

Среднеквадратичная флуктуация концентрации бинарного раствора в общем случае определяется выражением

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kT}{\left(\frac{dG}{dc^2}\right)_{P,T}}, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $G$  — термодинамический потенциал Гиббса для объема флуктуации,  $P$  — внешнее давление. Функция  $G$  в нулевом приближении теории строго регулярных растворов имеет вид [2]

$$G = NkT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] + Nzwc(1 - c), \quad (4)$$

где  $z$  — координационное число,  $w$  — энергия взаимообмена. После элементарных вычислений и преобразований получим

$$\delta = \frac{\delta_{\text{ид.}}}{\left(1 - \frac{2Q}{RT}\right)^{1/2}}, \quad (5)$$

где  $Q = N_A zwc(1 - c)$  — молярная теплота смешения раствора,  $N_A$  — число Авогадро,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\delta_{\text{ид.}}$  определяется из (1). Величина  $Q$  для различных растворов имеет разную величину и знак. При  $Q < 0$  (экзотермический эффект смешения) флуктуации концентрации раствора ослаблены по сравнению с таковыми для идеального раствора,  $\delta < \delta_{\text{ид.}}$ . При  $Q > 0$  (эндотермический эффект смешения) флуктуации концентрации более развиты, раствор имеет тенденцию к расслаиванию,  $\delta > \delta_{\text{ид.}}$ . Поведение раствора при  $T \approx T_{\text{кр.}} = 2Q/R$  требует особого подхода на основе теории критических флуктуаций и здесь не рассматривается.

Численную оценку можно сделать для линии поглощения, относящейся к СН-валентному колебанию хлороформа в растворе в сероуглероде ( $\nu = 3018 \text{ см}^{-1}$ ), для которой теплота смешения известна [3]. При  $c = 0.5$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ,  $Q = 127 \text{ кал/моль}$ ,  $\delta_{\text{ид.}} = 5 \text{ см}^{-1}$  [1] из формулы (5) находим  $\delta = 6.6 \text{ см}^{-1}$  в хорошем согласии с измеренным значением ( $7 \text{ см}^{-1}$ ).

В заключение можно отметить, что исследование ширины линий колебательных спектров молекул может, на наш взгляд, дать ценную дополнительную информацию о флуктуациях концентрации в растворах.

#### Литература

- [1] А. Ф. Бондарев, А. И. Мардаева. Опт. и спектр., 35, 286, 1973.
- [2] Н. А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. «Высшая школа», М., 1973.
- [3] В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский. Теплоты смешения жидкостей (справочник). «Химия», Л., 1970.

Поступило в Редакцию 17 января 1977 г.

УДК 539.184.5 : 546.291

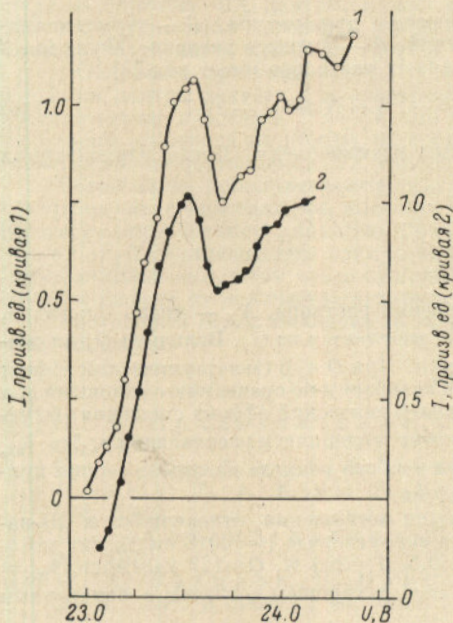
### ОПТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИИ 5876 Å ГЕЛИЯ ВБЛИЗИ ПОРОГА

А. П. Мезенцев и В. Л. Федоров

Как известно, улучшение техники эксперимента приводило к выявлению особенностей на оптических функциях возбуждения. Работы Фриша и Запесочного [1] впервые выявили ряд особенностей функций возбуждения ртути. Применение электростатического селектора типа Юза—Рожанского позволило Запесочному и Шпенюку обнаружить новые особенности в оптических функциях возбуждения гелия [2].

