kj} , A и B — эйнштейновы коэффициенты вероятности перехода испускания и поглощения⁸. Если T_r есть черная температура светового потока, то u_{kj} определяется из формулы Планка:

$$u_{kj} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_r}} - 1}. \quad (5)$$

Отсюда непосредственно следует уравнение (4).

II. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЖИЗНИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ НЕОНА

В дальнейшем мы будем иметь дело, главным образом, с красножелтыми линиями неона, соответствующим переходам $s \rightarrow p$. Как видно из рис. 1, первыми возбужденными уровнями неона являются четыре s -терма: s_5 , s_4 , s_3 и s_2 (3P_2 , 3P_1 , 3P_0 и 1P_1), которые расположены недалеко друг от друга; из них s_3 и s_2 метастабильны, тогда как s_4 и s_5 комбинируют с нормальным уровнем p_0 и дают ультрафиолетовые

резонансные линии 743 и 763 Å. Комбинации этих четырех s -термов с десятью термами $p_{10} \dots p_1$ (1S_0 , 3S_1 , 1P_0 , $^3P_{012}$, 1D_2 , $^3D_{123}$) образуют около тридцати спектральных линий, дающих красно-желтый свет неоновых рекламных ламп. Аномальная дисперсия вблизи этих линий была тщательно изучена Ладенбургом и его сотрудниками. Они возбуждали газ в трубках длиной в 50 и 80 см и диаметром в 8 и 10 мм при помощи машины постоянного тока силой 0,1—700 мА. Электродами служили большие никелевые цилиндры, помещенные в

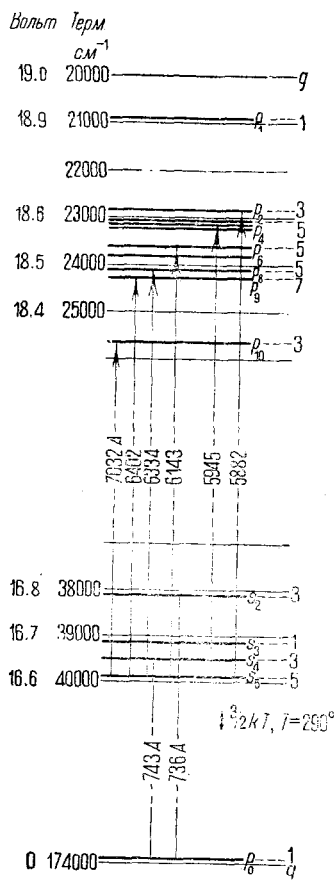


Рис. 1. Схема термов неона.

боковых трубках. Длинный положительный столб светящегося газа („плазма“) представляется вполне однородным, но если его исследовать при помощи вращающегося зеркала, он обнаруживает так называемые бегущие слои („laufende Schichten“). Для получения надежных результатов трубки и электроды должны быть весьма тщательно обезгажены, и исследуемый газ (гелий, неон, аргон и т. д.) должен быть весьма чистым, в особенности свободным от водорода. Свет дуговой лампы разделялся одной из пластинок интерферометра Жамена¹⁰ на два пучка; один из них проходил через длинный светящийся столб, другой — через эвакуированную трубку такой же длины. Оба когерентных пучка соединялись в один

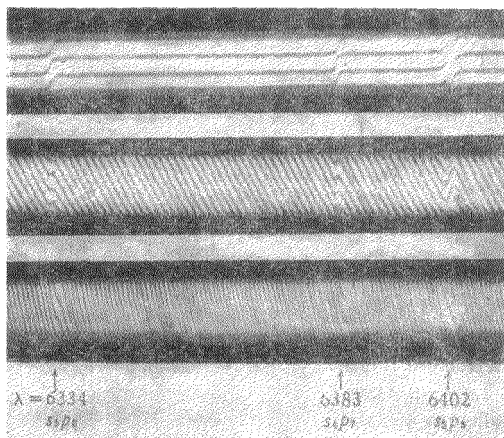


Рис. 2. Снимки аномальной дисперсии вблизи некоторых линий неона.

при помощи второй пластинки интерферометра; образующиеся при этом интерференционные полосы фокусировались на щель спектрографа с большой плоской решеткой Майкельсона, дающего дисперсию в третьем порядке около $3 \text{ \AA}$ на 1 мм . Непрерывный спектр, на который налагались яркие линии светящегося газа, пронизан был горизонтальными интерференционными полосами (рис. 2) или наклонными, если вводилась плоскопараллельная пластинка в луч, проходящий через эвакуированную трубку („компенсирующая пластинка“). По обе стороны спектральной линии горизонтальные интерференционные полосы изгибались соответственно быстрому изменению показателя преломления (метод Пучианти), наклонные же полосы обнаруживали „крюки“ (метод Рождественского). Расстояние между двумя крюками в длинах волн находится в простой зависимости от величины F спектральной линии [уравнение (1)]. Вблизи некоторых линий неона это явление заметно уже начиная с 1 мА , потому что число атомов в метастабильных состояниях s_5 и s_3 довольно велико, уже при слабых токах. На рис. 2 дано несколько снимков аномальной дисперсии и „крюков“ вблизи линий 6402 (s_5p_9), 6383 (s_4p_7) и 6334 (s_5p_8) при токе около 50 мА . Для того чтобы было обнаружено явление аномальной дисперсии, необходимо значительное число атомов на нижнем терме спектральной линии. Это служит причиной того, что это явление заметно лишь в сравнительно немногих газах. То обстоятельство,

что, как видно из рис. 2, линия $s_4 p_7$, имеющая не метастабильный нижний терм s_4 , дает аномальную дисперсию, может быть объяснено обменом энергий между атомами в состояниях s_5 , s_4 и s_3 , потому что средняя энергия тока при комнатной температуре (0,04 V) такого же порядка, как и разница энергий этих термов. Затем, число атомов на уровне s_4 , хотя и уменьшается благодаря излучению линии 743, однако постоянно пополняется сильной реабсорбцией этого излучения¹¹. Поэтому оно такого же порядка, как и число атомов на метастабильных уровнях s_5 и s_3 , и поэтому терм s_4 называется „квази-метастабильным“. Энергия термина s_2 на 0,23 V выше, чем у s_5 , и он ведет себя несколько иначе (см. рис. 6, часть III). Однако при больших силах тока¹² можно измерить аномальную дисперсию и у линий, оканчивающихся этим термом.

