Г. Месси и Е. Бархон

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

И * Л

Издательство

иностранной

литературы

*

ELECTRONIC AND IONIC IMPACT PHENOMENA

by

H. S. W. MASSEY

Quain Professor of Physics in the University of London at University College

and

E. H. S. BURHOP

Reader in Physics in the University of London at University College

OXFORD
AT THE CLARENDON PRESS
1952

Г. МЕССИ и Е. БАРХОП

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Перевод с английского

Редактор С. М. ОСОВЕЦ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1958

Редакция литературы по физике

Заведующий редакцией проф. А. А. СОКОЛОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Предлагаемая в русском переводе монография Месси и Бархопа „Электронные и ионные столкновения“ по своему содержанию тесно связана с известной советскому читателю книгой Мотта и Месси „Теория атомных столкновений“. Однако последняя была посвящена исключительно теоретическому рассмотрению процессов атомных столкновений, тогда как книга Месси и Бархопа охватывает чрезвычайно широкий круг вопросов от теории и экспериментов, связанных со столкновениями электронов с ионами, до взаимодействия электронов и ионов с поверхностями твердых тел, и с радиоволнами. Авторы приводят большое количество систематизированных экспериментальных данных и, помимо результатов исследований, довольно подробно описывают экспериментальные методы и устройство соответствующих приборов.

При этом изложение ведется так, что описание экспериментов, результаты опытов и их критическая оценка сопоставляются с результатами соответствующих теоретических исследований; здесь же приводятся основные положения теории рассматриваемого процесса.

Энциклопедический характер монографии Месси и Бархопа делает ее весьма ценным пособием для физиков, особенно экспериментаторов, работающих в самых различных областях физики, так или иначе связанных с элементарными атомными процессами.

Особо следует отметить, что рассмотрение всех затронутых в книге вопросов ведется с достаточной научной строгостью и глубиной.

Конечно, не во всех своих частях книга одинаково закончена; рассмотрение некоторых вопросов только намечено, но тем не менее она дает необходимое введение для дальнейшего подробного изучения отдельных частных вопросов. Изложение в ряде разделов, подчиненное общему направлению книги, расходится с традиционным, так что некоторые вопросы получили здесь освещение, существенно отличное от ранее имевшегося в литературе. Особенно это относится к материалу гл. 4 и 7.

Вследствие того, что издание перевода книги задержалось, материал местами несколько устарел. Естественно, что в атомной физике, в области, в которой каждый год появляются сотни новых работ, за время, прошедшее между английским (1952 г.) и советским изданиями, проведено большое количество новых важных исследований. В соответствии с этим авторский список литературы несколько дополнен; кроме того, сделано небольшое количество

примечаний с указанием на некоторые новые работы. Перечень дополнительной литературы содержит в основном вышедшие в последние годы работы обзорного характера, однако указан также ряд оригинальных работ, которые позволяют уточнить результаты, приведенные в книге. Конечно, этот список литературы и сделанные примечания не могут дополнить материал настолько, чтобы он целиком соответствовал современному состоянию вопроса; однако, обратившись к перечисленным работам, читатель сможет найти дальнейшие необходимые указания на основные новейшие исследования.

Было сочтено целесообразным дополнить книгу обзорной статьей одного из авторов, опубликованной в 1956 г., в которой излагаются современные методы теории столкновений медленных электронов с атомами.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие ряда областей современной физики и смежных с нею наук определяется во многом изучением процессов столкновений между электронами, ионами и нейтральными атомами и молекулами. Это стало особенно очевидно в последнее время в связи с более глубокими исследованиями явлений электрического разряда в газах, а также исследованиями в области физики атмосферы и астрофизики. К тому же следует отметить, что изучение процессов столкновений само по себе уже представляет большой интерес с точки зрения квантовой теории и теории строения атома. Учитывая все это, авторы сделали попытку дать обзор современного состояния вопросов, связанных с явлениями столкновений.

Авторы ставили перед собой задачу описать применявшуюся экспериментальную технику и рассмотреть те результаты, которые, по их мнению, относятся к кругу вопросов, охватываемых данной книгой. Хотя строгое математическое рассмотрение описываемых явлений не входило в намерения авторов, однако во всех тех случаях, когда это представлялось возможным, результаты наблюдений анализировались с теоретических позиций. В книге приведены теоретические значения некоторых величин, а также рассмотрено физическое содержание различных теорий. Теория отдельных явлений, которые не нашли отражения в книге „*Теория атомных столкновений*“[1]), рассмотрена здесь несколько подробнее. Основной целью настоящей работы является обзор теоретических и экспериментальных сведений по рассматриваемому кругу вопросов и основных вытекающих из них положений. При этом особо отмечались неясные явления и явления, не нашедшие себе до сих пор объяснения.

С самого начала было необходимо установить некоторые принципы отбора материала из всего огромного количества опубликованных работ. Сначала было решено отказаться от рассмотрения столкновений частиц, обладающих высокой энергией, а также от рассмотрения таких вопросов, связанных с природой ядерных сил, как поведение медленных нейтронов. В книге почти не рассматриваются вопросы химической кинетики, хотя они в определенной степени и связаны с явлениями атомных столкновений. Поведению нейтральных атомов и молекул уделено в книге не меньше внимания, чем поведению

---

[1]) N. F. Mott, H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, 1949 (см. перевод: Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951).— *Прим. ред.*

ионов и электронов. Авторы отказались от рассмотрения обширного круга вопросов, связанных со столкновениями в твердых и жидких фазах, ограничившись процессами, происходящими в газовой фазе или на границе раздела газовой и твердой фаз. Кроме того, в книге не рассматривается диффракция электронов, так как этому вопросу посвящен ряд специальных работ. Описание явлений вторичной эмиссии и связанных с нею вопросов включено в книгу, несмотря на то, что они уже достаточно подробно описаны в литературе.

Ограничив, таким образом, содержание книги, авторы получили возможность дать достаточно всесторонний обзор рассматриваемых явлений. Авторы берут на себя смелость надеяться, что им удалось выполнить эту задачу и в установленных ими пределах важные вопросы все же не упущены.

Экспериментальные и теоретические значения некоторых величин сведены в ряд таблиц, причем указана степень достоверности этих данных. Авторы стремились обеспечить связность изложения, но готовы к тому, что неизбежно будут иметься различные мнения по поводу удельного веса материала, посвященного различным вопросам, и выбора самого материала.

Авторы выражают благодарность профессору Д. Бэйтсу, просмотревшему рукопись, а также доктору Р. Бюкингему за ряд ценных замечаний. Авторы признательны доктору Абдельнаби за чтение корректуры книги. Авторы хотят также отметить плодотворную работу издательства "Oxford University Press", вновь подтвердившего свою отличную репутацию, и выразить ему свою признательность.

Глава 1

ПРОХОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ЧЕРЕЗ ГАЗЫ; ПОЛНОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ, ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ

Столкновение электрона с атомом или молекулой газа может приводить к самым различным явлениям. Эти явления прежде всего можно разделить на упругие столкновения, неупругие столкновения 1- и 2-го рода и взаимодействие электрона с излучением.

При упругих столкновениях не происходит перехода кинетической энергии электрона во внутреннюю энергию атома или наоборот. При таких столкновениях электрон теряет часть своей энергии, сообщая центру массы (тяжести) атома или всей молекулы некоторую скорость (это следует из того, что $m/M \neq 0$, где m — масса электрона, а M — масса атома). В результате этого при упругом столкновении электрон теряет часть своей первоначальной энергии порядка m/M (ср. § 5, п. 1). Так как эта величина всегда меньше 10^{-3}, то в большинстве случаев такой потерей энергии можно пренебречь. Впредь, за исключением специально оговоренных случаев, мы будем предполагать, что при упругом столкновении с атомом электрон не теряет энергии.

В случае неупругих столкновений электрон, напротив, теряет часть своей кинетической энергии, которая расходуется на возбуждение внутренней энергии атома. Дальнейшую классификацию таких столкновений можно основывать на определении характера внутреннего возбуждения атома. Прежде всего следует отметить существенное различие между ионизующими и неионизующими столкновениями, зависящее от того, передал ли электрон атому при столкновении энергию, достаточную для испускания из атома одного или нескольких электронов. Неупругие столкновения, не ведущие к ионизации атома, будут переводить атом в определенные возбужденные состояния, так что, различая степень этого возбуждения, можно продолжить классификацию столкновений. Ионизующие столкновения можно далее подразделить по числу и энергии электронов, испускаемых атомом, претерпевшим столкновение.

Неупругие столкновения 2-го рода могут происходить только между электроном и атомом, находящимся в возбужденном состоянии. При таких столкновениях электрон приобретает энергию за счет внутренней энергии атома. Ясно, что это может иметь место только тогда, когда внутренняя энергия атома до столкновения превышает минимальную, т. е. когда атом находится в возбужденном состоянии. Важными случаями столкновений этого типа являются столкновения между электронами и метастабильными атомами.

Могут происходить также столкновения, в результате которых появляется электромагнитное излучение. Такие столкновения, если рассматривать их с точки зрения поведения электрона, по существу, являются неупругими, но отличаются от последних тем, что вся или часть имеющейся в атоме избыточной энергии теряется в виде излучения. Если количество излучаемой энергии достаточно велико, то электрон может быть захвачен атомом и при этом возникнет отрицательный ион.

Если электрон обладает энергией, достаточной для неупругого столкновения, то, грубо говоря, вероятность упругого и неупругого столкновений

примерно одинакова (ср. гл. 3, § 3, п. 8). Столкновения, ведущие к излучению энергии, по сравнению со столкновениями других типов происходят редко, но в некоторых процессах приобретают, однако, важное значение (см. гл. 6, § 2). Перейдем теперь к рассмотрению того, каким образом можно количественно выразить вероятность различных типов столкновений электрона с атомом или молекулой.

§ 2. ПОНЯТИЕ ОБ ЭФФЕКТИВНОМ СЕЧЕНИИ СТОЛКНОВЕНИЯ

Рассмотрим прохождение параллельного пучка электронов с одинаковой скоростью через гипотетический газ, состоящий из твердых сферических атомов с площадью поперечного сечения Q *см*^{2}. Если в 1 *см*^{3} газа имеется N таких атомов, то вероятность столкновения электрона на малом отрезке δx *см* его пути в газе должна быть равна $NQ\delta x$. Если принять, что в результате любого такого столкновения электрон выбывает из пучка, то величину, на которую уменьшится сила тока в пучке на расстоянии δx от точки P, можно выразить в виде

$$\delta I = NQI_P \delta x,$$

где I_P — сила тока в точке P. Проведя интегрирование и считая, что точка P удалена от O на расстояние x, получаем

$$I_P = I_0 e^{-NQx}.$$

Измеряя величину I_P/I_0 в зависимости от x и N, можно найти значение Q.

Представим себе теперь эксперимент с реальным газом, в котором сделаны подобные измерения. Моноэнергетический пучок электронов вводится в камеру, заполненную газом. При прохождении пучком в газе расстояния x часть электронов, пропорциональная x, отклонится от своего первоначального направления или потеряет вследствие столкновений определенную часть своей энергии. Все такие электроны будут считаться выбывшими из пучка. Если измерять интенсивность пучка в зависимости от x, то оставшийся в пучке ток меняется по закону

$$I = I_0 e^{-\alpha x},$$

где α можно считать коэффициентом поглощения пучка электронов в газе. Если p — давление газа в *мм рт. ст.*, то

$$N = 2{,}7 \cdot 10^{19} \frac{p}{760}.$$

и через α можно найти эффективное сечение столкновения Q

$$Q = \frac{\alpha}{N} = 2{,}81 \cdot 10^{-17} \frac{\alpha}{p} \text{ см}^2.$$

Эта величина называется полным сечением столкновения атомов газа для электронов данной энергии (энергии электронов в пучке).

Пока речь идет только о числе столкновений, реальный газ ведет себя по отношению к электронам данной энергии таким же образом, как вел бы себя гипотетический газ, состоящий из твердых шаров с сечением Q. Однако продолжать эту аналогию слишком далеко следует осторожно. Атомы реального газа в действительности не являются твердыми сферами с определенными границами — сила взаимодействия между электроном и атомом с увеличением расстояния между ними спадает непрерывно и на каком-то определенном расстоянии не обращается скачком в нуль. Вследствие этого возникает существенный вопрос: в какой степени значение Q, определенное способом, указанным выше, зависит от метода измерения и, в частности, от его угловой разрешающей способности. Мы считали выбывшим из пучка тот электрон,

который в результате столкновения отклонился на некоторый угол или потерял часть своей энергии (или и то и другое вместе). Однако по классической теории, поскольку между каким-либо электроном и атомом существует потенциальное поле, электрон под действием силы этого поля всегда будет испытывать какое-то отклонение. При этом действительное эффективное сечение взаимодействия атома с электронами должно быть бесконечно большим и измеряемая величина этого сечения, строго говоря, будет определяться только возможностями аппаратуры измерять очень малые отклонения траектории электронов от их первоначального направления. В этом случае приведенное выше определение полного эффективного сечения будет лишено смысла. Однако если принять во внимание квантовый эффект — принцип неопределенности, то оказывается, что если сила взаимодействия между атомом и электроном падает на больших расстояниях r быстрее r^{-3}, то величина эффективного сечения будет иметь конечное значение. Если обеспечена определенная минимально необходимая величина разрешающей способности аппаратуры, эту конечную величину можно в принципе измерить с помощью эксперимента, описанного выше. Доказательство этого положения было дано Моттом [1].

Чтобы сравнить результаты классической и квантовой теории для рассеяния электрона внутри определенного угла, электрон следует представить в виде волнового пакета, расплывающегося по мере его движения. Чтобы обе теории дали практически одинаковые результаты, должны удовлетворяться два условия: не только длина волны электрона должна быть мала по сравнению с минимальным расстоянием от электрона до рассеивающего атома, но и расплывание волнового пакета не должно быть столь большим, чтобы отклонение электронов на интересующий нас угол маскировалось этим эффектом.

Рассмотрим электронный волновой пакет, движущийся со скоростью v_x в направлении оси x. Если бы этот пакет не отклонялся, то он прошел бы на расстоянии y от рассеивающего центра. Понятие классической орбиты будет применимо только в случае, если ширина волнового пакета Δy много меньше этого расстояния. В соответствии с принципом неопределенности, ширина пакета Δy связана с неопределенностью в поперечной скорости Δv_y соотношением

$$\Delta y \Delta v_y \approx \frac{h}{m}, \tag{1.1}$$

где h — постоянная Планка; m — масса электрона. Следовательно, необходимо, чтобы

$$y \gg \frac{h}{m} \Delta v_y. \tag{1.2}$$

Наличие неопределенности Δv_y означает, что волновой пакет имеет угловую расходимость $\Delta v_y / v_x$. Отсюда второе условие применимости классической теории сводится к тому, чтобы эта расходимость была мала по сравнению с углом, на который электрон должен отклониться в соответствии с законами классической механики. Иначе говоря,

$$\alpha \gg \frac{\Delta v_y}{v_x}. \tag{1.3}$$

Объединив условия (1.2) и (1.3), получим

$$\alpha y \gg \frac{h}{m v_x}. \tag{1.4}$$

Предположив далее, что рассеивающее поле при больших расстояниях спадает с расстоянием медленнее y^{-2}, получим, что с уменьшением α величина αy стремится к нулю. Это означает, что при достаточно малых углах клас-

сическая теория неприменима. С другой стороны, измерить отклонения на очень малые углы невозможно; между тем, именно такие отклонения обращают классическое значение эффективного сечения Q в бесконечность, в то время как квантовая теория сохраняет эту величину конечной. Другими словами, увеличение разрешающей способности аппаратуры не приведет к бесконечному увеличению наблюдаемой величины Q, так как получаемое разрешение в любом случае будет лимитироваться внутренними неопределенностями системы.

Экспериментальное доказательство, подтверждающее квантовую точку зрения, можно получить как путем изучения изменения значения Q с повышением разрешающей способности аппаратуры, так и путем изучения углового распределения электронов, рассеиваемых атомами. Такое доказательство, полученное вторым из указанных путей, будет приведено при детальном рассмотрении угловых распределений в гл. 2, § 7, п. 3. Правильность квантовомеханического представления также подтверждается совпадением значений Q, полученных различными исследователями с применением самой различной аппаратуры.

Так как величину Q мы определяли при условии, что разрешающая способность аппаратуры достаточно высока, очень важно при проведении таких измерений обеспечить выполнение этого условия. Чем больше скорость электронов, тем выше необходимая разрешающая способность. При изучении прохождения через газы положительных ионов (см. гл. 8, § 1, п. 1) разрешающая способность аппаратуры должна удовлетворять еще более строгим требованиям [1]).

Монотонный характер спадания рассеивающего поля с расстоянием приводит к еще одному важному явлению. В отличие от случая столкновения твердых шаров здесь следует ожидать, что эффективное сечение должно изменяться с изменением скорости электронов.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛНОГО ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ СТОЛКНОВЕНИЯ

Выше было дано определение полного эффективного сечения всех видов столкновений атомов газа с электронами данной скорости v. При этом не уделялось внимания тем факторам, которые определяют отдельно вероятности различных типов упругих столкновений, неупругих столкновений 1- и 2-го рода и взаимодействия с излучением. Чтобы учесть это, введем функции $P_0(v)$, $P_n(v)$ и т. д., характеризующие вероятности упругих столкновений или неупругих, влекущих за собой переход атома в n-ое возбужденное состояние. Можно ожидать, что значения этих функций будут зависеть от скорости электронов. Таким образом, величина $P_0(v)Q$ есть эффективное сечение упругих столкновений атомов газа с электронами данной скорости v; величина $P_n(v)Q$ — то же для неупругих столкновений с переходом атома в n-ое возбужденное состояние и т. д. Отсюда следует, что

$$Q = P_0(v)Q(v) + \sum P_n(v)Q(v),$$
$$Q = Q_0 + \sum Q_n,$$

где Q_0, Q_n и т. д. — соответственно сечения различных процессов. Можно себе представить эксперименты, которые принципиально позволили бы измерить эти величины, а также и в определенной степени осуществить эти эксперименты на практике. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. 2.