В данной работе измерялась оптическая функция возбуждения уровней  $3^3D$  при наблюдении излучения линии гелия  $5876 \text{ Å}$  ( $3^3D - 2^3P$ ). Здесь применялся электростатический селектор с центральным углом  $118^\circ 30'$ , работа и устройство которого описаны в [3]. Электростатический селектор размещался в стеклянном баллоне, который вакуумировался при остаточном давлении  $10^{-7}$  тор с применением магнитноразрядного насоса типа НОРД-100. Для обеспечения чистоты гелия в баллоне его напуск производился через тонкую кварцевую трубку при температуре  $800^\circ \text{ С}$ . Кварцевый нагекатель предварительно обезгаживался и насыщался гелием. Дополнительная очистка газа в рабочем объеме производилась с помощью распыления геттера на основе алюмината бария.

Система регистрации излучения атомов основана на методе счета фотонов. В эксперименте измерялись интенсивности световых потоков для двух взаимно перпендикулярных поляризаций  $I_{\parallel}$ ,  $I_{\perp}$ , одна из которых параллельна пучку электронов, а вторая — перпендикулярна. Оптическая система включала в себя объектив, пленочный поляризатор, четвертьволновую пластинку. Нужная длина волны выделяется с помощью комбинации светофильтра ОС-16 из цветного стекла и интерференционного светофильтра типа Фабри—Перо с полосой пропускания 80 Å. Электрические импульсы с ФЭУ-64 усиливались по амплитуде импульсным усилителем и затем попадали на схему амплитудного дискриминатора и формирователя импульсов. Порог дискриминации и напряжение на ФЭУ подбираются в процессе работы так, чтобы обеспечить наилучшее отношение сигнал/шум. Нормализованные импульсы регистрировались пересчетным прибором ПП-15. Верхняя граница скорости счета всей системы  $6 \cdot 10^6$  имп/с.



Интенсивность излучения определялась как сумма двух сигналов  $I_{\parallel}^* + I_{\perp}^*$ , из которых предварительно вычиталась интенсивность фона. Время измерения устанавливалось соотношением с измеряемой интенсивностью и требованием обеспечения необходимой точности измерения. Выбранное время измерения  $\Delta t = 100$  с обеспечивало точность измерения каждой из компонент 1.5%.

Результаты измерения оптической функции возбуждения линии 5876 Å представлены на рисунке. Кривые 1 и 2 отличаются друг от друга качеством монокинетизации пучка электронов. Следует отметить, что из-за малости оптических сигналов

не удается работать при оптимальных режимах электростатического селектора. Полуширина функции распределения электронов по энергиям снималась методом задерживающего поля с электрическим дифференцированием и оказалась равной 0.2 эВ для кривой 1 и 0.3 эВ для кривой 2. Давление гелия в баллоне было равно  $10^{-2}$  тор, ток в пучке  $0.5 \cdot 10^{-6}$  А.

Из приведенных данных следует, что с улучшением качества монокинетизации пучка выявляется дополнительная структура на функции возбуждения, которая отсутствует в работе [2]. К невыявленным ранее особенностям на функции возбуждения относятся: возможный максимум при напряжении 23.29 В, а также два добавочных максимума при напряжениях 23.8 и 23.98 В.

#### Литература

- [1] С. Э. Фриш, И. П. Запесочный. Изв. АН СССР, сер. физ., 19, 5, 1956.
- [2] И. П. Запесочный, О. В. Шпенник. ЖЭТФ, 50, 890, 1966.
- [3] А. П. Мезенцев, В. Л. Фёдоров, В. С. Кадырова. ЖТФ, 41, 2170, 1971.

Поступило в Редакцию 21 января 1977 г.

УДК 537.525

## ИЗЛУЧЕНИЕ РАЗРЯДА ПОЛОГО КАТОДА В СЛАБОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Д. З. Жечев и М. П. Чайка

Явление выстраивания широко используется для измерения атомных констант и сечений некоторых элементарных процессов. Одна из методик использует образование выстраивания в положительном столбе газового разряда [1-3]. С перспективой распространения этой методики на разряд полого катода, процессы возбуждения в котором носят иной характер, и было предпринято настоящее исследование [4].

Исследовалось излучение разряда полого катода в неоне и в гелии. Полный катод при работе с неоном имел диаметр 10 мм и длину 40 мм и был выполнен из алюминия