Одновременные измерения температуры обращения этих линий при помощи угольной дуги в качестве источника света показывают¹³, что отношение Q из (1) мало по сравнению с единицей, пока ток не превышает 100 mA. Статистический вес для s - и p -термов известен, и относительные значения F_{kj} разных линий неона*, оканчивающихся тем же s -термом и имеющих разные p -термы, дают относительные f_{sp} и, следовательно, относительные A_{sp} -значения [уравнение (3)].

Таблица 1 содержит, таким образом, определенные относительные значения A для различных sp -линий**, расположенных по их общему нижнему терму $s_5 \dots s_2$. В таблице находятся так же значения f (см. ниже).

Комбинируя эти опыты с аномальной дисперсией с измерениями отношения интенсивности линий, исходящих от одного и того же верхнего, но и разных нижних термов, можно вычислить также относительные A - и f -значения этих линий с различными нижними термами, так как интенсивность спектральной линии $k-j$ бесконечно тонкого слоя газа (ее „истинная“ интенсивность):

$$H_{kj} = N_k \cdot A_{kj} \cdot h\nu_{jk} \quad (6)$$

Вообще интенсивность света светящегося газа конечной толщины слоя l не будет в l раз больше, вследствие влияния самопоглощения света в газе; в особенности это имеет место в случае линий $s-p$ в возбужденном неоне, где число атомов на уровнях s (и происходящее вследствие этого самопоглощение) велико. Действительно, поглощение этих линий так велико, что почти невозможно совершенно избежать его. Доргело¹⁴ пытался определить „истинные“ отношения интенсивности линий газа, применяя небольшие количества водорода при разряде неона¹⁵. Мейсснер и Доргело показали, что водород уничтожает метастабильные атомы неона, а потому — и поглощение и аномальную дисперсию. Но

* Измерения у разных линий произведены, разумеется, при том же токе.

** Наибольшее значение A для определенного уровня принято за единицу.

в описываемых опытах газ был очищен от водорода. Ладенбург¹⁶ дал другой способ вычисления „истинных“ интенсивностей, учитывая поглощение и внося в измеренные яркости соответствующие поправки. Это возможно, разумеется, только тогда, когда известно „распределение интенсивностей“ коэффициента поглощения и испускания. В положительном столбе разряда неона это распределение интенсивности определяется эффектом Доплера¹⁶ (ср. рис. 3,

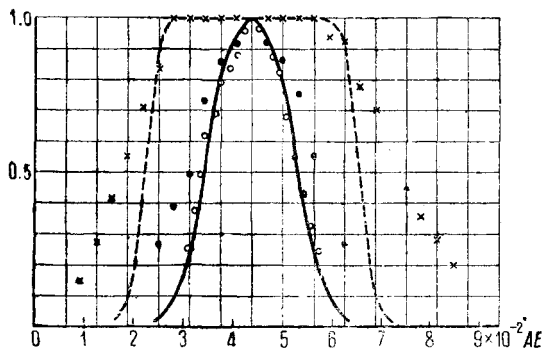


Рис. 3. Распределение интенсивности в линии неона. 6304; измерение при помощи эталона Перо-Фабри; xxx — измерения в слое длиной в 80 см с эталоном 15 мм толщиной; ... — измерения в слое 0,8 см с эталоном 15 мм; ooo — измерения в слое 0,8 см с эталоном 30 мм. Штрихованная и сплошная кривые вычислены для слоев в 80 и 0,8 см по формуле:

$$H = 1 - e^{-\frac{\beta^2}{C} - (v_0 - v)^2},$$

где

$$C = \frac{2e^2 F l}{m v_0 q}, \quad \beta^2 = \frac{4c^2}{\pi v_0^2 q^2}$$

и

$$F = 0,6 \cdot 10^6, \quad q = 5,05 \cdot 10^4 \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

взятый из работы Ладенбурга-Леви) и авторы показали, что интенсивность спектральных линий в светящемся газе конечной толщины слоя l равна интенсивности в бесконечно тонком слое, помноженной на выражение $l \cdot S$, где

$$S = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C}{2 \cdot 3 \cdot \sqrt{3}} - \dots (-1)^n \frac{C^n}{(n+1)! \sqrt{n+1}} + \dots$$

и $C = \frac{2Fe^2 l}{v_0 m q}$, где q означает среднюю скорость атомов. Значения S приведены в таблице работы Ладенбурга-Леви (см. 9, VI) для значений C между 0,1 и 1000. Значения F для линий неона

ТАБЛИЦА 1
Относительные значения A и f для s - p -линий неона

Длины волн	Терм	g_p	A	f	Длины волн	Терм	g_p	A	
5882	s_5p_2	3	0,37	0,06 ₇	6030	s_4p_2	3	~ 0,15	0,06
5945	s_5p_4	5	0,29	0,09	6074	s_4p_3	1	1	0,14
5975	s_5p_5	3	~ 0,16	~ 0,03	6096	s_4p_4	5	0,30	0,22
6143	s_5p_6	5	0,56	0,18 ₅	6128	s_4p_5	3	< 0,07	0,03
6217	s_5p_7	4	0,25	0,05	6304	s_4p_6	5	0,12	0,09
6334	s_5p_8	5	0,22	0,12 ₅	6383	s_4p_7	3	0,53	0,26
6402	s_5p_9	7	1	0,50 ₀	6506	s_4p_8	5	0,44	0,36
7032	s_5p_{10}	3	0,56	0,14 ₅	7245	s_4p_{10}	3	0,23	0,14
			Σf	= 1,19				Σf	= 1,30
6163		3	0,62	0,42	5852	s_2p_1	1	1	0,22
6266		3	1	0,68	6598	s_2p_2	3	0,34	0,28 ₅
6532		3	0,54	0,41	6678	s_2p_4	5	0,32	0,46
			Σf	= 1,51	6717	s_2p_5	3	0,33	0,28 ₅
					6929	s_2p_6	5	0,28	0,43
					7174	s_2p_8	5	0,06	0,10
								Σf	= 1,78