---

[1]) В качестве примера приведем требования к разрешающей способности аппаратуры для изучения электронных столкновений, необходимые для определения полного сечения с точностью 1%. Максимальный угол рассеяния, при котором еще можно считать электрон оставшимся в пучке, не должен превышать 11° при энергии электронов 1 *эв*, 6,5° — при 10 *эв*, 2,3° — при 100 *эв*, 0,85° — при 1000 *эв* и 0,2° — при 10 000 *эв*. Эти значения углов практически не зависят от природы вещества, на котором происходит рассеяние.

2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ

До этого момента мы не уделяли внимания характеру углового распределения электронов в результате столкновений определенного типа. Рассмотрим сейчас упругие столкновения. Величину сечения упругого столкновения Q_0 можно разложить на составляющие. Пусть при упругом столкновении вероятность того, что электрон будет рассеян внутри телесного угла $d\Omega$ ($=\sin\theta d\theta d\varphi$), будет $p(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi$. Назовем величину $p(\theta)\,Q_0\sin\theta d\theta d\varphi$ дифференциальным сечением упругого рассеяния внутри телесного угла $d\Omega$. Эта величина обычно выражается в виде

$$I_0(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi,$$

т. е.

$$p(\theta)=\frac{I_0(\theta}{Q_0} \tag{1.5}$$

и

$$Q_0=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} I_0(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi. \tag{1.6}$$

Точно так же можно определить дифференциальные сечения для неупругих столкновений. Следовательно,

$$I_n(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi$$

есть дифференциальное сечение рассеяния внутри телесного угла $d\Omega$ для неупругого столкновения, приводящего атом в n-ое возбужденное состояние.

В терминах дифференциального сечения условие конечности Q_0 можно свести к требованию сходимости интеграла (1.6). Этот интеграл будет сходиться, если $I_0(\theta)$ при малых значениях θ будет расти не быстрее $1/\theta^2$. Соотношения для закона изменения сил, вызывающих рассеяние, будут рассмотрены более подробно в гл. 3, § 2, п. 4.

3. ЗАМЕЧАНИЯ ПО ТЕРМИНОЛОГИИ

Во избежание неясностей при чтении книги под термином *полное сечение столкновения* будем в дальнейшем понимать сумму эффективных сечений для столкновений всех типов. Термин *полное сечение упругого (неупругого) рассеяния* будет применяться для сечений Q_0 (Q_n) в отличие от соответствующих дифференциальных сечений. При определенных условиях, например, когда энергия электрона недостаточна для возбуждения атомов, полное сечение упругого столкновения практически совпадает с полным сечением столкновения, что, однако, в общем случае неверно.

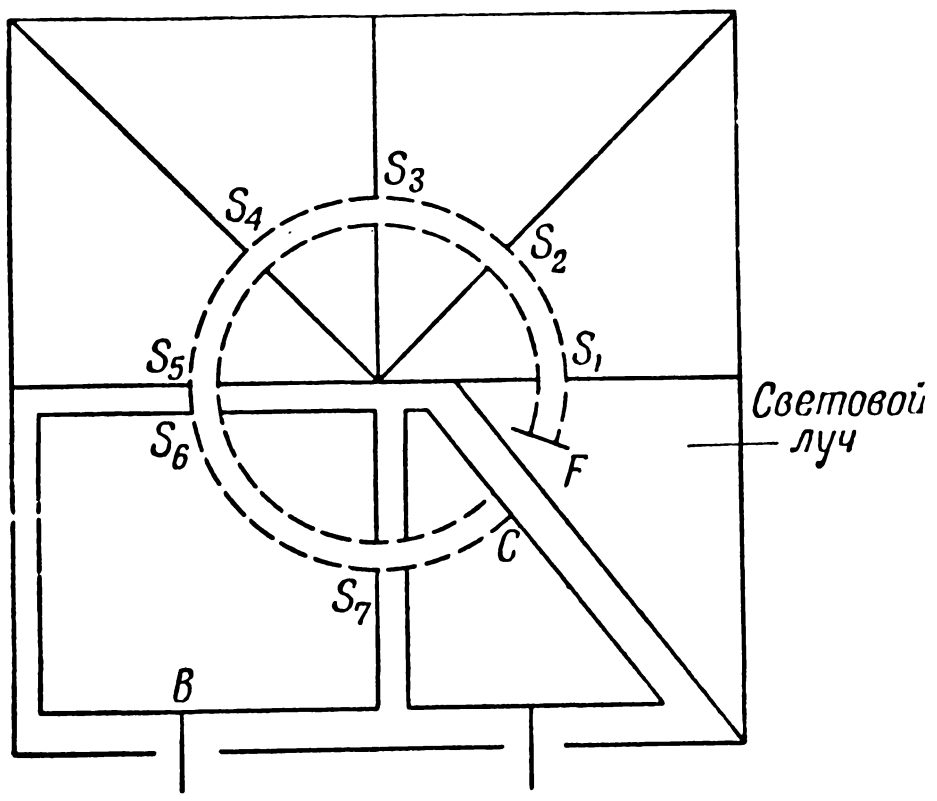
§ 3. ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛНОГО СЕЧЕНИЯ СТОЛКНОВЕНИЯ. МЕТОД РАМЗАУЭРА

Первые опыты по изучению поглощения электронов в газах были поставлены еще в 1903 г. Ленардом [2]. В 1916 г. Акессон [3] показал, что в некоторых газах медленные электроны обладают большей проникающей способностью, чем более быстрые. Тем не менее абсолютные количественные измерения полного сечения столкновения в зависимости от скорости электронов были начаты лишь с применения наиболее прямого метода Рамзауэра [4, 5]. Принципиальная схема его приведена на фиг. 1.

Электроны, испускаемые источником F, ускорялись до нужной скорости и далее проходили через щель S_1. В приборе, который применял сам Рамзауэр,

в качестве источника F использовалась цинковая пластинка, испускающая фотоэлектроны. Магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости чертежа, заставляло электроны, которые не испытали столкновений, двигаться по круговой орбите через щели $S_1 - S_7$, после чего они попадали на коллектор C. Рассеянные электроны не могли пройти через щели, так же как и электроны, претерпевшие неупругие столкновения без отклонения, потому что они двигались в магнитном поле по окружностям с меньшим радиусом. В приборе Рамзауэра средний диаметр пучка, ограниченного системой щелей, был равен 20 *мм*, ширина — 1 *мм*, а высота — 8 *мм*.

Порядок проведения эксперимента сводился к следующему. Давление газа в системе составляло p_1 *мм рт. ст.* С помощью электрометра измерялись отдельно ток i_1 на коллектор C и суммарный ток j_1 на C и B. Если расстояние между щелями S_6 и S_7 равно l, то $i_1 = j_1 e^{-\alpha p_1 x}$, где α — коэффициент поглощения при давлении 1 *мм рт. ст.*



Фиг. 1. Схема прибора Рамзауэра для измерения полного эффективного сечения столкновения.

Когда давление газа в системе составляло p_2 *мм рт. ст.*, ток

$$i_2 = j_2 e^{-\alpha p_2 x},$$

и отсюда

$$(p_1 - p_2)\,\alpha x = \ln\left(\frac{j_1 i_2}{j_2 i_1}\right).$$

Таким образом, можно определить значение α, а следовательно, и значение Q [из формулы (1.1)].

Если щели достаточно узкие, этот метод дает правильные значения для величины полного сечения столкновения, так как позволяет регистрировать столкновения всех типов, за исключением лишь очень небольшого числа упругих столкновений, с отклонением на крайне малые углы. Предложенная Рамзауэром аппаратура была применена не только для измерения полного сечения поглощения электронов в газах и парообразных веществах, но и для измерений с парами металлов, что и проделал Броде [6]. Для этой цели камера прибора была сконструирована таким образом, что ее можно было поддерживать при температуре, при которой давление паров исследуемого металла составляет около 10^{-5} *мм рт. ст.* (область давлений, наиболее удобных для такого эксперимента). Это было достигнуто путем изготовления металлических частей камеры из тантала, а также применением накаливаемого источника электронов. Средний диаметр пучка в приборе Броде равнялся 30 *мм*, ширина его — 1 *мм*, высота — 10 *мм*. В камере прибора имелась только одна коллекторная ячейка, так как считалось, что величина электронной эмиссии с источника при различных давлениях паров остается постоянной.

Применялись также приборы других типов. Например, Раш [7] применил для ограничения пучка электронов фокусировку с помощью продольного магнитного поля, тогда как Майер [8] использовал несколько измененный прибор Ленарда без магнитного поля. Однако эти методы не дали каких-либо преимуществ по сравнению с методом Рамзауэра и нашли лишь ограниченное применение [1]).

---

[1]) См. обзорную статью Коллата [9].

Интересный метод определения полного сечения столкновения атомарного водорода применили Критгоф и Орнштейн [10] при измерении диссоциации молекул водорода под действием электронных ударов (см. гл. 4, § 5, п. 2). Пучок электронов с энергией 17—28 *эв* пропускался через водород с давлением в несколько сотых долей *мм рт. ст.*, а затем на различных участках пути этого пучка фотометрически определялась полная интенсивность излучения возбуждения. По мере продвижения пучок вследствие упругих столкновений становился шире, и путем фотоэлектрических измерений можно было определить относительное число электронов, рассеиваемых в различных точках по длине пучка. Отсюда можно оценить полное эффективное сечение для находящейся в трубке смеси из атомарного и молекулярного водорода. После этого, зная степень диссоциации газа и величину полного сечения столкновения молекулярного водорода, можно вычислить это сечение и для атомарного водорода.

§ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПОЛНЫМ СЕЧЕНИЯМ РАССЕЯНИЯ АТОМОВ

Обычно при описании экспериментальных результатов приводятся значения величины α при давлении 1 *мм рт. ст.* и эту величину называют „вероятностью столкновения".

Выражая величину Q в единицах πa_0^2 (где $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ *см* — радиус первой боровской орбиты атома водорода, которая обычно в атомной физике принимается в качестве масштаба линейных размеров), имеем

$$Q \text{ (в единицах } \pi a_0^2) = 0{,}325\alpha.$$

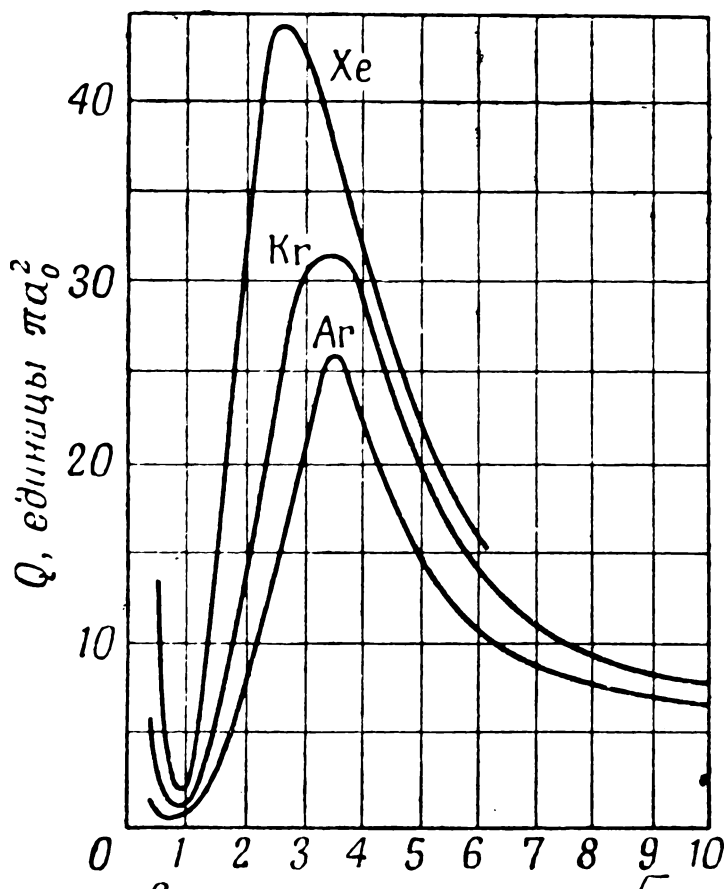
На фиг. 2 приведены значения величины Q (выраженной в единицах πa_0^2) для трех инертных газов — аргона, криптона и ксенона — в зависимости от скорости электронов, выраженной через $\sqrt{\text{вольт}}$. Совершенно ясно, что приведенное изменение Q имеет не такой характер, как следовало бы ожидать, исходя из классической теории. Чем меньше скорость электронов, тем они должны были бы сильнее рассеиваться полем атома. В действительности же для всех трех газов наблюдается явно выраженный максимум величины Q, соответствующий энергии электронов 8—15 *эв*. Для электронов с энергией около 1 *эв* эти газы практически прозрачны. Для еще более медленных электронов эффективное сечение снова возрастает, причем это увеличение происходит тем резче, чем больше масса атомов инертного газа.

Эффект почти полной прозрачности инертных газов с большим атомным весом для электронов с энергией порядка 1 *эв* открыли независимо друг от друга Рамзауэр [4, 5] и Таунсенд и Бэйли [11], причем последние применили более косвенный метод измерения Q (описанный в § 6—8). Этот эффект получил название эффекта Рамзауэра — Таунсенда. Значения Q, приведенные на фиг. 2, являются средними из результатов, полученных различными исследователями [7, 12—16]. В большей части диапазона применявшихся значений энергии электронов различие в результатах, полученных разными авторами, не привышает 10%, что дает основание считать эти результаты достаточно точными.

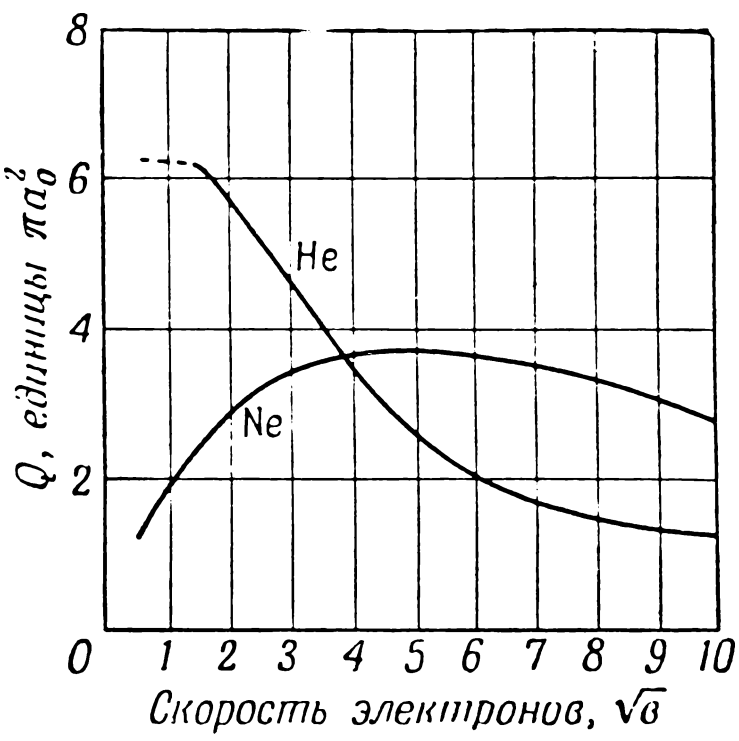
Следует отметить, что приведенные на фиг. 2 кривые зависимости полного сечения от скорости электронов ни в коей мере не типичны для других газов. Например, на фиг. 3 приведены кривые для гелия [5, 14 — 16] и неона [5, 14—17], из которых видно, что эффективные сечения этих газов в целом значительно меньше эффективных сечений газов, рассмотренных ранее,

и, кроме того, эти сечения не изменяются так сильно в зависимости от скорости электронов.