были известны из измерений аномальной дисперсии. При помощи этого метода были определены отношения интенсивностей линий 6678 (s_2p_4) к 5944 (s_5p_4) и 6598 (s_2p_2) к 5882 (s_5p_2), а затем и отношения A . Таким образом были вычислены значения A для линий s_2 относительно линий s_5 ¹⁵. Подобным же образом были вычислены значения A для s_4 и s_3 линий относительно линий s_5 , применяя отношения интенсивностей из измерений Доргело, приведенные в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Линии	Обозначение	Отношение интенсивностей
6506/6334	s_4p_8/s_5p_8	100 : 62
6096/5945	s_4p_4/s_5p_4	100 : 62
6163/5882	s_3p_2/s_5p_2	100 : 75
6532/6217	s_3p_7/s_5p_7	100 : 59

Результаты этих вычислений приведены в табл. 1 и 2. Табл. 1 содержит значения f разных линий, отнесенные к значению f линии 6402, которое принято равным 0,5. В табл. 3¹⁶ можно найти величины A неоновых линий, отнесенных к A -линии 6402 (s_5p_9), соответствующему $f=0,5$. Метод для вычисления абсолютных значений f и A приводится в разделе III. Сокращение (о. м.) в таб-

лице означает, что величина A этой линии так мала, что аномальная дисперсия этой линии не могла быть измерена, (?) означает, что величина не измерялась и неизвестна, (0) — что эта комбинация не существует, т. е. что A практически равно нулю. Наи-

ТАБЛИЦА 3

Значения величин A у неоновых линий, отнесенных к абсолютному значению A для λ 6402 (s_s p_g), соответствующему $f=0,5$

Терм	3P_2 s_5	3P_1 s_4	3P_0 s_3	1P_1 s_2	$\Sigma_s A \cdot 10^{-7}$	$\frac{1}{\Sigma A} = T$
1S_0 p_1	0	о. м.	0	12,8	13	$< 0,8 \cdot 10^{-8}$
3P_1 p_2	2,1 ₂	$\sim 1,2$	2,4 ₄	4,3 ₂	10	1,0
3P_0 p_3	0	7,8	0	о. м.	8	1,25
3P_2 p_4	1,7	2,3 ₈	0	4,1 ₀	8,2	1,2
1P_1 p_5	$\sim 0,9$	$< 0,6$	3,8 ₄	4,1 ₇	$< 9,5$	$> 1,05$
3D_2 p_6	3,2 ₅	0,9 ₃	0	3,5 ₆	7,7	1,3
3D_2 p_7	1,4 ₆	4,1 ₇	2,1 ₄	о. м.	7,8	1,3
1D_2 p_8	2,0 ₇	3,4	0	0,8 ₀	6,3	1,6
3D_3 p_9	5,7	0	0	0	5,8	1,7
3S_1 p_{10}	3,2 ₄	1,8	?	?	$> 5,0$	$> 2,0$
$\Sigma_p A \cdot 10^{-7} \cdot 20,5$		22,3	8,4	29,17 ₅		

большее A имеют резонансная линия и „квази-резонансные“ линии $s_4 p_3$ и $s_2 p_1$. Их верхние уровни комбинируют каждый еще с одним нижним уровнем, но соответствующие вероятности перехода так малы, что их нельзя измерить. Кроме того, в таблице приведены суммы ΣA всех линий, исходящих из одного и того же верхнего уровня. Обратное значение этой суммы равно ¹⁷ продолжительности жизни T верхнего состояния $p_1, p_2, \dots, p_{10}$. Из таблицы видно, что T для разных p -уровней меняется в пределах от $0,8 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-8}$. Продолжительность жизни растет систематически по мере увеличения энергии уровня. Небольшие отступления от этого находятся в пределах ошибок измерений (около $10-15\%$).

III. Количество атомов, находящихся в возбужденных состояниях в положительном столбе, статистическое равновесие между разными уровнями, отношение к электронной температуре

Те же измерения аномальной дисперсии и „истинных“ интенсивностей неоновых линий дают возможность вычислить относительное число атомов на разных возбужденных уровнях неона. Это следует из уравнений;

$$F_{kj} = N_j j_{kj} = N_j A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \cdot \frac{mc^3}{8\pi e^2 v_{kj}^2} \quad (1a)$$

и

$$H_{kj} = N_k \cdot A_{kj} \cdot h\nu_{kj} \quad (6)$$

Первое из этих уравнений содержит допущение, что число атомов в верхнем состоянии так мало, что отношением $Q \equiv \frac{N_k g_j}{N_j g_k}$ можно пренебречь (см. раздел I). Если мы сравниваем две линии с одинаковым верхним уровнем (положим p_2) и разными нижними (например s_5 и s_3), то мы получаем из отношения интенсивностей этих линий отношение их A -значений и из измерений их аномальной дисперсии — отношение их F , что дает нам отношение $N_{s_5} : N_{s_3}$. В то время как отношение „истинных“ интенсивностей двух линий с одинаковым верхним уровнем не зависит от силы тока, значения F и их отношения для линий с разными нижними уровнями сильно зависят от силы тока в положительном столбе. Рис. 4 дает изменение F^* для некоторых линий неона для токов между 5 и 50 мА.

Для того чтобы использовать результаты измерения для определения числа атомов в возбужденных термах, мы должны уяснить себе, каким образом зависит аномальная дисперсия и величина F от силы тока. Возрастание величины F с силой тока могло бы согласно (1а) быть вызвано или увеличением числа атомов на нижнем уровне этой линии или же ростом величины A , вероятности перехода. Эта величина является свойством атома, и изменение этой величины с током представляется весьма маловероятной. Теоретически, очень сильные электрические поля могут влиять на величину A , но в опытах, о которых здесь идет речь, такого явления не могло быть, потому что, если привести все F для разных линий рис. 4, которые имеют один и тот же нижний уровень s_5 , к одному масштабу, то приведенные кривые совпадают (рис. 5), следовательно, с током меняется число N_{s_5} (общее у всех этих линий). Мы знаем, что по мере возрастания силы тока растет число электронов, и что эти электроны, если они достаточно быстры, возбуждают атомы газа при помощи соударений „первого рода“, или непосредственно или через p -уровни, которые гораздо легче возбуждаются, чем s -уровни¹⁸. С другой стороны, соударения электрона с возбужденным атомом могут уничтожить возбуждение благодаря ударам „второго рода“. Возбужденный атом может быть также уничтожен благодаря соударению со стенкой сосуда или с другими атомами или же вследствие спонтанного излучения, но, с другой стороны, как уже было сказано, реабсорбция излучения может поднять атомы с нормального уровня до возбужденного, если только он не метастабильный. В состоянии равновесия число атомов, поднимающихся до некоторого уровня, должно равняться числу возбужден-

* В немецких работах вместо нашего F в качестве ординаты рис. 4, 5 поставлена немецкая буква $\mathfrak{A}$.

ных на этом уровне атомов, которые в течение этого же времени уничтожаются. В качестве первого приближения можно считать, что число возбуждающихся и уничтожающихся благодаря соударениям с электронами атомов пропорционально силе тока. Но при больших токах можно учитывать и более высокие степени тока, ввиду того, что вследствие электронного удара возникает взаимодействие между атомами. Поэтому, в состоянии равновесия число атомов на некотором уровне j может быть приближенно представлено выражением¹⁹:

$$N_j = \frac{AI + BI^2}{CI + DI^2 + E}, \quad (7)$$

где I — сила тока, A , B , C , D и E — положительные постоянные, независимые от тока, характеризующие вероятность возбуждения

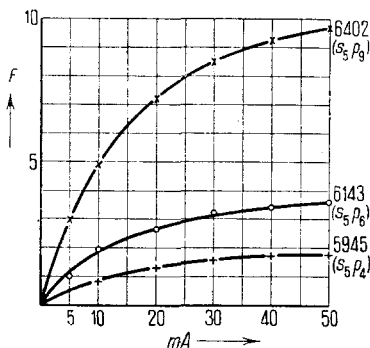


Рис. 4. Изменение значения F для разных s_5 -линий с возрастанием тока.

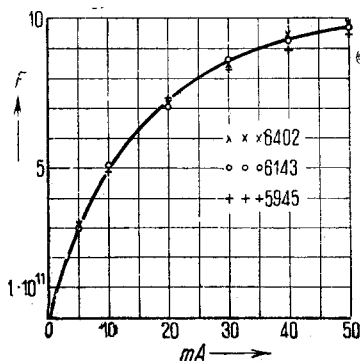


Рис. 5. Значения F для разных s_5 -линий, как функция тока. Кривые приведены к одному масштабу.

и уничтожения возбужденного состояния атомов j при разных упомянутых выше процессах. Свободный от тока член E определяет уничтожение возбуждения вследствие спонтанного излучения и соударения со стенками трубки или с другими атомами.

При малых токах можно пренебречь квадратными членами, и мы получаем простое равенство:

$$N_j = \frac{\alpha I}{\beta I} + 1, \quad (8)$$

где $\alpha = \frac{A}{E}$ и $\beta = \frac{C}{E}$, так что $\frac{1}{N_j}$ является линейной функцией от $\frac{1}{I}$. Эта зависимость проверялась на опыте на различных линиях неона (9, II), и было обнаружено, что она приближенно справедлива при токах между 10 и 60 mA *.

* Отклонения от линейной зависимости при очень малых токах еще недостаточно удовлетворительно объяснены.

Рис. 6 дает возрастание числа атомов на разных s -уровнях при токе в 60 мА и давлении тока 1,3 мм. Кривые получены из величины F для разных линий, имеющих один тот же нижний уровень и могущих быть выраженными при помощи одной и той же кривой, т. е. той же функцией I .

Мы видим, что кривые для s_5 , s_4 и s_3 очень похожи по форме друг на друга, но что кривая для s_2 ведет себя совсем иначе, соответственно нашим ожиданиям (раздел II); кривые s_5 , s_4 и s_3 сначала растут быстро с током, затем медленнее и при 50 мА приближаются к „насыщению“, когда число атомов не увеличивается с увеличением тока. Это явление более явно выражено при большом давлении газа (9, II рис. 6) и указывает на то, что в (8) член βI становится большим по сравнению с единицей, т. е. число

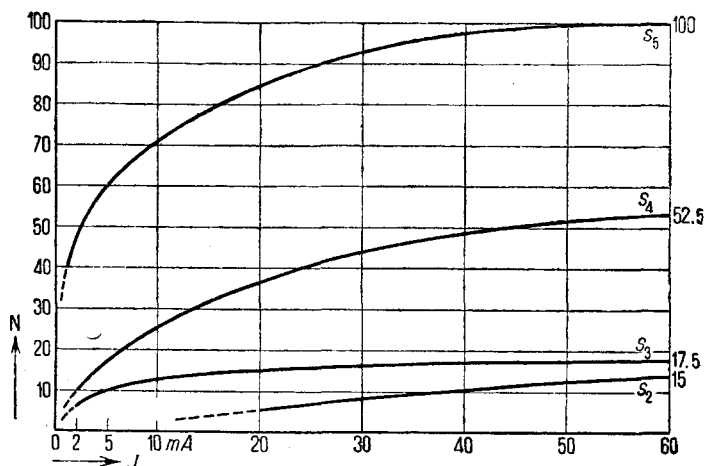


Рис. 6. Число атомов на s -уровнях, как функция тока при давлении 1,3 мм.

соударений с электронами, разрушающих возбуждение, велико по сравнению с числом соударений с атомами и со стенками сосуда, а также по отношению к числу атомов, переходящих на нижний уровень вследствие спонтанного излучения. Это, несомненно, нечто вроде статистического равновесия между соударяющимися электронами и возбужденными атомами.

Это приближение к статистическому равновесию видно и на совокупности разных s -состояний. При токе около 50 мА отношение чисел атомов в состояниях s_5 , s_4 и s_3 равно 100 : 52,5 : 17,5 (рис. 6). Отношение их статистических весов равно 5 : 3 : 1; если применить закон Больцмана при большой „специфической температуре“, например в $10\,000^\circ$, то отношение получится 100 : 56 : 18. Число атомов в состоянии s_2 при применявшихся токах далеко от состояния равновесия (15 вместо 46) и, как видно из рис. 6, до насыщения еще далеко. Причиной этого является то, что s_2 -уровень

лежит на 0,2 V выше трех других уровней, а средняя энергия атомов при комнатной температуре недостаточна для обмена энергией; кроме того, спонтанное разрушение уровня s вследствие излучения весьма велико *.