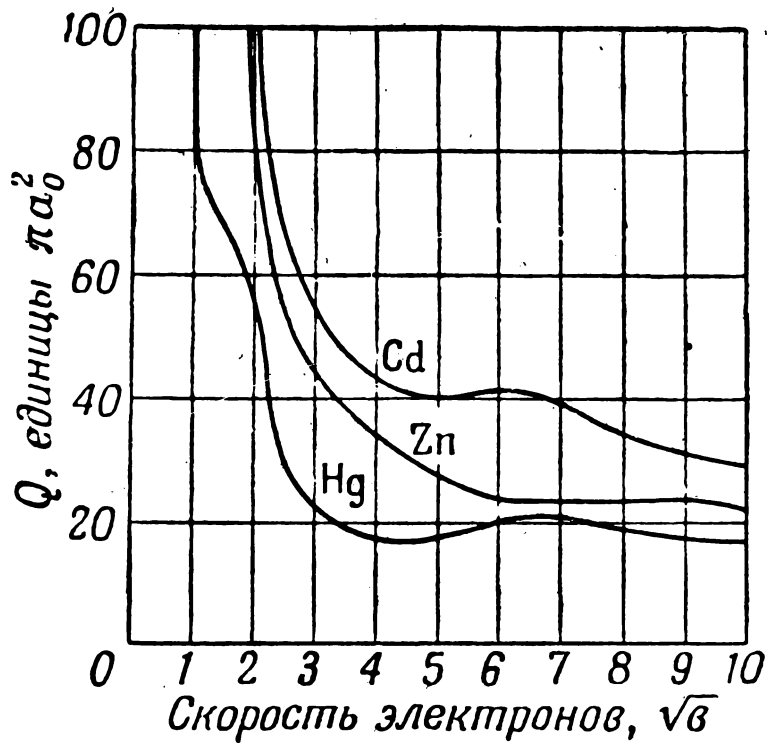
На фиг. 4 приведены результаты измерений, выполненных Броде [18, 19] для цинка, кадмия и ртути. За исключением некоторых несущественных деталей, характер поведения кривых зависимости эффективного сечения от скорости электронов для всех этих трех химически сходных атомов в основном



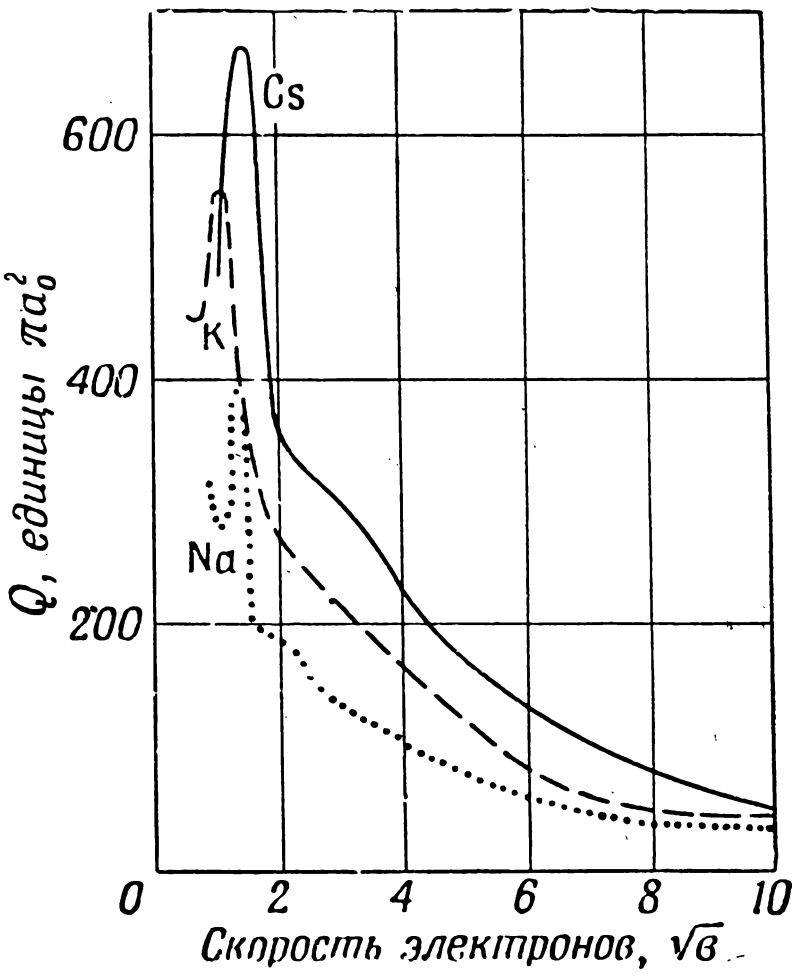
Фиг. 2. Полное эффективное сечение столкновения в Ar, Kr и Xe.



Фиг. 3. Полное эффективное сечение столкновения в He и Ne.



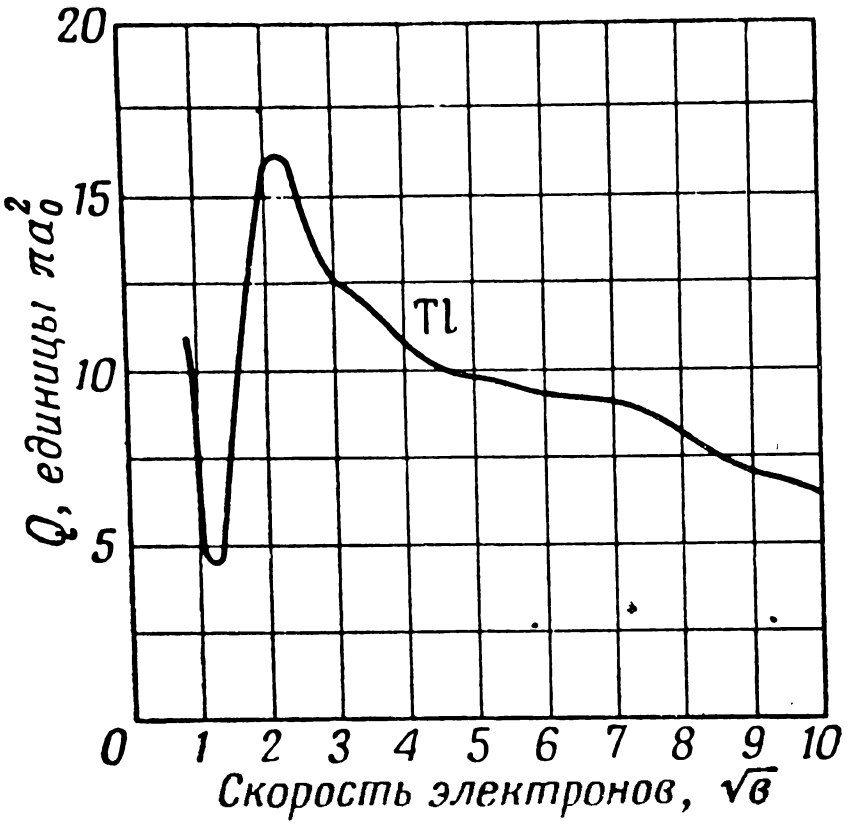
Фиг. 4. Полное эффективное сечение столкновения в Cd, Zn и Hg.



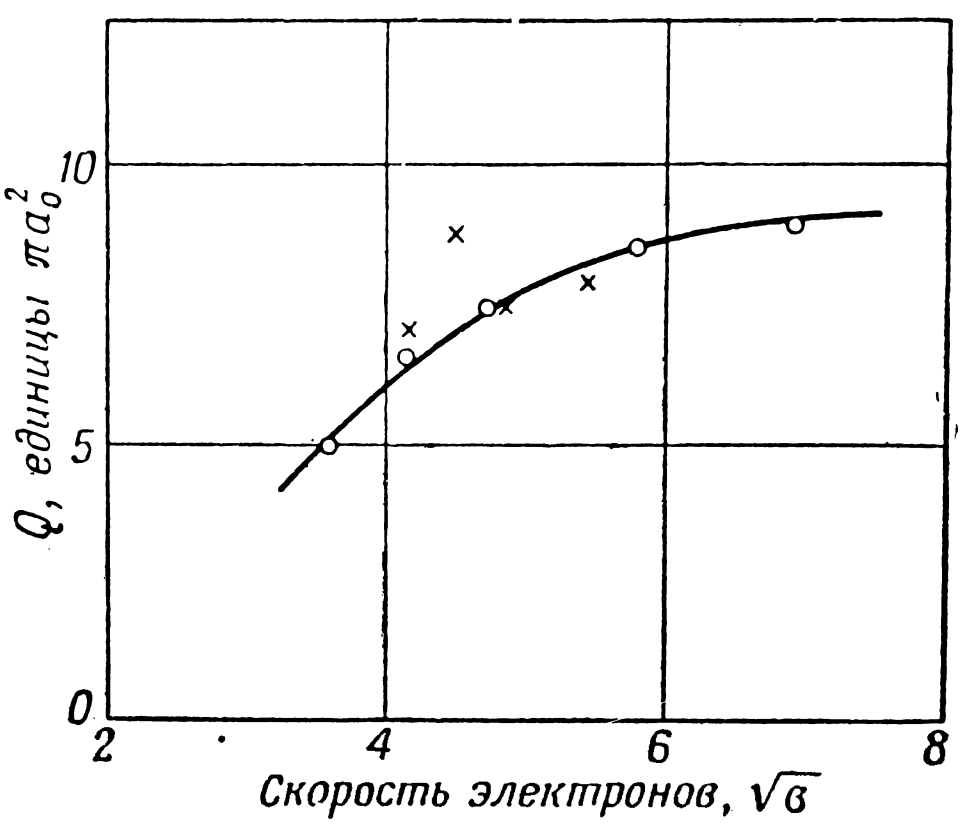
Фиг. 5. Полное эффективное сечение столкновения в Na, K и Cs.

одинаков. Как видно из этих кривых, при малых скоростях электронов эффективные сечения возрастают до величин, значительно больших, чем соответствующие значения для инертных газов. Однако наибольшие значения эффективных сечений наблюдаются у щелочных металлов. Данные для этих металлов, полученные Броде [6], приведены на фиг. 5. Здесь мы снова видим, что характер кривых для атомов, химически сходных, почти одинаков как в отношении зависимости сечения от скорости электронов, так и в отношении величин сечений для электронов определенных энергий. Примеча-

тельно также и то, что для каждого из этих элементов значение эффективного сечения, достигая острого максимума при энергии электронов порядка 2—3 *эв*, при меньших энергиях резко падает, а затем, как видно из кривых для натрия и калия, опять начинает возрастать. И в этом случае снова имеется сложная зависимость эффективного сечения от скорости электронов.



Фиг. 6. Полное эффективное сечение столкновения в Tl.



Фиг. 7. Полное эффективное сечение столкновения в атомарном водороде.

Кроме приведенных веществ исследовалось еще только одно одноатомное вещество — таллий. Результаты этих измерений, полученные Броде [20], приведены на фиг. 6.

На фиг. 7 приведены данные, полученные для атомарного водорода Критгофом и Орнштейном [10] с помощью описанного выше косвенного метода [1]).

Резюмируя, можно отметить, что наиболее поразительным свойством приведенных зависимостей для эффективных сечений атомов является широкий диапазон величин и скоростей изменения полного сечения столкновения при переходе от одной группы химически сходных веществ к другой. С другой стороны, для веществ одной и той же химической группы имеет место почти полное сходство в поведении эффективного сечения. В большинстве случаев характер зависимости полного сечения от скорости электронов не носит монотонного характера, а имеет заметные максимумы и минимумы. Теоретическая интерпретация этих и других особенностей будет приведена в гл. 3, § 2, п. 3.

§ 5. ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ГАЗАХ

Рассмотрим теперь диффузию электронного облака через газ с давлением p под действием постоянного электрического поля напряженностью F. Это рассмотрение представляет интерес не только с точки зрения его приложения к электрическому разряду и другим подобным явлениям, но и потому, что оно может дать ценные сведения об эффективных сечениях столкновения атомов и молекул с медленными электронами. Особенно полезно такое рассмотрение для определения среднего значения энергии, теряемой медленным электроном при столкновении с молекулой газа. При этом важ-

[1]) На фиг. 7, которая взята из работы Критгофа и Орнштейна, даются для сравнения результаты Линдемана (кружки), полученные путем непосредственных измерений. Однако там нет ссылки на работу Линдемана, так же как нет указаний относительно экспериментального метода, которым он пользовался.

ную роль могут играть электроны, обладающие энергией, слишком малой для изменения электронной структуры молекулы, но могущие, однако, вызвать колебания или вращение молекулы. В одноатомном газе потеря энергии может происходить только при так называемых упругих столкновениях; причем, зная атомный вес газа, эту потерю можно вычислить. Тем не менее изучение диффузии и в таких случаях имеет смысл для проверки правильности выбранных предпосылок. Начнем с рассмотрения экспериментальных и теоретических исследований, выполненных при изучении диффузии медленных электронов через инертные газы. Эти исследования представляют также исторический интерес, так как именно таким методом Таунсенд и Бэйли [11] обнаружили еще в 1921 г. (независимо от Рамзауэра [4,5]) аномальное поведение медленных электронов в аргоне. В дальнейшем будет показано, что их результаты полностью согласуются. В гл. 4 будет описано применение метода диффузии для изучения потери электронами энергии вследствие возбуждения колебательных и вращательных уровней молекул газа (см. § 7) и образования отрицательных ионов (см. § 6, п. 2).

Принцип метода, который можно применить для определения средней длины свободного пробега и средней потери энергии при столкновении, сводится к следующему. В процессе диффузии электроны под действием электрического поля приобретают определенную энергию, которая в стационарном состоянии должна уравновешиваться потерей энергии от столкновений с атомами газа. В таком равновесном состоянии электронное облако должно обладать определенной средней скоростью дрейфа u в направлении поля, а также некоторой средней кинетической энергией ε. С помощью сравнительно несложного рассмотрения можно установить связь этих величин с эффективными сечениями столкновения атомов газа с электронами.

Допустим, что средняя длина свободного пробега электронов в газе имеет постоянное значение l, а часть энергии, теряемая электроном при столкновении, также постоянна и равна малой величине λ. Тогда, если c — средняя скорость беспорядочного движения электрона, то число столкновений при прохождении электроном расстояния x в направлении поля будет cx/ul, так как длина пройденного пути составляет xc/u. Потеря энергии от этих столкновений равна $\lambda\varepsilon cx/ul$. Следовательно, для стационарного состояния

$$\frac{\lambda\varepsilon cx}{ul} = Fex,$$

т. е. эти потери равны энергии, приобретаемой от внешнего поля. Так как приближенно $\varepsilon = {}^1/_2 mc^2$, где m — масса электрона, то

$$\frac{\lambda c^3}{u} = 2\frac{Fel}{m}. \tag{1.7}$$

Второе уравнение получим из рассмотрения среднего расстояния, проходимого электроном в направлении поля за интервал времени между отдельными столкновениями δt. Если принять, что после столкновения все направления движения электрона будут равновероятны, то это расстояние будет $u\delta t$, так что

$$\frac{1}{2}\frac{Fe\delta t^2}{m} = u\delta t.$$

Отбрасывая численный множитель порядка единицы, δt можно положить равным l/c, что дает

$$2uc = \frac{Fel}{m}. \tag{1.8}$$

Так как l обратно пропорционально давлению газа p, то и c и u являются функциями F/p. Следовательно, если измерить значения c и u при некотором фиксированном значении величины F/p, то оказывается возможным определить l и λ.

В действительности величина l не является постоянной, и измерение величин c и u дает лишь средние значения величин l и λ для данного распределения скоростей электронов. Поэтому нельзя надеяться получить из опытов с электронным облаком такие же точные данные об эффективных сечениях столкновения, какие можно, например, получить в опытах типа Рамзауэра. Однако с помощью описанных методов можно проводить опыты с электронами меньших энергий, чем в более прямых опытах, и получить данные о потерях энергии электронами при столкновениях с молекулами газов, которые нельзя получить никаким другим путем.

Чтобы проанализировать явление диффузии более детально с точки зрения эффективных сечений столкновения, рассмотрим электронное облако с энергией настолько малой, что неупругие столкновения с атомами газа оказываются невозможными. При упругих столкновениях единственно возможная потеря электронами энергии определяется конечным значением отношения массы электрона m к массе молекулы газа M. С другой стороны, можно принять, что средняя энергия молекул газа много меньше средней энергии электронов. Примем также, что концентрация электронов настолько мала, что взаимодействием между самими электронами можно пренебречь. При этих условиях, зная результаты опытов Рамзауэра, а также данные по угловому распределению упруго рассеянных электронов, можно получить значения как скорости дрейфа, так и средней кинетической энергии в функции F/p. Эти результаты сравнивались с результатами, полученными по методу, описанному в § 6 и 7, причем обнаружилось почти полное совпадение. Все это дает основание с достаточной уверенностью применять такой метод при исследовании молекулярных газов, у которых средняя потеря энергии λ заранее неизвестна и которые могут находиться в связанных состояниях.

1. ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ ПЕРЕДАЧИ ИМПУЛЬСА (СЕЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ)

Доля энергии, теряемая электроном, рассеянным в направлении угла θ за одно столкновение, в пренебрежении величинами, пропорциональными $(m/M)^2$, составляет

$$2(1-\cos\theta)\frac{m}{M}. \tag{1.9}$$

Если $p(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi$ — вероятность того, что при столкновении электрон рассеивается внутри телесного угла $d\Omega$ с азимутом θ, то среднее значение энергии, теряемой при одном столкновении, будет

$$2\left(\frac{m}{M}\right)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}(1-\cos\theta)\,p(\theta)\sin\theta d\theta d\varphi. \tag{1.10}$$

Согласно § 2, п. 1 и 2, в терминах полного сечения Q_0 и дифференциального сечения $I_0 d\Omega$ для упругого столкновения имеем

$$p(\theta)=\frac{I_0(\theta)}{Q_0},$$

откуда среднее значение потери энергии за одно столкновение равно

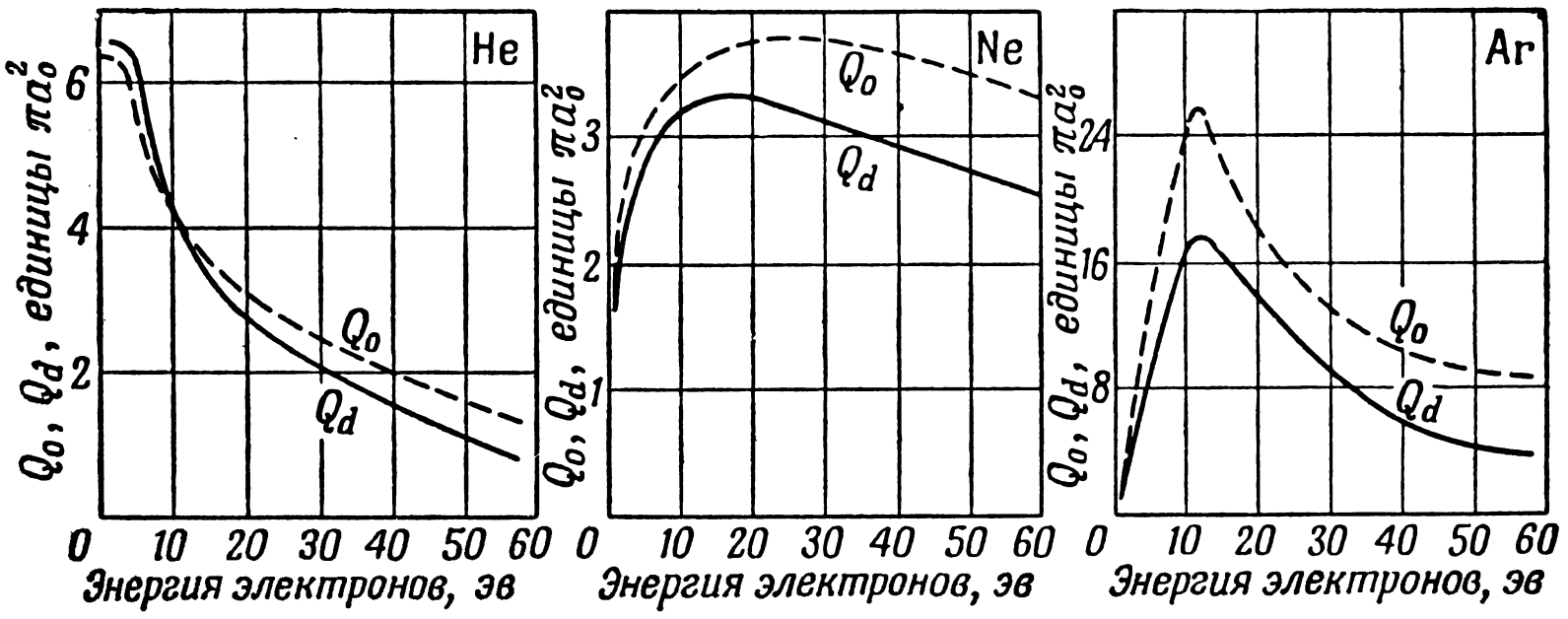
$$2\left(\frac{m}{M}\right)\frac{Q_d}{Q_0},$$

где

$$Q_d = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} I_0(\theta)(1 - \cos\theta)\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (1.11)$$

обычно называется сечением передачи импульса [1]). Таким образом, доля энергии, теряемая электроном при прохождении расстояния x в газе, содержащем N атомов в 1 $см^3$, будет равна $2(m/M)NQ_1x$. Это эквивалентно тому, как если бы мы заменили полное сечение упругого столкновения Q_0 на Q_d, а долю энергии, теряемую при одном столкновении, приняли равной $2m/M$. Поэтому для упругих столкновений в выражениях (1.7) и (1.8) следует брать $l = 1/NQ_d$ и $\lambda = 2m/M$. Однако при этом нельзя забывать, что в общем случае величина Q_d является функцией энергии электронов.

Значение Q_d будет заметно отличаться от Q_0 только тогда, когда электроны обладают явно выраженной тенденцией рассеиваться в направлении вперед или назад. Если $I_0(\theta)$ — постоянная, не зависящая от θ, то величины



Фиг. 8. Сравнение значений эффективного сечения передачи импульса и полного эффективного сечения столкновения в He, Ne и Ar.

Пунктирная кривая (экспериментальная) — полное эффективное сечение столкновения; *сплошная* кривая (теоретическая) — эффективное сечение передачи импульса.

Q_1 и Q_0 совпадают. Для достаточно медленных электронов, как это будет показано в гл. 3, § 2, п. 4, рассеяние не зависит от угла, так что в этом случае Q_1 не должно отличаться от Q_0. При бо́льших энергиях эти величины уже заметно разнятся, как это видно из фиг. 8, на которой приведено сравнение величин Q_1 и Q_0 для аргона, неона и гелия. Значения Q_d здесь были взяты из опытов по исследованию углового распределения, которые будут описаны в гл. 3, § 2, п. 4.

Если средней энергией молекул газа ε пренебречь нельзя, выражение (1.10) для средней потери энергии при столкновении следует уточнить, умножив его на $\left(1 - \frac{4}{3}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)$. Если при этом сами электроны обладают максвелловским распределением по энергиям со средней энергией $\bar{\varepsilon}$, то этот множитель изменится и станет равным $\frac{4}{3}\left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\bar{\varepsilon}}\right)$.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СКОРОСТЯМ; СКОРОСТЬ ДРЕЙФА И СКОРОСТЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрим стационарное состояние электронного облака, диффундирующего под действием однородного электрического поля F, направленного по оси x, через газ концентрацией N атомов в 1 $см^3$ с массой атома M

[1]) Иногда Q_d называется сечением диффузии ввиду важного значения этой величины при рассмотрении явления диффузии (см. гл. 7, § 3, п. 1).

и сечением передачи импульса Q_d. Пусть $f(\xi, \eta, \zeta)\,d\xi d\eta d\zeta$ — доля электронов, скорости которых лежат в интервалах $\xi, \xi+d\xi$; $\eta, \eta+d\eta$; $\zeta, \zeta+d\zeta$. Можно показать [21—24], что, пренебрегая членами с $(m/M)^2$ и высшими степенями, получим

$$f(\xi, \eta, \zeta) = f_0(v) + \left(\frac{\xi}{v}\right) f_1(v),$$

где

$$v^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \frac{2\varepsilon}{m},$$

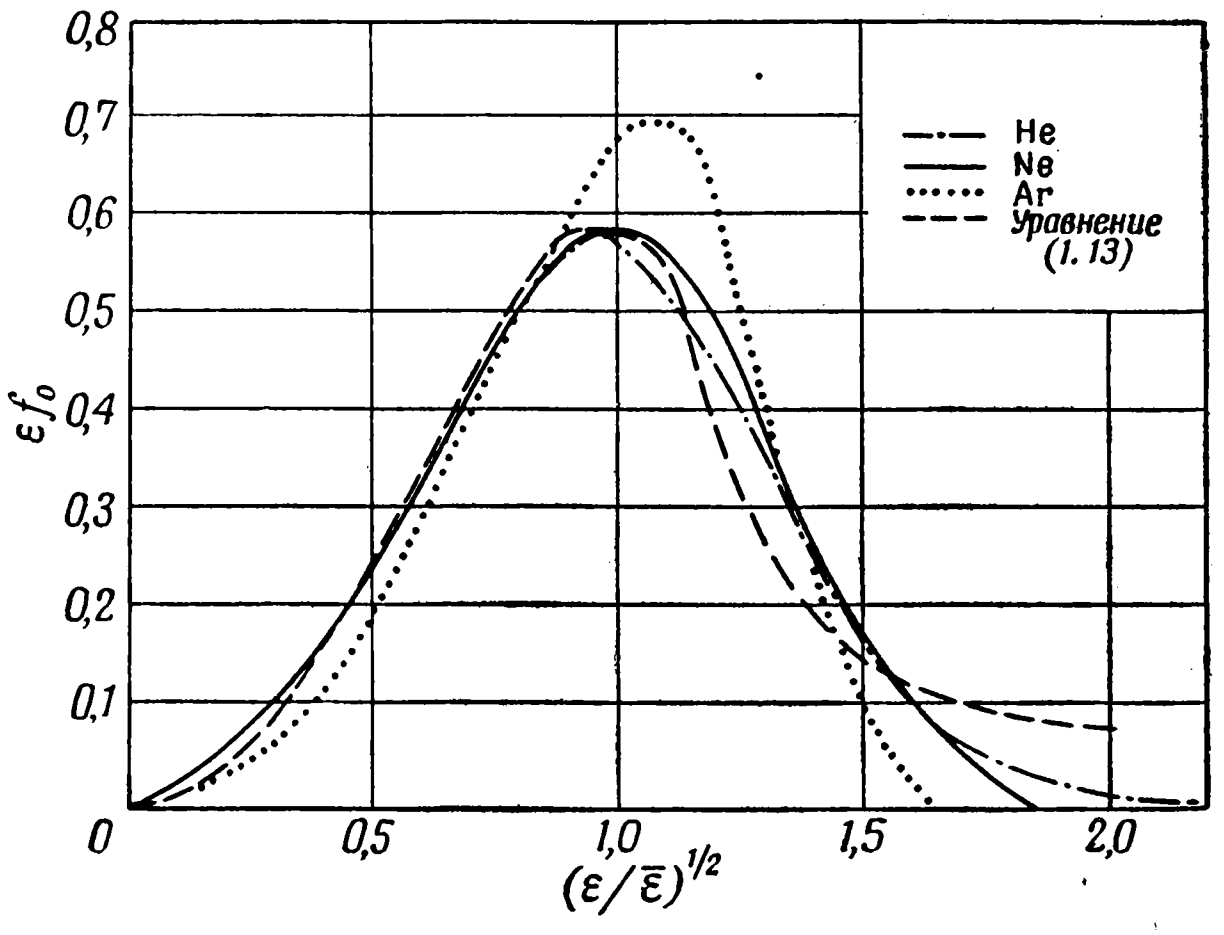
$$f_0(v) = A\, e^{-6\,(m/M)\int_0^{\varepsilon} (\varepsilon d\varepsilon/\varepsilon_l^2)}, \qquad (1.12)$$

$$f_1(v) = -\left(\frac{\varepsilon_l}{mv}\right)\frac{df_0}{dv}.$$

Коэффициент A находится из условия

$$4\pi \int_0^{\infty} f_0(v)\, v^2 dv = 1.$$

Величина ε_l, определяемая из соотношения $Fe/NQ_d = Fel$, есть энергия, приобретаемая электроном за время свободного пробега в направлении поля,



Фиг. 9. Распределение по скоростям электронов в диффундирующем электронном облаке (без учета неупругих столкновений).

Кривая для εf_0 [где ε—энергия электронов, а f_0—величина, определяемая из (1.12)] построена как функция $(\varepsilon/\bar{\varepsilon})^{1/2}$, где $\bar{\varepsilon}$ — средняя энергия. Кривые для He, Ne и Ar были получены на основе данных, приведенных на фиг. 8. Пунктирная кривая вычислена по соотношению (1.13), причем поперечное сечение диффузии принималось постоянным.

и в общем случае является функцией ε. Однако если принять, что величина Q_d практически постоянна для всего рассматриваемого диапазона энергий электронов, то

$$\pi\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) f_0(v) = \left(\frac{3m}{M}\right)^{3/4}\left(\frac{m}{2\varepsilon_0}\right)^{3/2} e^{-(3m/M)(\varepsilon/\varepsilon_0)^2},$$

$$f_1(v) = 6\left(\frac{m\varepsilon}{M\varepsilon_0}\right) f_0(v), \qquad (1.13)$$

где через ε_0 обозначена величина Fel, остающаяся постоянной.

На фиг. 9 показано влияние изменения Q_d на функцию распределения. На этой фигуре приведены четыре различные кривые распределения с одной и той же средней энергией. Одна из них получена из упрощенного выражения (1.13), в то время как три других — для гелия, неона и аргона — найдены из общего выражения (1.12), в котором были использованы значения эффективных сечений Q_d, приведенные на фиг. 8. Как видно из приведенных кривых, эффект Рамзауэра — Таунсенда приводит в случае аргона к довольно заметному уменьшению доли электронов, обладающих высокой энергией.

Вывод выражения для функции распределения по скоростям. Следуя методу Морзе, Аллиса и Ламара [24], рассмотрим элемент пространства скоростей $d\gamma = d\xi d\eta d\zeta$. Точки, изображающие в этом пространстве электроны, задаются значением компонент их скоростей. В стационарном случае число таких точек (электронов), ушедших из данного элемента пространства скоростей в 1 *сек* под действием приложенного внешнего поля, должно равняться числу точек, поступающих в результате столкновений в этот элемент.

Число уходящих в 1 *сек* электронов определяется выражением

$$\frac{d\xi}{dt}\frac{\partial f}{\partial \xi}d\gamma = \frac{eF}{m}\frac{\partial f}{\partial \xi}d\gamma. \tag{1.14}$$

Число электронов, покидающих элемент этого пространства в результате столкновений, будет

$$ad\gamma = NQ_0 v f d\gamma,$$

где N — число молекул газа в 1 $см^3$, а Q_0 — полное сечение упругих столкновений. Эту величину следует вычесть из количества электронов b, приходящих в данный элемент от действия столкновений, так что в результате

$$c = b - a.$$

Для вычисления b необходимо знать величину сечения торможения. Так как при столкновении электроны теряют часть своей первоначальной скорости, равную $2(m/M)(1-\cos\theta)$, то те из них, которые в результате столкновения попали в элемент пространства скоростей $d\gamma$, должны были до столкновения иметь скорость

$$v' = v\left[1 + (1-\cos\theta)\frac{m}{M}\right]$$

[здесь, как и прежде, пренебрегаем членами, содержащими (m/M^2)], т. е. должны были прийти из элемента

$$d\gamma' = d\gamma\left(\frac{v'}{v}\right)^3.$$

Следовательно,

$$bd\gamma = Nv'\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} I_0(v', \theta) f(v', \xi') \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, d\gamma',$$

$$= N\left(\frac{v'^4}{v^3}\right)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} I_0(v', \theta) f(v', \xi') \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, d\gamma.$$

Отсюда можно написать

$$b - a = \left(\frac{N}{v^3}\right)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} [v'^4 f(v', \xi') I_0(v', \theta) - v^4 f(v, \xi) I_0(v, \theta)] \sin\theta\, d\theta\, d\varphi.$$

Для упрощения этого выражения разложим его в ряд по степеням m/M и оставим только два первых члена этого ряда, что даст

$$b-a=\left(\frac{N}{v^3}\right)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[v^4\{f(v,\xi')-f(v,\xi)\}I_0(v,\theta)+$$

$$+\left(\frac{m}{M}\right)(1-\cos\theta)\,v\frac{\partial}{\partial v}\{v^4 f(v,\xi')I_0(v,\theta)\}]\sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \qquad (1.15)$$

Для дальнейших вычислений необходимо ввести некоторые предположения относительно функции $f(v,\xi)$. Разложим ее в ряд по степеням

$$f(v,\xi)=f_0(v)+\left(\frac{\xi}{v}\right)f_1(v), \qquad (1.16)$$

пренебрегая высшими степенями ξ/v. При этом будем считать, что влияние электрического поля на функцию распределения мало. Справедливость этого предположения будет уточнена ниже.

Тогда получим

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[f(v,\xi')-f(v,\xi)]I_0(v,\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=$$

$$=f_1(v)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[\cos\omega'-\cos\omega]I_0(v,\theta)\sin\theta d\theta d\varphi, \qquad (1.17)$$

где $\cos\omega=\xi/v$, $\cos\omega'=\xi'/v$. Геометрическое рассмотрение акта рассеяния дает

$$\cos\omega'=\cos\omega\cos\theta+\sin\omega\sin\theta\cos(\varphi-\chi),$$

так что интеграл (1.17) обращается в

$$-f_1(v)\theta_d(v)\cos\omega.$$

Если снова принять, что $f_1(v)$ мало, то выражение

$$\left(\frac{m}{M}\right)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(1-\cos\theta)\frac{\partial}{\partial v}[v^4 f(v,\xi')I_0(v,\theta)]\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

переходит в

$$\left(\frac{m}{M}\right)\frac{d}{dv}[v^4 f_0(v)Q_d].$$

Таким образом, имеем

$$b-a=-NQ_d v f_1\cos\omega+\left(\frac{mN}{Mv^2}\right)\frac{d}{dv}(v^4 Q_d f_0). \qquad (1.18)$$

Возвращаясь к величине c и используя (1.16), получаем

$$c=\left(\frac{eF}{m}\right)\left\{\frac{\partial f_0}{\partial\xi}+\frac{f_1}{v}+\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{f_1}{v}\right)\right\}.$$

Далее

$$\frac{\partial f}{\partial\xi}=\frac{\xi}{v}\frac{df}{dv},$$

откуда

$$c=\left(\frac{eF}{m}\right)\left\{\frac{\xi}{v}\frac{df_0}{dv}+\frac{f_1}{v}+\frac{\xi^2}{v}\frac{d}{dv}\left(\frac{f_1}{v}\right)\right\}.$$

Так как мы пренебрежем эффектом всех высших гармоник, кроме первой, то в этом выражении можем заменить ξ^2 его средним значением, которое при сферической симметрии будет равно $v^2/3$; Тогда получим

$$c=\left(\frac{eF}{m}\right)\left\{\cos\omega\frac{df_0}{dv}+\frac{1}{3v^2}\frac{d(v^2 f_1)}{dv}\right\}. \qquad (1.19)$$

Приравнивая в выражениях для c и $b-a$ отдельно члены, содержащие $\cos\omega$ в одинаковой степени, приходим к соотношениям

$$\left(\frac{eF}{m}\right)\frac{df_0}{dv}=-NQ_dvf_1, \tag{1.20}$$

$$\left(\frac{eF}{3m}\right)\frac{d(v^2f_1)}{dv}=\left(\frac{mN}{M}\right)\frac{d(v^4Q_df_0)}{dv}. \tag{1.21}$$

Интегрирование выражения (1.21) дает

$$\frac{1}{3}eFf_1=2\left(\frac{m}{M}\right)N\varepsilon Q_df_0+\frac{\text{const}}{v^2}, \tag{1.22}$$

где $\varepsilon={}^1/_2\,mv^2$. Это выражение представляет собой уравнение баланса энергии; левая часть его пропорциональна энергии, получаемой электронами от действия поля; правая часть его, содержащая Q_d, пропорциональна энергии, теряемой от столкновений. Постоянную интегрирования для стационарного случая следует приравнять нулю.