Так как уровни s лежат слишком близко друг к другу, изменения числа атомов не являются достаточно точными для проверки закона Больцмана и для вычисления этим путем „специфической температуры“. Однако при известных условиях общие теоретические рассуждения обнаруживают существование статистического равновесия между возбужденными атомами и электронами и справедливость закона Больцмана применительно к возбужденным атомам. Для этого нужно только допустить максвелловское распределение скоростей электронов в плазме ^{20, 21}, а также, что возбуждение состояния, равно как и его разрушение, происходит преимущественно вследствие электронного соударения, т. е. что электронные соударения перевешивают другие процессы возбуждения и уничтожения возбуждения, в частности, действие спонтанного излучения и соударений со стенками сосуда или с другими атомами.

Этот существенный результат следует непосредственно ²², если обратить рассуждения Клейна и Росселанда ²³. На основании максвелловского распределения число электронов с энергией между E и $E + dE$ равно:

$$n(E) dE = C \cdot \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT_e}} \cdot dE,$$

где T_e означает „электронную температуру“. Если E_j и E_k — энергии двух состояний атома, то уровень с большей энергией k возбуждается только электронами с энергией $E'' > E_k - E_j$; соответствующая вероятность пусть будет $s_{jk}'(E'')$. Энергия электрона после возбуждения $E' = E'' - (E_k - E_j)$. При соударении второго рода такой электрон разрушает возбуждение с вероятностью $s_{kj}(E')$, отнимая энергию $E_k - E_j$. Согласно Клейну и Росселанду ²³ между обеими вероятностями существует известное соотношение:

$$g_j \sqrt{E''} s_{jk}'(E'') = g_k \sqrt{E'} s_{kj}(E'); \quad (9)$$

g_k и g_j означают, как и прежде, статистические веса двух атомных уровней. Клейн и Росселанд выводят это соотношение при допущении температурного равновесия между атомами и электронами. Но вероятности s , так же как и веса g , являются свойствами атомов и электронов и не зависят от существования статистического равновесия и не меняются от внешних условий. То же справедливо и для вероятностей перехода. Поэтому мы можем применить отношение (9) к процессам в плазме без специального допущения статистического равновесия между атомами и электро-

* Вероятность перехода с него примерно в 13 раз больше, чем с s_4 , согласно новейшим неопубликованным вычислениям Г. Чартлея.

нами. Но мы должны сделать существенное допущение, что плотность тока в плазме очень велика, т. е. что число уничтоженных благодаря электронному удару второго рода возбужденных атомов в единицу времени равно числу возбуждений электронным ударом первого рода в то же время. Разумеется, возбуждение уничтожается и другими, уже упомянутыми способами, но число этих процессов мы предположим очень малым сравнительно с числом соударений второго рода с электронами. Наше допущение будет поэтому справедливо лишь при очень сильных токах. Приравнивая друг другу число ударов первого и второго рода, мы получаем:

$$\begin{aligned} N_j \int_{E_k - E_j}^{\infty} s_{jk}(E'') e^{-\frac{E''}{kT_e}} \cdot \sqrt{E''} dE'' = \\ = N_k \int_0^{\infty} s_{kj}(E') e^{-\frac{E'}{kT_e}} \cdot \sqrt{E'} dE'. \end{aligned}$$

Подставляя слева вместо переменной E'' : $E' = E'' - (E_k - E_j)$ и заменяя вероятность $s_{jk}(E'')$ через $s_{kj}(E')$ согласно (9), мы получим:

$$\begin{aligned} N_j \int_0^{\infty} s_{kj}(E') e^{-\frac{E'}{kT_e}} \cdot e^{-\frac{E_k - E_j}{kT_e}} \cdot \frac{g_k}{g_j} \sqrt{E'} dE' = \\ = N_k \int_0^{\infty} s_{kj}(E') e^{-\frac{E'}{kT_e}} \sqrt{E'} dE' \end{aligned}$$

и отсюда

$$\frac{N_k}{N_j} = \frac{g_k}{g_j} e^{-\frac{E_k - E_j}{kT_e}}, \quad (10)$$

т. е. при сильных токах в плазме количества атомов в двух атомных состояниях соответствуют статистическому равновесию при электронной температуре. Этот результат может быть проверен экспериментально, потому что из опытов с аномальной дисперсией можно вычислить отношение $\frac{N_k}{N_j}$.

Как указано было выше, величина F , определяемая из аномальной дисперсии, дает только произведение $N_j f_{kj}$. Абсолютное значение f может быть, однако, примерно вычислено из правила f -сумм Томаса-Рейхе-Куна²⁵:

$$\sum_a f_a - \sum_e f_e = Z, \quad (11)$$

где Z означает число электронов в атоме.

Первая сумма (с индексом a) представляет все возможные переходы с поглощением из рассматриваемого состояния, вторая сумма (с индексом e) относится ко всем возможным переходам из данного состояния, связанным с испусканием. Для метастабильного состояния неона s_5 вторая сумма равна нулю. Умножая (11) на N_{s_5} , мы получаем:

$$\sum_a N_{s_5} \cdot f_{s_5 a} = \sum_k F_{s_5 k} = Z \cdot N_{s_5}.$$

Следует принять во внимание, что только один из числа внешних электронов в атоме неона участвует в поглощении линий из s_5 -состояния, но что f -сумма внутренних электронов может быть меньше, чем их число ²⁶, так что f -сумма единственного внешнего электрона может быть больше единицы, и может быть равна двум. Дальнейшая неопределенность возникает от того, что мы знаем только величину f только для комбинаций s_5 с p -уровнями, но не для более высоких переходов, а также и не для примыкающего континуума *. Учитывая эту неопределенность ²⁸, мы получаем для N_{s_5} при токе 100 мА и при 1 мм давления в трубке диаметром 0,8 см пределы 2,6 и $13,8 \cdot 10^{12}$. Абсолютное значение f_{6420} заключается между 0,85 и 0,21 (среднее значение $0,5 \pm 0,3$, см. табл. 1 **) и из известного числа атомов неона в нормальном состоянии получаем отношение $Q \equiv \frac{N_{s_5} g_{p0}}{N_{p0} g_{s_5}}$ в пределах $3 \cdot 10^{-5}$ и $16 \cdot 10^{-5}$.

Соответствующая „специфическая температура“, определяемая уравнением (10), получается равной $20\,000^\circ \pm 10^4_0$; для s_4 -и s_3 -атомов температура эта на 300° меньше, т. е. та же, в пределах ошибок опыта. При более сильных токах (см. следующий раздел) специфическая температура примерно на 400° меньше. Мы увидим, что при более сильных токах достигается статистическое равновесие и для более высоких уровней, соответственно подобной же температуре.

Электронная температура была определена Зелигером и Гирхертом ²¹ в положительном столбе низковольтной дуги в неоне. Они употребляли трубки диаметром в 40 и 20 мм, не получая при этом заметной разницы.

Так как измерения аномальной дисперсии были сделаны только с трубкой в 8 мм диаметром, сравнение не совсем надежно. Данные Зелигера и Гирхерта приведены в табл. 4 *** (точность 10^0_0). При

* Мы знаем только, что величина f у второй линии серии $s_5 - p_9$ (3473) очень мала, безусловно меньше $\frac{1}{7}$, чем f у 6402 (см. Agathe Carst, Ztschr. Physik 48, 59 1928).

** Сумма величин f для четырех s -уровней в табл. 1 неполна, так как существуют переходы с испусканием с s_4 и s_2 к нормальному уровню, для которых f не может считаться равным нулю.

*** Авторы дают величины в вольтах и полагают, что 1 V соответствует $7750^\circ \left(eV = \frac{3kT}{2} \right)$.

ТАБЛИЦА 4

Электронная температура в неоне как функция давления и сила тока по измерениям Зелига и Гирхерта

Давление в мм	50 мА	100 мА	300 мА
0,65	33,000°	30,200°	24,400°
0,8	28,600°	27,200°	22,400°
2	25,200°	24,800°	21,800°
4	20,200°	20,200°	19,800°
11		16,300°	15,100°
20			16,300°

1 мм давления электронная температура при 100 мА равна 26 600° и при 300 мА около 22 000°. Эти значения находятся в удовлетворительном согласии с электронной температурой $20\,200 \pm 10\%$ вычисленной из измерений числа возбужденных атомов при 1 мм давления *.

Далее, при увеличении давления специфическая температура возбужденных атомов уменьшается подобно электронной температуре и падает при 9 мм до 15 000°, тогда как электронная температура (по табл. 4) падает до примерно 16 000°. Опыты показывают, что статистическое равновесие возбужденных атомов при больших давлениях достигается при меньших силах тока. Это не трудно понять, так как при увеличении давления уменьшается число уничтожающих возбуждение ударов возбужденных атомов со стенками, так как уменьшается их диффузия; с другой стороны, число медленных электронов, которые ответственны за удары второго рода с возбужденными атомами, возрастает при увеличении давления при постоянном токе. Оба эти явления действуют в одном и том же направлении и вызывают наблюдаемый эффект.

Молер ³⁰ исследовал положительный столб разряда цезия; он определял электронную температуру и одновременно число возбужденных атомов. В согласии с нашими результатами в разряде неона он получил, что число возбужденных атомов приближается с увеличением тока к равновесному значению соответственно больцмановскому распределению при электронной температуре. Затем он выводит аналогичный результат для положительного столба ртути на основании опытов Киллиана ³¹. Поэтому представляется вероятным, что отношение между электронной температурой и специфической температурой и приближение к статистическому равновесию между электронами и возбужденными атомами по мере увеличения силы тока, в самом деле, является общей особенностью одноатомных газов, как это видно из общетеоретических рассуждений, приведенных выше.

* М. Дайвестен ²⁹ приводит значительно большие значения, чем Зелигер и Гирхерт; это противоречие еще не выяснено.

IV. Влияние сильных токов на дисперсию возбужденных газов и явление отрицательной дисперсии

Если ток, возбуждающий и уничтожающий возбуждение атомов неона, достигает 100 мА, то простое уравнение (8) больше не имеет места, т. к. становятся заметными квадратные члены (7) и, кроме того, число атомов на возбужденных уровнях $p_1 \dots p_{10}$ возрастает, так что выражение

$$1 - Q_{kj} \equiv 1 - \frac{N_k g_j}{N_j g_k}$$

в ур-ии (1) для F не может быть опущено. Такие опыты с очень большими плотностями токов, как было показано Копферманом и

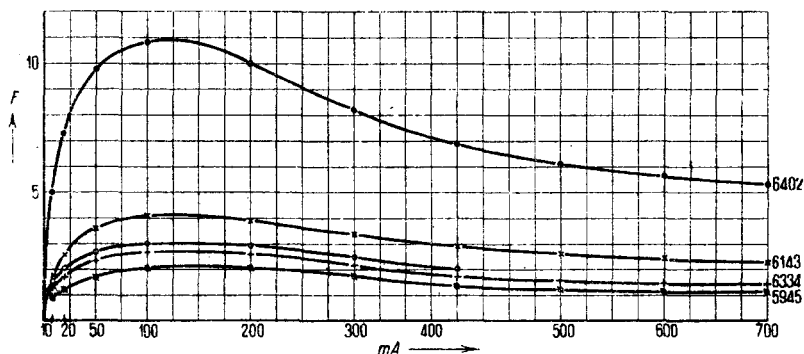


Рис. 7. Изменение F у линий s_5 при сильных токах.

Ладенбургом³², дали впервые экспериментальное доказательство существования отрицательных членов в выражении дисперсии, т. е. для „отрицательной дисперсии“.

Результаты этих опытов приведены на рис. 7, который дает значения F для разных линий неона, имеющих общий нижний уровень s_5 при токах до 700 мА.

Для таких сильных токов узкая трубка (0,8 см в диаметре) лучше всего делается из кварца и охлаждается проточной водой. Мы видим (рис. 7), что F у линий 6402 ($s_5 p_9$), 6334 ($s_5 p_8$), 6143 ($s_5 p_6$), 5945 ($s_5 p_4$) заметно растет только до примерно 60 мА, между 60 и 100 мА растет лишь медленно, а при более сильных токах падает.