Обозначив далее

$$\varepsilon_l=\frac{eF}{NQ_d},$$

имеем

$$f_1=6\left(\frac{m\varepsilon}{M\varepsilon_l}\right)f_0.$$

Подставляя в (1.20), получаем

$$\frac{df_0}{dv}=-3\left(\frac{m^3v^3}{M\varepsilon_l^2}\right)f_0.$$

Интегрирование этого выражения дает

$$f_0=A\ e^{-6\,(m/M)\int_0^{\varepsilon}(\varepsilon d\varepsilon/\varepsilon_l^2)}, \tag{1.23}$$

где A — коэффициент нормировки, определяемый из условия

$$\int f_0 d\gamma=1.$$

3. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ И СКОРОСТЬ ДРЕЙФА

Средняя энергия $\bar{\varepsilon}$ дается выражением

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2}m\iiint(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)f(\xi,\ \eta,\ \zeta)\,d\xi d\eta d\zeta,$$

$$=2\pi m\int_0^{\infty}v^4f_0(v)\,dv, \tag{1.24}$$

$$=0{,}427\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2}\varepsilon_0\ \text{при}\ Q_d=\text{const}. \tag{1.25}$$

Отсюда среднеквадратичная скорость c равна

$$c=0{,}924\left(\frac{M\varepsilon_0^2}{m^3}\right)^{1/4}. \tag{1.26}$$

Аналогично для скорости дрейфа u имеем

$$u = \iiint \xi f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi d\eta d\zeta,$$

$$= \frac{4}{3}\pi \int_0^\infty v^3 f_1(v)\, dv, \tag{1.27}$$

$$= 0{,}6345 \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \left(\frac{2\varepsilon_0}{m}\right)^{1/2} \quad \text{при } Q_d = \text{const}. \tag{1.28}$$

Интересно сравнить теперь выражения для c^3/u и cu с выражениями, полученными при очень грубых предположениях. Из выражений (1.26) и (1.28), полагая Q_d постоянным, получаем

$$\frac{c^3}{u} = \frac{0{,}880\, M\varepsilon_0}{m^2}, \tag{1.29}$$

$$2cu = \frac{1{,}658\varepsilon_0}{m}. \tag{1.30}$$

Если принять λ равным $2m/M$ и $\varepsilon_0 = Fel$, то видим, что более строгое рассмотрение приводит к появлению в правых частях уравнений коэффициентов 0,880 и 1,658.

После описания методов, применяемых для измерения c и u, проведем сравнение результатов, к которым приводят формулы (1.29) и (1.30) с опытными данными для инертных газов. При этом воспользуемся значениями эффективного сечения Q_d, приведенными на фиг. 8.

§ 6. ИЗМЕРЕНИЕ СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛАКА

Измерять среднюю энергию электронов лучше всего, наблюдая поперечное расширение электронного облака при его диффузии в однородном поле; этот метод был предложен Таунсендом [25,26].

Принцип метода показан на фиг. 10. Поток электронов, дрейфующий в газе с давлением p в однородном электрическом поле напряженностью F, попадает в диффузионную камеру через щель A, расположенную в верхнем электроде *1*. Продолжая диффундировать вдоль камеры под действием того же однородного поля, этот пучок улавливается электродом *5*, который состоит из внутренней части B и внешних частей C_1 и C_2, что позволяет раздельно измерить токи, попавшие на B, C_1 и C_2. Из соотношения этих токов можно определить среднюю энергию электронного облака следующим образом.

Определим сначала коэффициент диффузии D электронного облака. В отсутствие электрического поля скорость потока $\boldsymbol{v}$ в любой точке внутри облака будет равна

$$n\boldsymbol{v} = -D \operatorname{grad} n, \tag{1.31}$$

где n — число электронов в 1 $см^3$ в этой точке. При этом предполагаем, что наличие диффузионного движения не будет заметно искажать распределение электронов по энергиям. При наличии электрического поля в это уравнение добавляется член, содержащий скорость дрейфа $\boldsymbol{u}$, так что

$$n\boldsymbol{v} = -D \operatorname{grad} n + n\boldsymbol{u}. \tag{1.32}$$

При этом должно также удовлетворяться уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} n\boldsymbol{v} = 0,$$

т. е.

$$\operatorname{div} (-D \operatorname{grad} n + n\boldsymbol{u}) = 0,$$

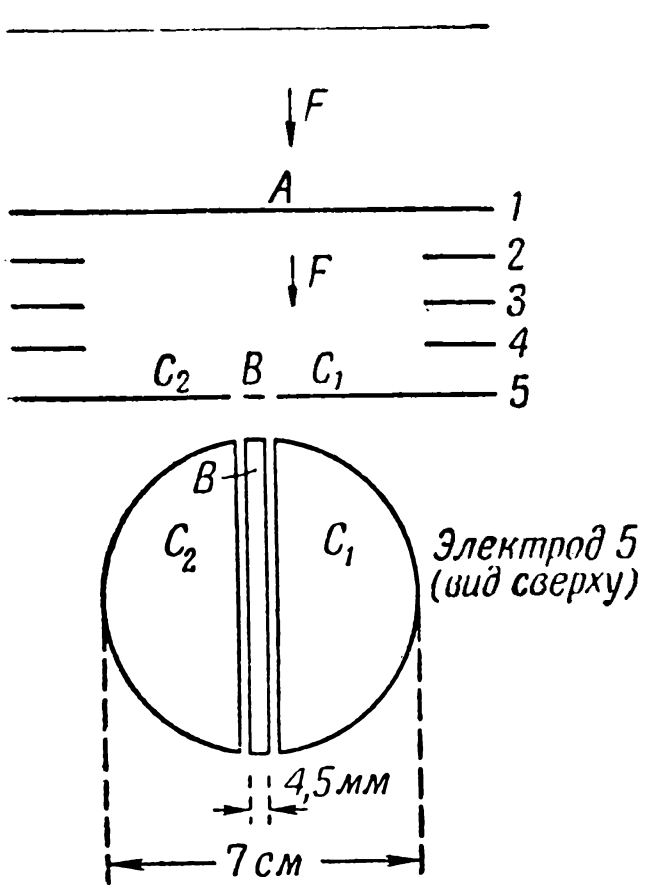
или

$$\nabla^2 n = \left(\frac{1}{D}\right) \boldsymbol{u} \cdot \operatorname{grad} n. \tag{1.33}$$

В рассматриваемом случае поле выбрано направленным по оси x и, следовательно,

$$\nabla^2 n = \frac{u}{D}\frac{\partial n}{\partial x}. \tag{1.34}$$

Решая это уравнение при соответствующих граничных условиях, можно определить в каждой точке на улавливающем электроде значение величины n. После этого путем интегрирования можно получить долю тока R, попадающую на внутреннюю часть коллектора B, как функцию u/D и геометрических параметров прибора. Остается только установить связь между величиной u/D и средней энергией.



Фиг. 10. Схема прибора Таунсенда для измерения средней скорости и средней энергии электронов в диффундирующем электронном облаке.

Уравнение (1.32) можно интерпретировать в свете уравнений динамики, если вспомнить, что электронное давление p_i пропорционально концентрации n, т. е.

$$\frac{p\boldsymbol{v}}{D} = -\operatorname{grad} p + \frac{p\boldsymbol{u}}{D}. \tag{1.35}$$

Член $-\operatorname{grad} p$ означает изменение импульса единицы объема от потока электронов через его поверхность. Член $p\boldsymbol{v}/D$ характеризует убыль импульса единицы объема за счет столкновений с атомами газа. Следовательно, если принять, что $p\boldsymbol{u}/D$ — импульс, сообщаемый единице объема электрическим полем $\boldsymbol{F}$, то это уравнение будет выражать закон сохранения импульса. Принимая во внимание, что изменение импульса под действием электрического поля равно $ne\boldsymbol{F}$, получаем

$$\frac{p\boldsymbol{u}}{D} = ne\boldsymbol{F},$$

или для нашего случая

$$\frac{u}{D} = \frac{neF}{p}.$$

Поскольку $p = {}^2/_3 n\bar{\varepsilon}$, то

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\frac{eFD}{u}. \tag{1.36}$$

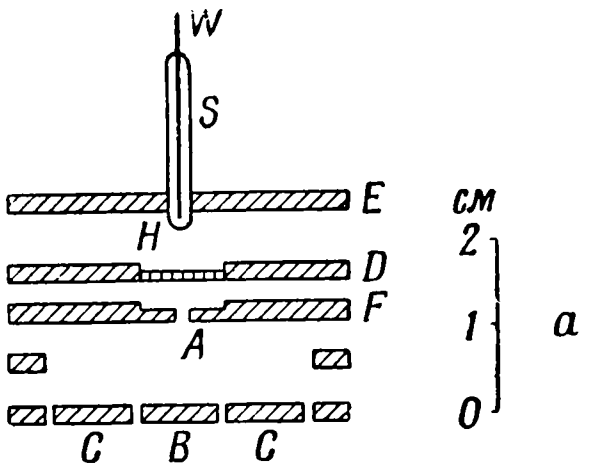
В опытах Таунсенда [25, 26] расстояние между электродами *1* и *5* составляло 4 *см*. Для поддержания однородности приложенного электрического поля были применены защитные кольца *2, 3, 4,* как это показано на фиг. 10. Щель A прямоугольной формы имела длину 1,5 *см,* а ширину 2 *мм*. Форма и размеры электродов B, C_1 и C_2 показаны на фиг. 10. На электрод *4* попадал очень малый ток порядка 10^{-12} *а*, и для точного измерения его был сконструирован специальный индукционный мост. Для получения хорошего вакуума никаких специальных мер принято не было; в частности, камера была изготовлена из такого материала, что невозможно было обезгаживать ее путем нагрева. Однако это, по-видимому, не приводило к серьезным ошибкам, что подтверждается следующими доводами:

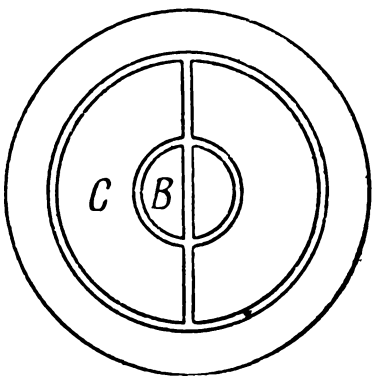
а) Та же самая аппаратура применялась для измерения скоростей дрейфа (см. § 7, п. 1). Измеренные этим методом значения скоростей хорошо согла-

суются с данными, полученными другим методом (см. § 7, п. 2), в котором применялась высоковакуумная техника.

б) Данные по средним энергиям, полученные по методу изучения диффузии в инертных газах (как это можно видеть из § 8 и фиг. 12), достаточно хорошо согласуются с данными, вычисленными по формуле (1.24), с данными Рамзауэра по измерениям полного эффективного сечения и с данными по дифференциальным сечениям (см. гл. 2, § 7, п. 3; гл. 3, § 2, п. 4).

в) Хаксли и Заазоу [27] разработали аппаратуру, работающую на принципе Таунсенда, но в которой поддерживался очень высокий вакуум. Эксперименты, выполненные с помощью такой аппаратуры, дают данные по скорости дрейфа в воздухе, отличающиеся от данных, полученных на аппаратуре Таунсенда, не более чем в 2 раза.





б

Фиг. 11. Схема прибора Хаксли и Заазоу.

Прибор Хаксли и Заазоу (фиг. 11), изготовленный из нихрома, имел окно A в виде круглого отверстия диаметром 1 *мм*. Внутренний улавливающий электрод B (как показано на фиг. 11, *б*) состоял из двух полукруглых пластин радиусом 5 *мм*, которые при измерениях средней энергии электронов соединялись вместе. Внешний электрод C представлял собой кольцо с наружным радиусом 1,5 *см*. Этот электрод также был разрезан на две половины, которые при измерении средней энергии соединялись вместе. Электроны генерировались в коронном разряде из тонкой вольфрамовой нити W, заключенной в пирексовую трубку S. Через отверстие H в боковой стенке трубки S диаметром около 1 *мм* электроны попадали в пространство между пластинами E и D. Аксиальное электрическое поле напряженностью около 50 *в/см* заставляло их далее проходить через малые отверстия сетки, расположенной в центре электрода D, и затем под действием поля такой же напряженности, приложенного между электродами D и F, дрейфовать через окно A. Система электродов жестко монтировалась на трех держателях, изготовленных из нихромовых стержней, вставленных в трубки из пирексового стекла. Все это помещалось в пирексовую трубку, которую можно было откачать до малых давлений и хорошо обезгазить. Проведенные с помощью такого аппарата измерения с воздухом являются наиболее точными по сравнению со всеми экспериментами подобного рода. Результаты этих измерений будут рассмотрены в гл. 4, § 7, так как они также применимы для определения средней доли энергии, теряемой при столкновениях в молекулярных газах.

§ 7. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ДРЕЙФА

В этом параграфе будут рассмотрены два метода, нашедшие широкое применение для измерения величины u — метод магнитного отклонения Таунсенда и метод электрических затворов Бредбери и Нилсена.

1. МЕТОД МАГНИТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ

Если приложить однородное магнитное поле H перпендикулярно электрическому полю F, то в стационарном состоянии пучок электронов отклонится на угол $\theta = \operatorname{arctg}(1{,}06\,Hu/F)$. Отсюда, измеряя этот угол при заданных значениях H и F, можно определить u.

Исчерпывающая теория этого метода была дана Аллисом и Алленом [28]. Эта теория добавила в формулу, ранее выведенную Таунсендом [29], коэффициент 1,06.

Этот вывод во многом подобен выводу, применявшемуся при определении функции распределения по энергиям. Употребляя те же обозначения, что и в § 5, п. 2 и вводя магнитное поле, направленное по оси z, получаем

$$c = \frac{d\xi}{dt}\frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{d\eta}{dt}\frac{\partial f}{\partial \eta}, \tag{1.37}$$

причем

$$\frac{d\xi}{dt} = e\frac{F}{m} + \left(\frac{eH}{m}\right)\eta,$$
$$\frac{d\eta}{dt} = -\left(\frac{eH}{m}\right)\xi.$$

В соответствии с (1.16) напишем

$$f(v, \xi, \eta) = f_0(v) + \left(\frac{\xi}{v}\right) f_1(v) + \left(\frac{\eta}{v}\right) f_2(v). \tag{1.38}$$

Выполняя те же операции, приходим к соотношениям

$$c = \frac{eF}{m}\left\{\frac{\xi}{v}\frac{df_0}{dv} + \frac{1}{3v^2}\frac{d(v^2 f_1)}{dv}\right\} + \frac{eH}{m}\left\{\frac{\eta}{v} f_1 - \frac{\xi}{v} f_2\right\}, \tag{1.39}$$

$$b - a = -NQ_d(f_1\xi + f_2\eta) + \left(\frac{mN}{Mv^2}\right)\frac{d}{dv}(v^4 Q_d f_0). \tag{1.40}$$

Приравнивая соответственно нулю отдельно члены в $c - b + a$, не зависящие от ξ и η и пропорциональные ξ и η, получаем

$$\left(\frac{eF}{mv^2}\right)\frac{d}{dv}(v^2 f_1) = \left(\frac{3m}{Mv^2}\right)\frac{d}{dv}\left(\frac{v^4 f_0}{l}\right), \tag{1.41}$$

$$\left(\frac{eF}{mv}\right)\frac{df_0}{dv} - \left(\frac{eH}{mv}\right) f_2 = -\frac{f_1}{l}, \tag{1.42}$$

$$\left(\frac{eH}{mv}\right) f_1 = -\frac{f_2}{l}, \tag{1.43}$$

где l, как и раньше, равно $1/NQ_d$.

Эти уравнения легко интегрируются, в результате чего получается

$$\ln f_0 = -\left(\frac{3m}{M}\right)\left(2\int \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\varepsilon_l^2} + \frac{\varepsilon H^2}{mF^2}\right) + \ln A, \tag{1.44}$$

$$f_1 = \left(\frac{6m\varepsilon}{M\varepsilon_l}\right) f_0, \tag{1.45}$$

$$f_2 = -\left(\frac{3mvH}{MF}\right) f_0. \tag{1.46}$$

Постоянная A, как и ранее, выбирается из условия, чтобы $\int\int\int f d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1$.

Компоненты скорости дрейфа u_x и u_y будут равны

$$u_x = \frac{4}{3}\pi\int_0^\infty v^3 f_1(v)\, dv; \quad u_y = \frac{4}{3}\pi\int_0^\infty v^3 f_2(v)\, dv.$$

Эти интегралы можно разложить в ряд по степеням $(2elH^2/F)(3/Mm)^{1/2}$, что даст

$$\frac{u_y}{u_x} = \frac{3Hu}{2^{3/2}F} = \frac{1{,}06\,Hu}{F}, \tag{1.47}$$

если принять, что u — скорость дрейфа в отсутствие магнитного поля, а члены высшего порядка относительно H опущены.

Это выражение применялось Таунсендом и Бэйли и их сотрудниками при измерении скоростей дрейфа для многих газов [1]). Они применяли такие же приборы, как и для измерения средних энергий. В дополнение к однородному электрическому полю прикладывалось однородное магнитное поле напряженностью H в направлении, перпендикулярном электрическому полю, и параллельно основанию электрода B (см. фиг. 10). Напряженность магнитного поля подбиралась так, чтобы ток, попадающий на электрод C_1, был равен току на B и C_2. В этом случае центр пучка попадал в узкий зазор между C_1 и B. Если d — расстояние между плоскостью щели A и плоскостью B, а $2b$ — ширина электрода B, то

$$u = \frac{0{,}94\,Fb}{Hd}. \tag{1.48}$$

Хаксли и Заазоу [27] несколько модифицировали этот метод. В их приборе две полукруглые половины улавливающего электрода (см. фиг. 11, *б*) были разомкнуты. При данном магнитном поле H, приложенном параллельно общему диаметру, токи, попадающие на обе половины, будут различными. Отношение токов R_1 есть функция $\mathrm{tg}(\theta)$ и величины $Fd/\bar{\varepsilon}$, которую можно вычислить. Если измерить $\bar{\varepsilon}$ с помощью метода, описанного в § 6, то, зная R_1, оказывается возможным определить $\mathrm{tg}(\theta)$.

2. МЕТОД ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАТВОРА БРЕДБЕРИ — НИЛСЕНА [31—33]

Это один из наиболее современных методов измерения скоростей дрейфа. Он основан на принципе запирания пучка и сводится к следующему.

Пусть S_1 и S_2 — два затвора, расположенные в различных сечениях диффундирующего электронного облака. Эти затворы периодически открываются на короткий промежуток времени, в течение которого через них могут проходить электроны. Моменты срабатывания затворов так синхронизированы по фазе, что оба затвора открываются одновременно. Электроны смогут пройти через оба затвора лишь при условии, что расстояние между ними они будут проходить в целое число периодов. Наблюдая изменения величины тока через щель S_2 в зависимости от частоты срабатывания затворов, можно определить скорость дрейфа.