Если значения F у разных линий опять привести к одному и тому же масштабу так, чтобы они совпадали при малых токах (примерно 10 мА) (рис. 8), то приведенные значения $\bar{F}$ совпадают, как уже было упомянуто, в пределах ошибок опыта до 60 мА. Но при более сильных токах, в особенности выше 100 мА, линии ведут себя различно; приведенные значения F больше не совпа-

дают, но заметно отличаются друг от друга. F у больших длин волн падает быстрее, у коротких волн — медленнее, т. е. чем меньше разность между энергией общего нижнего уровня s_5 и разными верхними состояниями p_k , тем больше падает F . Это как раз то, что следует ожидать в результате отрицательной дисперсии и влияния выражения Q_{kj} в формуле (1) (j соответствует терм. s_5 , а k — p_4 , p_6 , p_8 и p_9): чем сильнее ток, тем больше число атомов на верхнем уровне p_k ; в то же время число атомов на нижнем уровне s_5 не увеличивается, а скорее убывает при токе немного выше 100 мА, как показывает исследование (8) (см. следующий раздел). Поэтому при увеличении тока отношение $\frac{N_k}{N_j}$ растет. Далее, число N_k -атомов на различных верхних уровнях (т. е. $p_{10} \dots p_2$) тем больше, чем меньше энергия

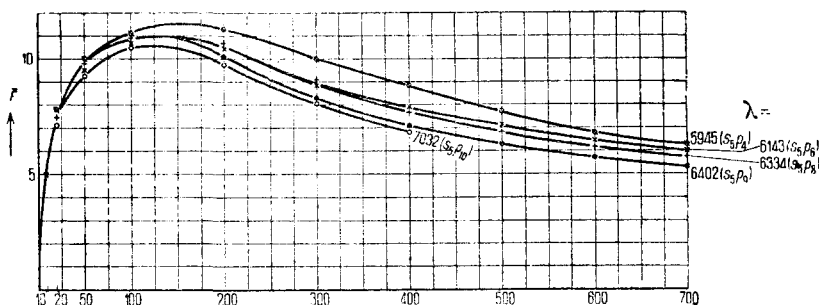


Рис. 8. F из рис. 7, отнесенные к одному масштабу.

этого уровня и чем больше статистический вес его, что является результатом 'статистического равновесия, как мы увидим в разделе V.

Существенным является различие убывания F для разных линий. Это различие не может быть объяснено убыванием числа атомов на уровне s_5 , так как он является общим для всех линий. Точно так же и изменение величины A с током, различное для разных линий, не является причиной этого различия; следующие наблюдения³³ показывают с несомненностью, что число атомов на верхних уровнях p_4 , p_6 , p_8 и p_9 растет с током настолько, что выражение Q в (1) для F уже не может быть опущено.

Во-первых, измерения поглощения линии $p_{10} - s_1$ (7059) показали, что заметное поглощение начинается примерно около 50 мА и растет с током. Во-вторых, измерялась 'температура обращения' линий неона, т. е. черная температура светового пучка, при которой линии неона как раз исчезают на фоне непрерывного спектра; измерения производились при помощи угольной дуги в качестве источника света. Эта температура обращения была ниже 4000° для токов в 50 мА и сильно возрастала при увеличении тока. Согласно Гедвиг Кон это значит, что значение Q для наших

линий меньше, чем 0,01 для 50 мА, но растет с увеличением тока. В-третьих, рост интенсивности линий $k-j$ при токах выше 50 мА показывает, что число N_k -атомов продолжает расти.

Все эти разнообразные опыты не оставляют сомнений в том, что число атомов на уровнях p растет с током, и при этом так быстро, что отношение Q при токах выше 100 мА достигает значительной величины. Далее, опыты показывают (рис. 8) влияние отрицательного члена дисперсионной формулы. Эта „отрицательная дисперсия“ соответствует отрицательному поглощению в теории излучения — члену -1 в знаменателе формулы Планка для излучения черного тела (5), как это легко заметить при эйнштейновском выводе этой формулы. При измерениях излучения этот член сказывается только при высоких температурах или на длинных волнах, как показали классические измерения Луммера-Прингсхайма и Рубенса-Куэрлаума³⁴. При высоких температурах и длинных волнах выражение $\frac{h\nu}{kT}$ в формуле Планка становится столь малым, что -1 не может быть опущено и в пределе формула Планка переходит в формулу Рэлея. Аналогичным образом мы находим здесь влияние отрицательной дисперсии только при больших силах тока и это влияние тем больше, чем меньше разность энергий обоих уровней, т. е. чем больше длина волны линии, аномальная дисперсия которой исследуется.

V. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ s И p НЕОНА

Мы теперь в состоянии вычислить из упомянутых экспериментов относительное число атомов в различных возбужденных состояниях s и p неона. Согласно (1)

$$Q \equiv \frac{N_k g_j}{N_j g_k} = 1 - \frac{F_{kj}}{N_j f_{kj}}.$$

Величина F определяется непосредственно опытом, но величина N_j и ее изменение с током известны только до 60 мА, пока справедлива линейная зависимость (8) и отрицательная дисперсия еще не дает себя чувствовать. При больших токах необходима экстраполяция для зависимости N_j от тока. При употреблении квадратичного выражения (7), которое выведено было на основании теоретических представлений относительно возбуждающих и уничтожающих возбуждение процессов, это выражение может быть написано в несколько упрощенном виде:

$$N_j = \frac{\alpha I + \beta I^2}{\gamma I + \delta I^2 + 1}. \quad (7a)$$

Для постоянных эксперимент³⁵ допускает только значения:

$$\alpha = 7 \cdot 10^{10}, \quad \beta = 1 \cdot 10^8, \quad \gamma = 5 \cdot 10^{-2}, \quad \delta = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

Значения N_{s_5} , вычисленные таким образом, видны из рис. 9.

Ниже 100 мА число атомов на уровне p_k весьма мало по отношению к N_{s_5} ; при увеличении тока N_p растет, но вскоре достигает насыщения и статистического равновесия. При 700 мА

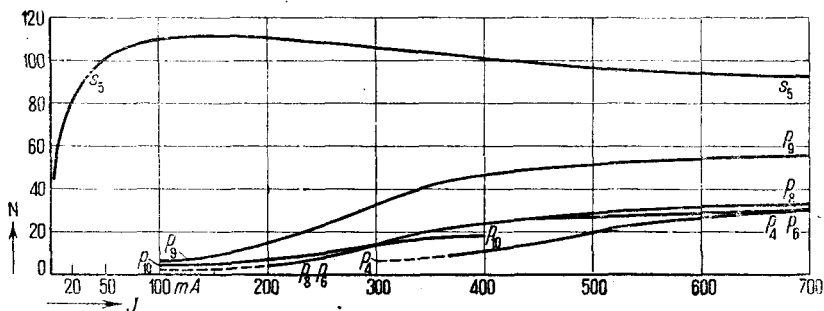


Рис. 9. Изменение числа атомов уровня s_5 и разных p -уровней с током (неон при давлении 1 мм).