Чтобы применить этот метод для измерения скоростей дрейфа электронов, Бредбери и Нилсен использовали в качестве затворов электронный фильтр, который предложили Лёб, Ласк и Кравас [34, 35] (см. гл. 7, § 6, п. 2 о переменном затворе для измерения подвижностей положительных ионов). Фильтр представляет собой медную сетку, между проволочками которой может подаваться высокочастотная разность потенциалов для улавливания той или иной проволочкой электронов, проходящих через сетку. Если уменьшать амплитуду колебаний этой разности потенциалов, то не все электроны, достигнувшие сетки, будут ею улавливаться; пройдут через нее те электроны, которые достигли сетки в момент, когда переменное поле близко к нулю. В качестве затворов S_1 и S_2 использовались два таких устройства с синхронизированными переменными полями. Электроны, проходившие расстояние между этими фильтрами за целое число полупериодов, не улавливались вторым фильтром. В эксперименте частота была фиксированной, а отношение F/p варьировалось и определялась величина, соответствующая данной скорости дрейфа, причем эти измерения повторялись для различных значений частоты.

Сетки, применявшиеся Бредбери и Нилсеном, были изотовлены из медных проволочек диаметром 0,08 *мм*, укрепленных на слюдяной рамке на расстоянии

---

[1]) См. § 8 данной главы, а также гл. 4, § 6, п. 7. Подробная сводка таблиц измеренных скоростей дрейфа дана в гл. IV книги Хилл и Рида [30].

1 *мм* друг от друга. Расстояние между сетками составляло 5,93 *см*. Величина разности потенциалов, подводимая от высокочастотного генератора, могла изменяться от 0 до 200 *в* при частоте колебаний от 10^4 до 10^7 *гц*. Однородность поля в области диффундирования электронов достигалась с помощью шести экранных колец. Вся система в целом помещалась в пирексовую трубку с наклонной кварцевой перегородкой. Это давало возможность избежать появления фотоэлектронов от действия ультрафиолетовых лучей. Перед напуском исследуемого газа прибор мог быть герметизирован и откачан до очень малых давлений (10^{-7} *мм рт. ст.*). Можно было не сомневаться, что влияние посторонних примесей в этом случае было незначительно. Тот факт, что полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными по методу Таунсенда, дает основание утверждать, что и в последнем влияние примесей было несущественным.

Для изучения подвижностей электронов и ионов применялись также другие методы. Эти методы представляют теперь только исторический интерес и здесь рассматриваться не будут [1]).

§ 8. СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ И СКОРОСТИ ДРЕЙФА В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ; СРАВНЕНИЕ ИХ С ДАННЫМИ ДЛЯ ОДИНОЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ И С ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИЕЙ

Аллен проделал подробное сравнение измеренных значений средней энергии и скоростей дрейфа в гелии, неоне и аргоне с данными, полученными из формул (1.24) и (1.27), при использовании для функций распределения по скоростям выражений (1.12) и эффективных сечений передачи импульса, приведенных на фиг. 8.

Полученные им результаты приведены на фиг. 12. Энергия во всех случаях измерялась методом Таунсенда, тогда как для скорости дрейфа были использованы результаты измерений как методом магнитного отклонения, так и методом электрического затвора. Как это видно, оба метода дают практически одинаковые результаты.

Для малых значений отношения F/p полученные экспериментальные значения для всех трех газов достаточно близко совпадают с вычисленными. При больших значениях величины F/p следует ввести поправку на неупругие столкновения, ведущие к возбуждению атомов. Приближенный метод введения таких поправок был разработан Алленом, и кривые для больших значений F/p вычислены с этими поправками.

Подобные же вычисления для средней энергии электронов были выполнены Драйвестейном [37] для неона и Смитом [38] для гелия, причем поправки на неупругие столкновения учитывались по методу, рассмотренному в гл. 3, § 4, п. 3. Эти результаты также приведены на фиг. 12. Для малых значений F/p они совпадают с результатами Аллена, однако для более высоких значений F/p величины средней энергии получаются несколько бо́льшие.

Необходимо помнить, что приведенные в § 5, п. 2 законы распределения неприменимы для высоких концентраций электронов, когда существенным становится взаимодействие между электронами. В таких случаях, которые часто имеют место в плазме газового разряда, характер распределения электронов ближе к максвелловскому [37, 39, 40]. Приняв это, Мирдел [41] подсчитал величину $\bar{\varepsilon}$ для He, Ne и Ar с учетом как упругих, так и неупругих столкновений (см. также [42]). Его результаты сильно отличаются от результатов для распределения по формуле (1.12), особенно для больших значений F/p.

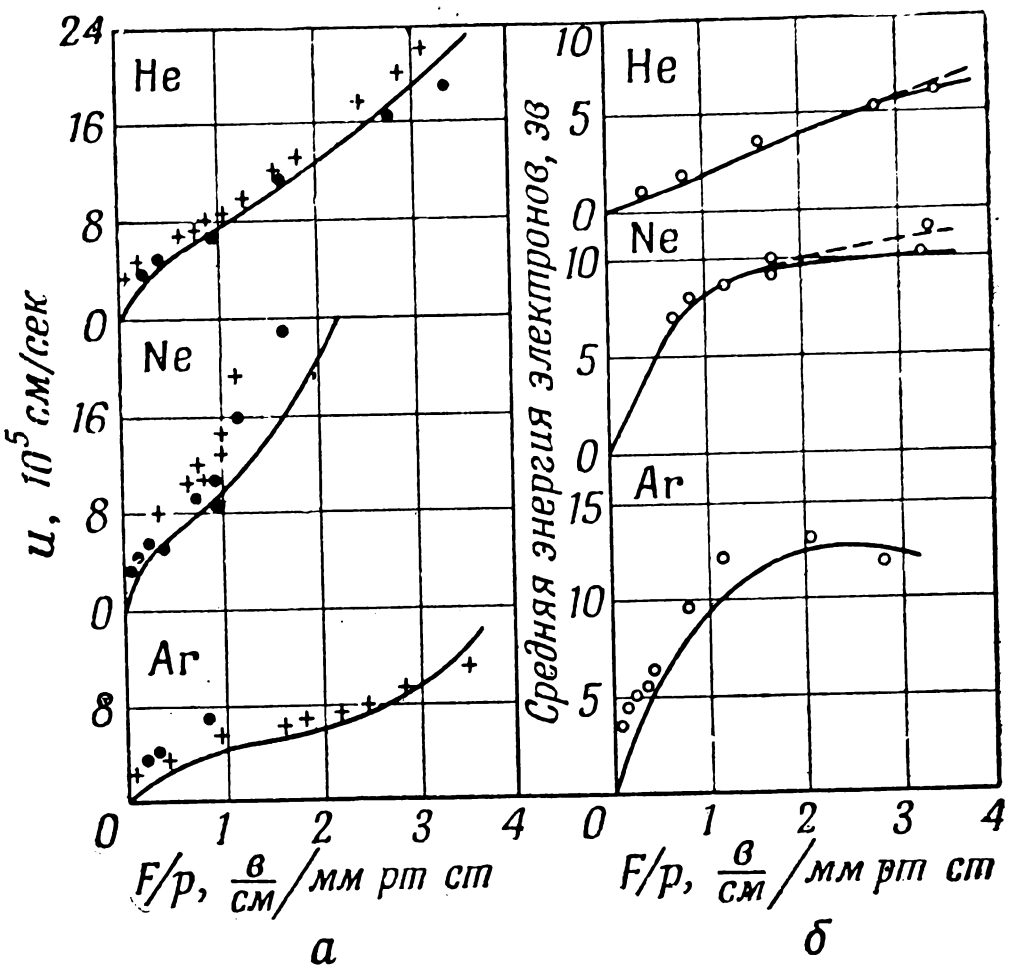
---

[1]) См., например, книгу Лёба [36].

Результаты Мирдела хорошо согласуются с измерениями, выполненными для положительного столба разряда в Ne[43] и Ar[43].

Так как при этом не было обнаружено значительных расхождений, то это означает, что методы диффузии могут успешно применяться для получения сведений о величине энергии электронов, а также об энергии, теряемой медленными электронами на возбуждение при столкновениях с молекулами газа вращательных и колебательных уровней.

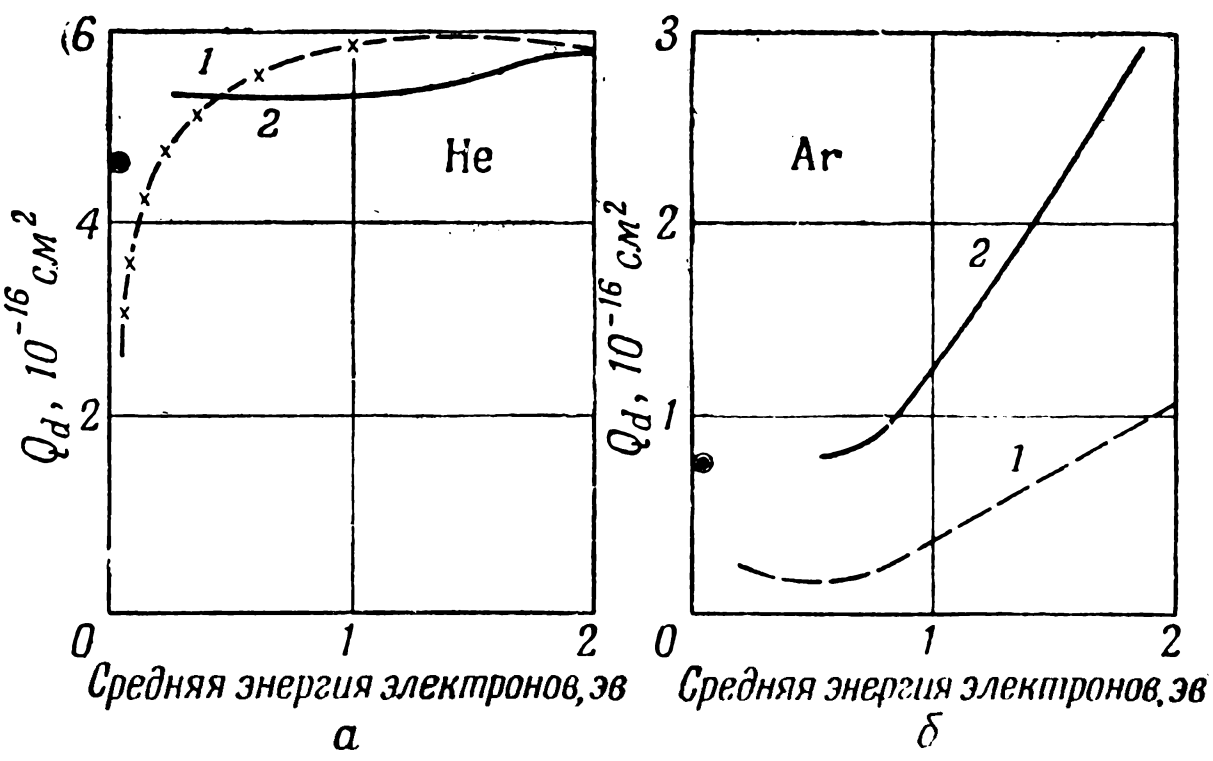
С помощью описанных методов возможно также получить данные о характере изменения полного сечения столкновения при скоростях, которые уже не допускают проведения непосредственных измерений, подобных методу Рамзауэра. При таких малых энергиях сечение, полученное из изучения диффузии, и полное сечение упругих столкновений равны между собой. Если предположить, что эти сечения мало меняются с изменением скорости электронов, то можно использовать формулы (1.29) и (1.30) для получения данных как о скорости дрейфа, так и о средней энергии. Таким способом были получены значения среднего сечения столкновения для электронов со средней энергией 1/15 *эв* в гелии [44,45] и 1/30 *эв* в аргоне [44, 45, 30]. Эти результаты приведены на фиг. 13, где показана зависимость изменения среднего



Ф и г. 12. Сравнение экспериментальных и теоретических значений скорости дрейфа и средней энергии электронного облака, диффундирующего в He, Ne и Ar.

а — скорость дрейфа в функции величины F/p: *точки* — данные измерений по методу Таунсенда (метод магнитного отклонения); *крестики* — данные измерений Нилсена (метод электрического затвора); *сплошная* кривая — теоретическая кривая Аллена.

б — средняя энергия в функции величины F/p: *кружки* — данные измерений по методу Таунсенда; *сплошная* кривая — теоретическая кривая Аллена (без учета неупругих столкновений); *пунктирные* кривые — теоретические кривые Драйвестейна (для Ne) и Смита (для He), где учитывались неупругие столкновения.



Ф и г. 13. Сравнение значений эффективного сечения Q_d для малых энергий, полученных путем непосредственных измерений и измерения по методу электронного облака.

а — данные для He; измерения производились по методу электронного облака: *1* — по Таунсенду и Бэйли, ● — по Валину; *2* — по методу Рамзауэра (см. фиг. 3).

б — данные для Ar; измерения производились по методу электронного облака: *1* — по Хили и Риду, ● — по Валину; *2* — по методу Рамзауэра (см. фиг. 2).

эффективного сечения от средней энергии электронов. На этой же диаграмме приведены соответствующие значения полного сечения столкновения в зависимости от энергии электронов, измеренные по методу Рамзауэра (см. фиг. 2 и 3). Из фиг. 13 видно, что для каждого газа обе кривые будут подобны в общем интервале энергий, если предположить, что одна из них относится к среднему значению сечения в некотором интервале энергий, а другая — соответствует определенному значению энергии. Следовательно, метод диффузии может быть использован как хороший способ для получения сведений, относящихся к полному сечению столкновения в области очень малых энергий. Дальнейшие данные, полученные с помощью этого метода для молекулярных газов, приводятся в гл. 4, § 3, п. 1[1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott, Proc. Roy. Soc., **127A**, 658 (1930).
2. Lenard, Ann. d. Phys., **12**, 714 (1903).
3. Åkesson, Lunds Årssk., N. F., **12**, 29 (1916).
4. Ramsauer, Ann. d. Phys., **64**, 513 (1921).
5. Ramsauer, Ann. d. Phys., **66**, 546 (1921).
6. Brode, Phys. Rev., **34**, 673 (1929).
7. Rusch, Ann. d. Phys., **80**, 707 (1926).
8. Mayer, Ann. d. Phys., **64**, 451 (1921).
9. Kollath, Phys. Zs., **31**, 985 (1930).
10. Kruithof, Ornstein, Physica, **2**, 611 (1935).
11. Townsend, Bailey, Phil. Mag., **43**, 593 (1922).
12. Ramsauer, Ann. d. Phys., **72**, 345 (1923).
13. Brode, Phys. Rev., **25**, 636 (1925).
14. Brüche, Ann. d. Phys., **84**, 279 (1927).
15. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **3**, 536 (1929).
16. Normand, Phys. Rev., **35**, 1217 (1930).
17. Rusch, Phys. Zs., **26**, 748 (1925).
18. Brode, Proc. Roy. Soc., **125A**, 134 (1929),
19. Brode, Phys. Rev., **35**, 504 (1930).
20. Brode, Phys. Rev., **37**, 570 (1931).
21. Druyvesteyn, Physica, **10**, 61 (1930).
22. Druyvesteyn, Physica, **1**, 1003 (1934).
23. Давыдов, Phys. Zs. Sowjetunion, **8**, 59 (1935).
24. Morse, Allis, Lamar, Phys. Rev., **48**, 412 (1935).
25. Townsend, Motion of Electrons in Gases, Oxford, 1925.
26. Townsend, Journ. Frankl. Inst., **200**, 563 (1925).
27. Huxley, Zaazou, Proc. Roy. Soc., **196A**, 402 (1949).
28. Allis, Allen, Phys. Rev., **52**, 703 (1937).
29. Townsend, Electricity in Gases, Oxford, 1914, p. 100.
30. Healey, Reed, The Behaviour of Slow Electrons in Gases, Amalg. Wireless (Aust) Ltd, 1941.
31. Bradbury, Nielsen, Phys. Rev., **49**, 388 (1936).
32. Bradbury, Nielsen, Phys. Rev., **50**, 950 (1936).
33. Bradbury, Nielsen, Phys. Rev., **51**, 69 (1937).
34. Loeb, Lusk, Cravath, Phys. Rev., **33**, 605 (1929).
35. Loeb, Lusk, Cravath, Phys. Rev., **48**, 684 (1935).

---

[1]) Представление о современном состоянии вопросов, рассматриваемых в этой главе, и о применяющихся в настоящее время экспериментальных методах дается в обзоре Мортона [46]. В этом обзоре приводятся результаты измерений, их критическая оценка и анализ условий, при которых проводились соответствующие эксперименты.— *Прим. ред.*

36. Loeb, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases. New York, 1939 (см. перевод: Леб, Основные процессы электрических разрядов в газах, М.— Л., 1950).
37. Druyvesteyn, Penning, Rev. Mod. Phys., **12**, 87 (1940).
38. Smit, Physica, **3**, 543 (1936).
39. Давыдов, Phys. Zs. Sowjetunion, **12**, 269 (1937).
40. Haseltine, Journ. Math. Phys., **18**, 174 (1939).
41. Mierdel, Wiss. Ver. Siem. Konz, **17**, 71 (1938).
42. Cahn, Phys. Rev., **75**, 293 (1949).
43. Seeliger, Hirchert, Ann. d. Phys., **11**, 817 (1931).
44. Townsend, Bailey, Phil. Mag., **46**, 657 (1923).
45. Wahlin, Phys. Rev., **37**, 260 (1931).
46*. Morton, Rev. Mod. Phys., **28**, 3 (1956).

Звездочкой * здесь и в дальнейшем отмечена литература, добавленная редактором перевода.

Глава 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С АТОМАМИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В гл. 1 были описаны методы, применявшиеся для измерения полных сечений столкновения электронов с атомами. Для энергий электронов, меньших чем $E_1 - E_0$ (разность энергий низшего возбужденного и основного состояний атома), полное эффективное сечение равно сечению упругого столкновения; влияние неупругих столкновений при этом пренебрежимо мало (см. гл. 6, § 2). Однако при бо́льших энергиях могут иметь место возбуждение и ионизация атомов, и полное сечение столкновения складывается из эффективных сечений всех этих процессов и сечения упругого столкновения, т. е.

$$Q = Q_0 + \sum_s Q_s + \int_0^{\varepsilon_{max}} Q_\varepsilon d\varepsilon ; \qquad (2.1)$$

здесь Q_s—эффективное сечение перехода атома в s-ое возбужденное состояние; $Q_\varepsilon d\varepsilon$ — эффективное сечение ионизации с испусканием электрона, энергия которого находится в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$.

Теперь перейдем к рассмотрению соответствующих экспериментов, с помощью которых изучают сечения отдельных процессов, из которых складывается полное эффективное сечение. Кроме того, следует отметить, что анализ сечения Q_s отдельных процессов можно продолжить, представляя это сечение в виде

$$Q_s = 2\pi \int_0^\pi I_s(\theta) \sin\theta d\theta, \qquad (2.2)$$

где $I_s(\theta)\, d\omega$ — дифференциальное сечение рассеяния (см. гл. 1, § 2, п. 2), характеризующее угловое распределение электронов, которые рассеялись в результате столкновения с атомом, перешедшим в s-ое возбужденное состояние.

По ряду причин, которые будут освещены позднее, оказывается невозможным провести полный анализ $I_s(\theta)$ для данного атома при всех возможных значениях s, θ и энергии электрона. Измерения, которые были сделаны в этом направлении, можно суммировать следующим образом:

а) Измерения зависимости абсолютной величины

$$Q_i = \int_0^{\varepsilon_{max}} Q_\varepsilon d\varepsilon \qquad (2.3)$$

эффективного сечения ионизации от энергии электронов.

б) Разложение эффективного сечения ионизации Q_i на сечения процессов однократной, двукратной и т. д. ионизации.

в) Определение зависимости абсолютной величины эффективного сечения ионизации внутренних оболочек атомов некоторых металлов от энергии электронов с помощью измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения тонкой мишени, подвергающейся действию электронной бомбардировки.

г) Определение эффективного сечения возбуждения Q_s в зависимости от энергии электронов с помощью оптических методов. Из этих измерений можно также получить абсолютное значение величины Q_s; однако точность, которую можно здесь достигнуть, значительно меньше точности, получающейся при измерении Q_i (см. выше „а“).

д) Определение функции углового распределения электронов $I_s(\theta)$ для упругих ($s=0$) и наиболее вероятных неупругих столкновений (к которым относятся столкновения, вызывающие переход атома в первое и частично во второе возбужденные состояния, которые оптически связаны с основным состоянием или с ионизацией).

Измерить абсолютное значение $I_s(\theta)$ при данных значениях s, θ и энергии электронов невозможно. Исключение составляют некоторые специальные случаи; однако и тогда подобные измерения могут быть сделаны только очень неточно. При заданном s можно получить относительные значения $I_s(\theta)$ для различных углов θ и различной энергии электронов. В некоторых работах авторы ограничиваются определением зависимости $I_s(\theta)$ от энергии электронов для различных значений s при фиксированном значении угла θ.

е) Применение электрических методов для определения абсолютных значений эффективных сечений при интенсивном возбуждении атомов. Хотя данные, полученные в результате таких экспериментов, не являются полными, тем не менее совокупность их позволяет получить достаточно ясную картину поведения различных эффективных сечений. В следующей главе будет рассмотрена теоретическая интерпретация полученных данных, а также вопрос о том, в какой степени эта теория может заполнить пробелы, существующие еще в наших представлениях об эффективных сечениях.

§ 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ИОНИЗАЦИИ

Вероятность того, что электрон с энергией E при прохождении в газе малого расстояния δl вызовет в результате столкновения ионизацию атома, равна $NQ_i\delta l$, где N — число атомов газа в 1 $см^3$, а Q_i — полное эффективное сечение ионизации

$$Q_i = \int_0^{\varepsilon_{max}} Q_\varepsilon d\varepsilon.$$

Такие ионизующие столкновения обусловливают появление положительного ионного тока. Если предположить, что при каждом столкновении из атома вылетает только один электрон, то отношение силы этого тока к силе тока в падающем пучке электронов должно быть равно $NQ_i\delta l$. Так как это отношение можно непосредственно измерить, то, следовательно, можно легко определить Q_i. При этом, конечно, необходимо помнить, что отношение измеренного положительного ионного тока к падающему электронному току будет равно $NQ_i\delta l$ только тогда, когда это отношение мало.

Если электрон обладает достаточной энергией, то существует определенная вероятность того, что он в результате столкновения выбьет из атома более одного электрона. Отсюда если через $Q_i^{(1)}$, $Q_i^{(2)}$, ... обозначить эффективные сечения соответственно однократной, двукратной и т. д. ионизации, то наблюдаемый положительный ионный ток будет определяться выражением

$$N\delta l\,(Q_i^{(1)} + 2Q_i^{(2)} + \ldots),$$

так как двукратно заряженные ионы дадут удвоенную добавку к измеренному току и т. д. Для измерения отдельных эффективных сечений в этом случае необходимо, кроме того, определить отношение величин $Q_i^{(2)}/Q_i^{(1)}$, $Q_i^{(3)}/Q_i^{(1)}$

и т. д. Это можно слелать, проанализировав положительный ионный ток, попадающий на коллектор G, по величине отношения заряда создающих его ионов к их массе. Назовем сумму $Q_i^{(1)} + 2Q_i^{(2)} + \ldots$ кажущимся сечением ионизации Q_i^{app}. Эта величина совпадает с действительным эффективным сечением только в том случае, когда электроны обладают энергией, меньшей чем энергия, необходимая для двукратной ионизации (эта энергия обычно в несколько раз больше энергии, необходимой для однократной ионизации). Однако ввиду того, что однократная ионизация обычно гораздо более вероятна, чем многократная, разница между кажущимся и действительным эффективными сечениями редко бывает большой.

Многие авторы вместо эффективного сечения ионизации пользуются для описания своих результатов другими величинами. Иногда пользуются такой величиной, как „вероятность ионизации“ P_i, которая определяется через относительное число столкновений, ведущих к ионизации, т. е. $P_i = Q_i/Q$. Так как для вычисления P_i нужно знать полное эффективное сечение столкновений или соответственно среднюю длину свободного пробега электронов в исследуемом газе, то эта величина связана с действительными результатами наблюдений не так непосредственно, как Q_i.

Другой величиной, которую используют многие авторы, является число положительных ионов α_i, создаваемых отдельным электроном на 1 *см* его пути в газе при давлении газа 1 *мм рт. ст.* Эта величина равна nQ_i^{app}, где n — число молекул газа в 1 $см^3$ при давлении 1 *мм рт. ст.* Так же, как и в гл. 1, § 4, имеем

$$Q_i^{app} = 2{,}81 \cdot 10^{-17} \alpha_i \; см^2.$$

1. ИЗМЕРЕНИЕ КАЖУЩЕГОСЯ ПОЛНОГО СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ

На фиг. 14, *а* приведена схема обычной экспериментальной установки для непосредственного измерения положительного ионного тока, возникающего в газе в результате прохождения пучка электронов. Это устройство применяли Комптон и Ван-Вурис [1] для измерений Q_i в H_2, He, N_2, Ar, Ne, Hg и HCl.

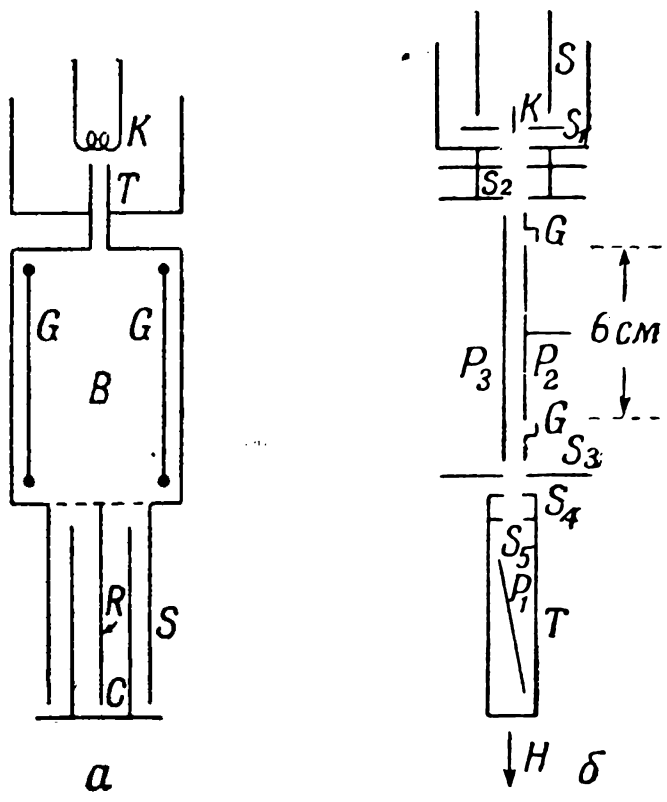
Электроны ускорялись с катода K и проходили через тонкую трубку T в цилиндрическую ионизационную камеру B, где они ионизовали исследуемый газ. Пучок электронов окружался сеткой G, состоящей из 5 проволок диаметром 0,5 *мм*, укрепленных на кольце из проволоки такого же диаметра. Эта сетка поддерживалась при отрицательном по отношению к пучку электронов потенциале, чтобы притягивать ионы, создающиеся в камере.

Применение в качестве коллектора сетки вместо сплошного электрода давало ряд преимуществ. Использование сетки уменьшает влияние как фототока, так и тока, возникающего в результате попадания на коллектор метастабильных атомов (см. гл. 9, § 6, п. 1).

После прохождения ионизационной камеры пучок электронов улавливался ионной ловушкой S, схема которой приведена на фиг. 14. Между центральным стержнем R и коаксиальным цилиндром C прикладывалась необходимая разность потенциалов. Стержень R улавливал электроны, а цилиндр C — положительные ионы, возникшие в ловушке S.

Длина пути пучка электронов в ионизационной камере равнялась 2,8 *см*, а давление газа $1 - 5 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* При этом величина $NQ_i\delta l$ была порядка 0,05. Таким образом, условие, что возникающий вследствие ионизации заряд должен быть относительно малым, выполнялось с хорошим запасом. В качестве дополнительной проверки того, что наблюдаемый ионный ток обусловливается однократными столкновениями, может служить линейный характер зависимости его от силы тока в пучке и давления газа.

Главным недостатком метода Комптона и Ван-Вуриса является то, что собирающий потенциал, приложенный к сетке G, должен быть достаточно высок, чтобы не допустить попадания на коллектор электронов, рассеянных из основного пучка. В результате этого поле коллектора проникает в область первичного пучка, что приводит к тому, что энергия пучка в центре ионизационной камеры составляет только 0,6 от энергии его на входе или выходе ионизационной камеры. Хотя на этот эффект и вводилась определенная поправка, тем не менее действительные экспериментальные кривые, в сущности, соответствовали ионизации газа электронами со значительным разбросом по энергиям.



Фиг. 14. Приборы для измерения эффективных сечений ионизации.

а — схема прибора Комптона и Ван-Вуриса; *б* — схема прибора Смита.

Чтобы обойти указанную трудность, Джонс [2] модифицировал этот метод, введя постоянное магнитное поле напряженностью в несколько сот гаусс, направленное параллельно пучку электронов. Это поле препятствовало выходу рассеянных электронов из области пучка, и они, таким образом, не могли попасть на коллектор G. Магнитное поле также препятствовало уходу вторичных электронов с основного коллектора, улавливающего пучок. С другой стороны, использование магнитного поля вызвало появление нового недостатка, обусловленного тем, что средняя длина пути электрона в газе стала теперь зависеть от величины приложенного магнитного поля. Известно, что в продольном магнитном поле электрон движется по спирали с радиусом, определяемым углом между первоначальным направлением движения электрона при выходе его с катода и направлением магнитного поля. Максимальный угол при этом лимитируется величиной выбранной диафрагмы. Если l — длина ионизационной камеры, d — диаметр выбранного отверстия ($мм$), H — напряженность магнитного поля ($гс$), а V — энергия электронов ($эв$), то максимальная длина пути электрона в пучке будет

$$l\left\{1+1{,}10\cdot 10^{-4}\frac{d^2H^2}{V}\right\}.$$

Таким образом, при $d=1$ $мм$, $H=1000$ $гс$ и $V=100$ $эв$ максимальная длина пути отдельных электронов в результате этого эффекта увеличится больше чем в 2 раза.

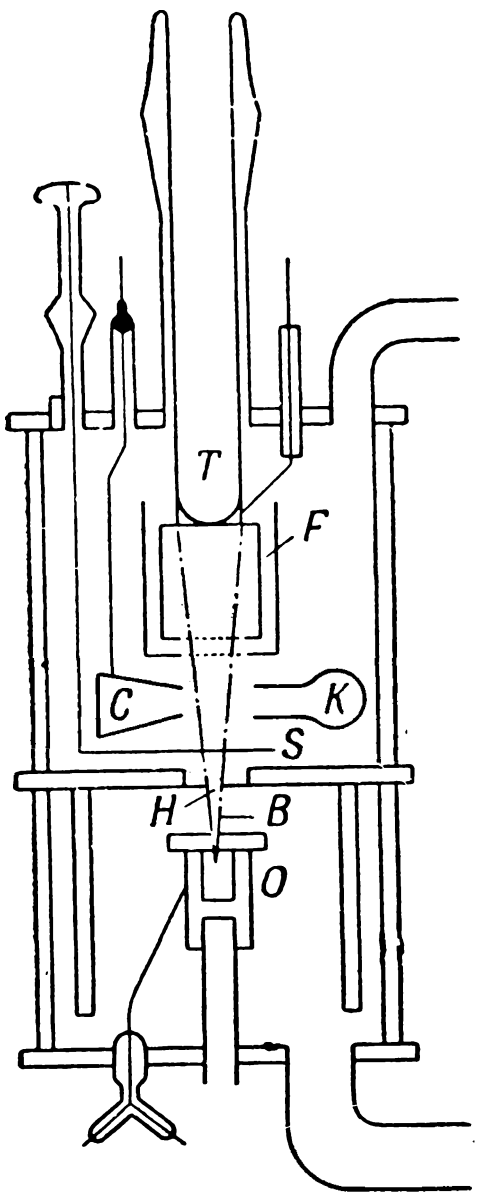
Коллимацию пучка электронов магнитным полем широко применял Тэйт и его сотрудники [3 — 9] при изучении эффективных сечений ионизации. Схема такого устройства, предложенного Смитом, приведена на фиг. 14, *б*. Электроны, испускаемые нитью накала K, вызывают ионизацию газа в ионизационной камере между пластинами P_2 и P_3. Чтобы улавливать положительные ионы, к электроду P_2 прикладывался небольшой потенциал. Электрод P_2 представлял собой прямоугольную пластину размером 6×2 $см$, окруженную охранным кольцом, которое на чертеже обозначено буквой G. Электронный ток измерялся с помощью коллектора P_1, который можно было поддерживать по отношению к ловушке T при потенциале 400 $в$. Благодаря применению магнитного поля, коллимирующего пучок электронов, достаточно было поддерживать P_2 по отношению к P_3 при отрицательном потенциале в несколько вольт. Однако ловушка должна поддерживаться при потенциале, достаточно высоком для улавливания всех ионов, созданных пучком электронов.

По-видимому, при таких измерениях не вводилось никаких поправок, связанных с увеличением пути электронов в магнитном поле, хотя при малых

энергиях такие поправки будут играть существенную роль. Такая поправка становится необходимой, когда энергия пучка близка к порогу ионизации.

Лишка [10] продолжил измерения Смита до энергий, превышающих потенциал ионизации в He в 450 раз и в Hg в 1000 раз.

Метод атомного пучка. Для определения кажущихся эффективных сечений ионизации ртути, натрия и калия [11—14] был применен несколько отличный метод. В этом методе однородный пучок электронов направлялся под прямым углом к атомному пучку. Образовавшиеся ионы улавливались цилиндром Фарадея, где в свою очередь также конденсировался сам атомный пучок.



Фиг. 15. Схема прибора Функа для измерения эффективных сечений ионизации Na и K методом атомного пучка.

На фиг. 15 приведено устройство, применявшееся Функом [14]. Пучок атомов натрия или калия B, созданный в печи O, вырезался отверстием H и, попав в цилиндр Фарадея F, конденсировался. Цилиндр Фарадея F охлаждался при помощи ловушки T с жидким воздухом. Электроны, выходящие из источника K, специальная конструкция которого позволяла получить однородный пучок, пересекали под прямым углом атомный пучок и попадали на коллектор C. Ионизованные электронным ударом атомы пучка улавливались цилиндром F и вызывали увеличение силы тока, измерявшегося с помощью электрометра. Для измерения попадающего на цилиндр F тока, обусловленного только ионизацией остаточного газа, пучок B можно было прерывать с помощью экрана S, укрепленного на стеклянном шлифе.

Если i_1 и i_0 — соответственно токи электродов F и C; d — длина пути электрона в атомном пучке; n — число атомов в 1 $см^3$ пучка, то кажущееся эффективное сечение ионизации будет

$$O_i^{\text{app}} = \frac{i_1}{n i_0 d}.$$

Величину n можно вычислить, зная температуру печи и соответствующее ей давление насыщенных паров изучаемого вещества. Практически всегда нужно вводить поправку на ионизацию остаточного газа, ионы которого также могут попадать на F. Так как эта поправка обычно бывает по величине сравнима с самим измеряемым эффектом, то точность измерений невелика, за исключением случаев, когда энергия электронов меньше порога ионизации остаточного газа.