атомы p_k распределяются примерно сообразно их энергиям и их статистическим весам. Если положить

$$Q_{kj} = e^{-\frac{E_k - E_j}{k\Theta}},$$

$$\Theta = \frac{0,621}{\lambda_{kj}} (-\log Q_{kj}),$$

где j соответствует s_5 , а k — различным значениям p , и где

$$E_k - E_j = \frac{hc}{\lambda_{kj}}, \quad \frac{hc}{\log e} = 0,621,$$

то Θ — специфическая температура, характеризующая отношение $\frac{N_k}{N_j}$

Для пяти линий s_5 мы приводим значения в табл. 5. Разность Θ для разных значений p при токе 700 мА не превышает ошибок наблюдений; поэтому можно говорить о статистическом равновесии между p -состояниями; их общая средняя температура около 23 000° К. Это находится в достаточном согласии с вычисленной в разделе III температурой s -состояний по отношению к нормальному, а также с электронной температурой, измеренной Зелигером и Кирхертом²¹.

Мы можем резюмировать эти результаты следующим образом.

В положительном столбе (называемом „плазмой“) чистого неона и вообще в одноатомных газах, когда скорости электронов имеют максвелловское распределение, достигается статистическое равновесие между электронами и возбужденными атомами. Специфическая температура, определяющая относительное число атомов на воз.

ТАБЛИЦА 5

Значения $Q \left(= \frac{N_k g_j}{N_j g_k} \right)$ и Θ для разных токов в неоне

k	Q			Θ Для $I = 700$ mA
	$I = 300$	500	700	
7032	0,23	—	(0,40)	22,000°
6402	0,21	0,37	0,43	26,500
6334	0,14	0,29	0,38	23,400
6143	0,15	0,27	0,35	22,200
5945	0,16	0,20	0,33	22,700

бужденных уровнях, приближается к электронной температуре, если уничтожение возбуждения вызвано только ударами второго рода с электронами, т. е. когда эти удары преобладают над другими факторами, как, например, удары с другими атомами и со стенками сосуда, а также спонтанное излучение. Этот „ток равновесия“ тем выше, чем выше энергия возбуждения уровня. Кинетическая энергия нормальных атомов не участвует в этом равновесии. Действительная средняя температура имеет величину совсем другого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Korff u. G. Breit, Rev. Mod. Phys. **4**, 471, 1932; см. также R. Ladenburg Z. Physik. **48**, 15, 1928.
2. R. Ladenburg u. R. Minkowski, Z. Physik. **6**, 153, 1927.
3. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, Z. Physik. **63**, 616, 1930.
4. W. Prokofjew, Z. Physik. **58**, 255, 1929; R. Ladenburg u. E. Thiele, Z. Physik. Chem. (B) **7**, 161, 1930.
5. Agathe Carst u. R. Ladenburg, Z. Physik **48**, 192, 1928.
6. R. Ladenburg, H. Kopfermann u. Agathe Carst, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch. p. 256, 1926.
7. H. Kohn, Physik. Z. **29**, 49, 1928; **33**, 957, 1932.
8. A. Einstein, Physik. Z. **18**, 121, 1917.
9. См. работы R. Ladenburg, Z. Physik. **48**, 15, 1928 (I); R. Ladenburg u. H. Kopfermann, Z. Physik. **48**, 26 u. 51, 1928 (II u. III); Z. Physik. **65**, 167, 1930 (V); R. Ladenburg u. S. Levy, Z. Physik. **65**, 189, 1930 (VI); в дальнейшем цитируются как 9, I. . . VI.
10. См. отчет Корфа и Брейта¹, стр. 482 и сл., рис. 5.
11. „ 9, II, стр. 42.
12. „ 9, VI, стр. 198.
13. „ 9, II, стр. 38.
14. H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925; H. B. Dorgelo u. W. de Groot, Z. Physik **36**, 897, 1926.
15. См. 9, III, стр. 55.
16. „ 9, VI, стр. 200.
17. R. Ladenburg, Z. Physik. **4**, 455, 1921.

18. M. I. Druyvesteyn, Z. Physik. **64**, 787, 1930.
 19. См. 9, VI стр. 178.
 - 20, 21. Как показали для Hg-пара I. Langmuir и. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 727, 1926; см. K. K. Darrow, Разряды в газах, 1932 и для Ne-R. Seeliger и. R. Hirschert, Ann. Physik. **11**, 817, 1931.
 22. H. Kopfermann и. R. Ladenburg, Naturwiss. **19**, 512, 1931.
 23. O. Klein и. S. Rosseland, Z. Physik. **4**, 46, 1921.
 24. Tolman, Statistical Mechanics 165, 1927.
 25. W. Thomas, Naturwiss. **19**, 627, 1925; W. Kuhn, Z. Physik. **33**, 408, 1925; F. Reiche и. W. Thomas, Z. Physik. **34**, 510, 1925.
 26. R. de L. Kronig и. H. A. Kramers, Z. Physik, **48**, 174, 1928.
 27. Agathe Carst, Z. Physik, **48**, 59, 1928.
 28. Подробности вычисления см. Z. Physik. **65**, 185, 1930.
 29. Z. Physik. **81**, 571, 1933.
 30. F. L. Mohler, Bur. Stand. Research Pap. **485**, 9, 1932.
 31. Killian, Phys. Rev. **35**, 1238, 1930.
 32. См. 9, VI; см. также H. Kopfermann и. R. Ladenburg, Z. physik. Chem. (A) Haberband, 378, 1928.
 33. См. 9, V и VI.
 34. O. Lummer и. E. Pringsheim, Verh. d. dtsh. physik. Ges. **2**, 163, 1900; H. Rubens и. F. Kurlbaum, Berliner Akad. Ber. 929, 1900; Ann. Phys. **4**, 649, 1901.
 35. См. 9, V стр. 180.
 36. R. Ladenburg и. S. Levy, Z. Physik. **88**, 461, 1934.
-