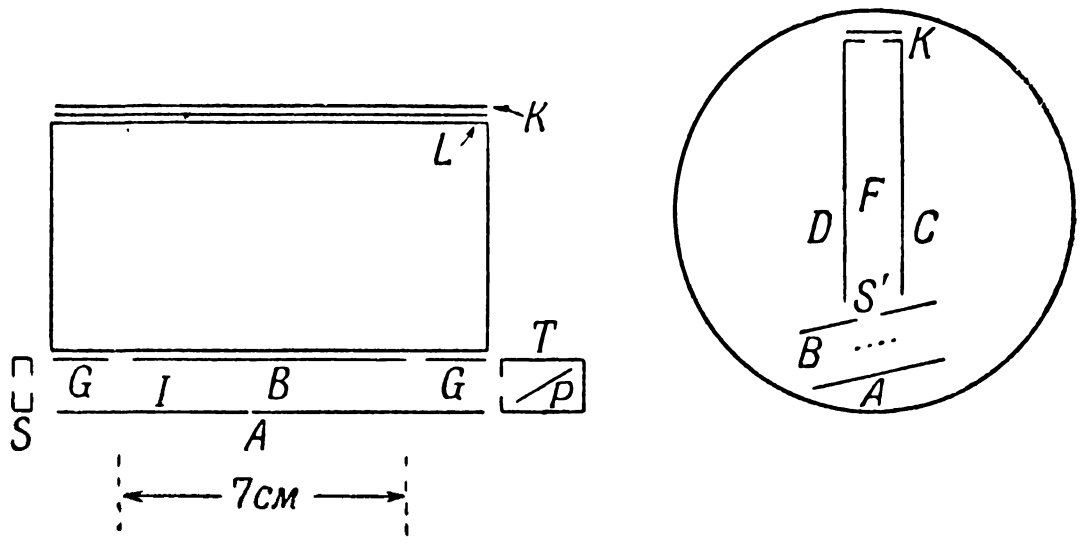
2. АНАЛИЗ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ИОННОГО ТОКА

Для определения действительного эффективного сечения для однократной, двукратной и т. д. ионизации необходимо проанализировать образовавшиеся ионы по отношению их заряда к массе. Наиболее систематическое исследование относительных вероятностей процессов многократной ионизации выполнил Бликни [6—9], применивший прибор, схема которого приведена на фиг. 16.

Здесь так же, как и в приборе Смита, электроны коллимировались продольным магнитным полем, а образующиеся в камере I ионы притягивались к пластине B благодаря действию небольшой разности потенциалов, приложенной между A и B.

В опытах Бликни первая щель S имела размер 1×4 $мм$. Перед этой щелью была натянута вольфрамовая нить накала. Коллимированный пучок элек-

тронов имел форму ленты, размеры которой определялись в основном первой щелью. В пластине B параллельно пучку электронов была прорезана щель S' размером $0{,}25 \times 60$ *мм*. Через эту щель в анализирующую камеру F попадала некоторая часть ионов, которые притягивались пластиной B. Для измерения отношения заряда к массе ионы, прошедшие через щель S', пропускались



Фиг. 16. Схема прибора Бликни для измерения отношения заряда к массе у ионов, возникающих в результате электронного удара.

затем между пластинами C и D конденсатора, на который подавалась некоторая разность потенциалов. Известно, что ионы в скрещенных электрическом и магнитном полях движутся по трохоидам. На фиг. 16 ось y направлена параллельно пластинам конденсатора, а ось x — перпендикулярно к ним. Уравнение траектории частицы с зарядом e и массой M, которая в момент времени $t=0$ проходит через S', двигаясь в направлении оси y со скоростью v_0, будет иметь вид

$$x=\left(\frac{Mc}{eH}\right)\left(v_0-\frac{Fc}{H}\right)\left\{1-\cos\left(\frac{eHt}{Mc}\right)\right\},$$
$$y=\left(\frac{Fct}{H}\right)+\left(\frac{Mc}{eH}\right)\left(v_0-\frac{Fc}{H}\right)\sin\left(\frac{eHt}{Mc}\right), \qquad (2.4)$$

где F и H — соответственно напряженности электрического и магнитного полей в конденсаторе; c — скорость света.

Чтобы ион попал на электрод K, величина отклонения x у K должна стремиться к нулю. Условием этого будет $(e/M)=(F^2c^2/2VH^2)$, где V — разность потенциалов, пройденная ионом до входа в анализатор.

Таким образом, измеряя зависимость тока, попадающего на электрод K в функции F/H, можно определить относительное число однократно, двукратно и т. д. заряженных ионов, образовавшихся в камере I. В приборе Бликни пластины A и B располагались под небольшим углом к направлению оси x, что приводило к некоторому изгибу ионной траектории перед щелью S'.

Анализ полученных ионов как по заряду, так и по массе представляет особый интерес при изучении ионизации молекул. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. 4, § 5, п. 4 и § 6. Там описана аппаратура, предназначенная специально для изучения ионизации молекул, которую, однако, можно не менее успешно применять для исследования многократной ионизации атомов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерялась зависимость абсолютной величины кажущегося сечения ионизации от энергии электронов для гелия, неона, аргона и ртути. Так как Бликни [6—9] в каждом случае анализировал положительные ионы, то, объединяя полученные им результаты с результатами по кажущемуся сечению ионизации, можно было получить абсолютные значения отдельных эффективных сечений. Эти значения сведены в табл. 1 [1]).

[1]) Приведенные в табл. 1 данные взяты из работ Бликни, Смита и Лишки [3, 4, 6—10].

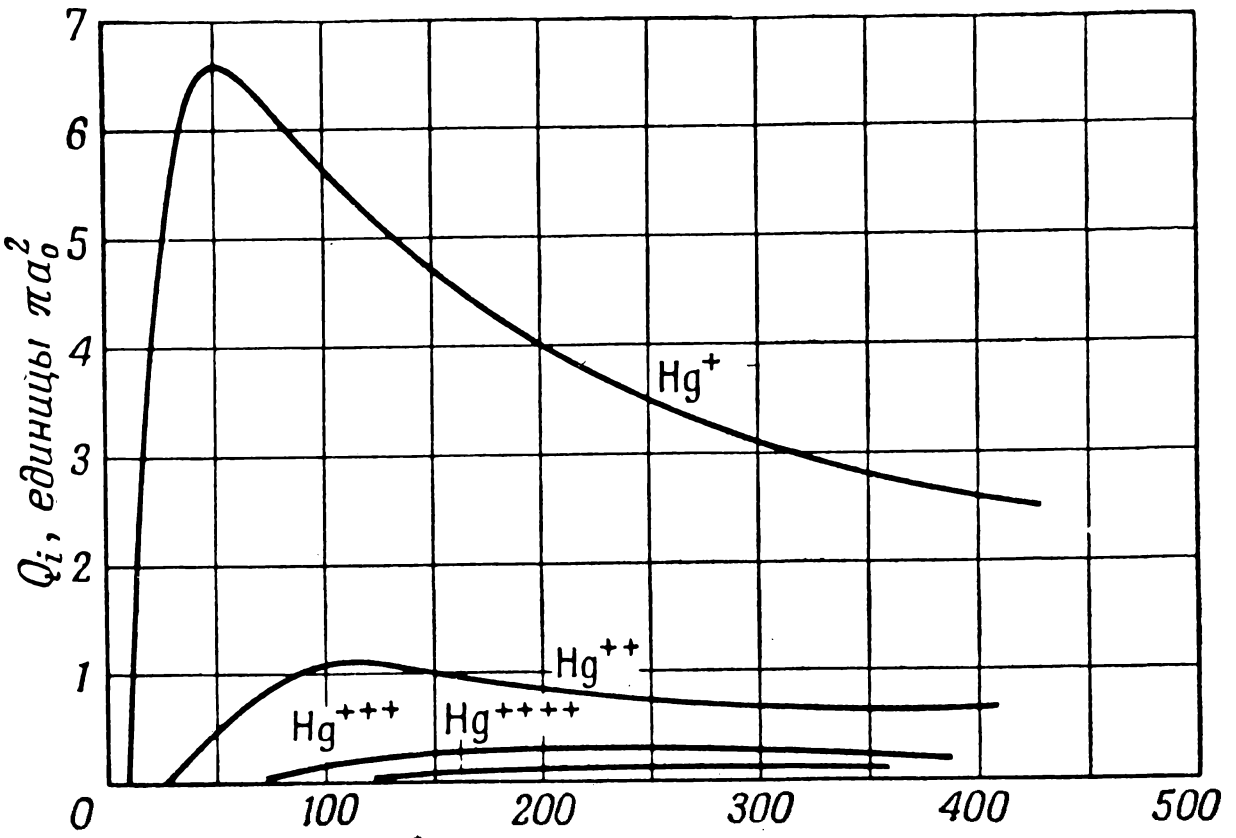
Таблица 1

Эффективные сечения и кажущиеся сечения ионизации

E_i — энергия порога ионизации; E_{max} — энергия электронов, соответствующая максимальному значению Q_i; $Q_i(E)$ — эффективное сечение ионизации для электронов с энергией E; $Q_i^{app}(E)$ — кажущееся сечение ионизации

Атом	Ион	E_i, эв	E_{max}, эв	$Q(E_{max})$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(2E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(3E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(5E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(10E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(20E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(40E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(70E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(150E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(300E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(450E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(600E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(800E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²	$Q(1000E_i)$, $\times 10^{-16}$ см²
He	He^+	24,46	110	0,352	0,236	0,318	0,351	0,297	0,205	—	—	—	—	—	—	—	—
	He^{++}	75	300	0,0015	0,0009	0,00135	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Общее (Q_{app})	24,46	110	0,353	0,236	0,318	0,352	0,301	0,208	0,128	0,085	0,043	0,021	0,013	—	—	—
Ne	Ne^+	21,5	150	0,782	0,320	0,551	0,733	0,744	0,551	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ne^{++}	63,0	250	0,045	0,025	0,043	0,039	0,028	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ne^{+++}	125,0	—	—	0,0020	0,0023	0,0020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Общее (Q_{app})	21,5	170	0,845	0,320	0,551	0,771	0,830	0,633	0,405	0,267	0,152	—	—	—	—	—
Ar	Ar^+	15,7	50	3,21	2,53	3,26	3,09	2,36	1,94	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ar^{++}	44,0	115	0,308	0,282	0,296	0,239	0,113	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ar^{+++}	88	300	0,011	0,010	0,011	0,011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ar^{++++}	258	—	—	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Общее (Q_{app})	15,7	90	3,65	2,53	3,26	3,54	3,27	2,36	1,38	0,97	0,53	0,28	—	—	—	—
Hg	Hg^+	10,4	50	5,85	3,37	5,06	5,87	4,92	3,51	2,25	—	—	—	—	—	—	—
	Hg^{++}	30	115	0,900	0,562	0,871	0,843	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Hg^{+++}	71	210	0,201	0,146	0,197	0,146	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Hg^{++++}	120	410	0,048	0,048	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Hg^{+++++}	225	—	—	0,014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Общее (Q_{app})	10,4	75	7,05	3,37	5,06	6,60	6,80	5,61	3,79	2,0	1,2	0,75	0,49	0,38	0,25	0,22

Кроме того, на фиг. 17 показан характер зависимости сечений многократной ионизации от энергии электронов для ртути. В гл. 4, § 5, п. 4 и § 6 будет рассмотрена ионизация молекул.



Фиг. 17. Эффективные сечения различных степеней ионизации Hg электронным ударом (по Бликни и Смиту).

Из приведенной табл. 1 видно, что эффективное сечение в зависимости от энергии электронов возрастает от нуля при энергии, соответствующей порогу ионизации E_i, до максимального значения при энергии приблизительно $5E_i$; после чего при дальнейшем увеличении энергии оно постепенно уменьшается. Теоретическое рассмотрение изменения Q_i с энергией электронов приведено в гл. 3, § 3, п. 5 и п. 7 [1]).

4. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ ОТ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ ВБЛИЗИ ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

Для точного определения потенциалов ионизации важное значение имеет изучение характера изменения эффективного сечения вблизи порога ионизации. При этом особое внимание необходимо уделить обеспечению однородности по энергии электронов падающего пучка. Однородность пучка по энергии необходима и для исследования вопроса: является ли кривая зависимости эффективного сечения от энергии гладкой или имеет „тонкую“ структуру.

Первыми экспериментами такого типа были опыты Лоуренса [15], который использовал для анализа по скоростям падающих электронов магнитное поле. На фиг. 18 приведена принципиальная схема прибора Ноттингема [16], являющегося дальнейшим развитием прибора Лоуренса. Электроны, испускаемые нитью накала F, ускорялись и попадали через щель S_1 в анализатор A, где они анализировались по скоростям. Затем электроны снова ускорялись щелями S_2 и S_3 и проходили через ионизационную камеру I, наполненную

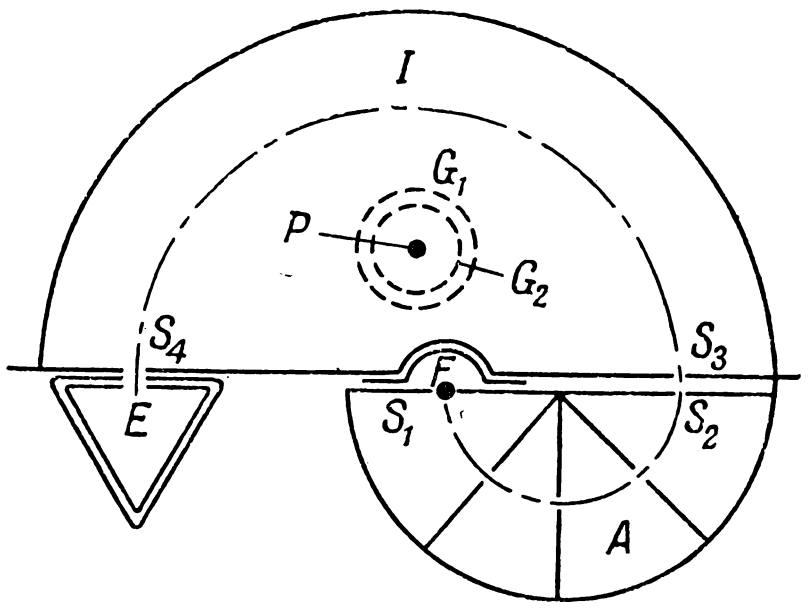
---

[1]) Функ [14] оценил абсолютные значения сечения ионизации также для Na и K с помощью метода атомного пучка (см. § 2, п. 1). Полученные им результаты сильно изменялись от опыта к опыту. Максимальные значения эффективного сечения, которые он наблюдал при примерно удвоенном потенциале ионизации, равнялись приблизительно $3 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} для K и $7 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} для Na. Ввиду того что в опытах Функа ионизация остаточного газа приводила к значительным ошибкам, следует считать, что эти результаты характеризуют только порядок истинной величины эффективного сечения. Близкие значения максимального эффективного сечения при энергии, соответствующей удвоенной энергии порога ионизации, были получены для Hg Хиппелем [12], также применявшим метод атомного пучка.

исследуемым газом (в данном случае парами ртути). В дальнейшем электроны улавливались полым коллекторным электродом E. В качестве ионного коллектора использовалась отрицательно заряженная проволока P, окруженная двумя сетками G_1 и G_2, которые экранировали область траектории пучка электронов от действия поля ионного коллектора.

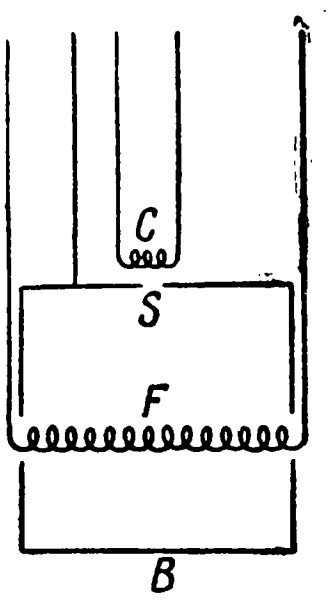
Практически очень малый положительный потенциал, приложенный к внешней сетке G_1, полностью экранировал пучок электронов. Поэтому измеряемый ионизационный ток определялся ионами, прошедшими сквозь эту сетку.

Чтобы падающий пучок электронов сделать однородным по энергии, в опытах Лоуренса — Ноттингема использовался метод магнитного анализа. Кроме того, однородность по энергии была несколько улучшена за счет применения оксидного катода вместо вольфрамового, так как разброс энергий электронов от накаленного катода пропорционален абсолютной температуре катода. Кроме того, оксидные катоды имеют косвенный подогрев, что позволяет поверхность катода сделать эквипотенциальной и ликвидировать тем самым разброс энергий вследствие падения потенциала вдоль нити накала. Прибор Ноттингема можно было отсоединять от системы откачки, а для получения в нем высокого вакуума применялись геттеры. Свежеперегнанная ртуть помещалась в запаянную ампулу, которую можно было после отсоединения всей системы разбить; таким образом обеспечивалось сохранение чистоты поверхности ртути во время эксперимента.



Фиг. 18. Схема прибора Ноттингема для изучения ионизации Hg вблизи порога ионизации.

Для обеспечения точности эксперимента нужно было также учитывать контактные разности потенциалов между отдельными поверхностями в вакууме. Эти контактные разности потенциалов могут достигать величины порядка 1—2 *в* и меняться во время эксперимента, если изменяются свойства поверхностей. Учесть влияние контактных разностей потенциалов можно, прокалибровав прибор по критическим потенциалам гелия, значения которых известны с большой точностью из спектроскопических данных. С другой стороны, Ноттингем определял сами контактные разности потенциалов, прикладывая к электронам известные ускоряющие напряжения и измеряя далее их действительную энергию по радиусам траекторий этих электронов в магнитном поле.



Фиг. 19. Модернизация метода объемного заряда для изучения характера ионизации вблизи порога, предложенная Юзом и Ван-Аттом.

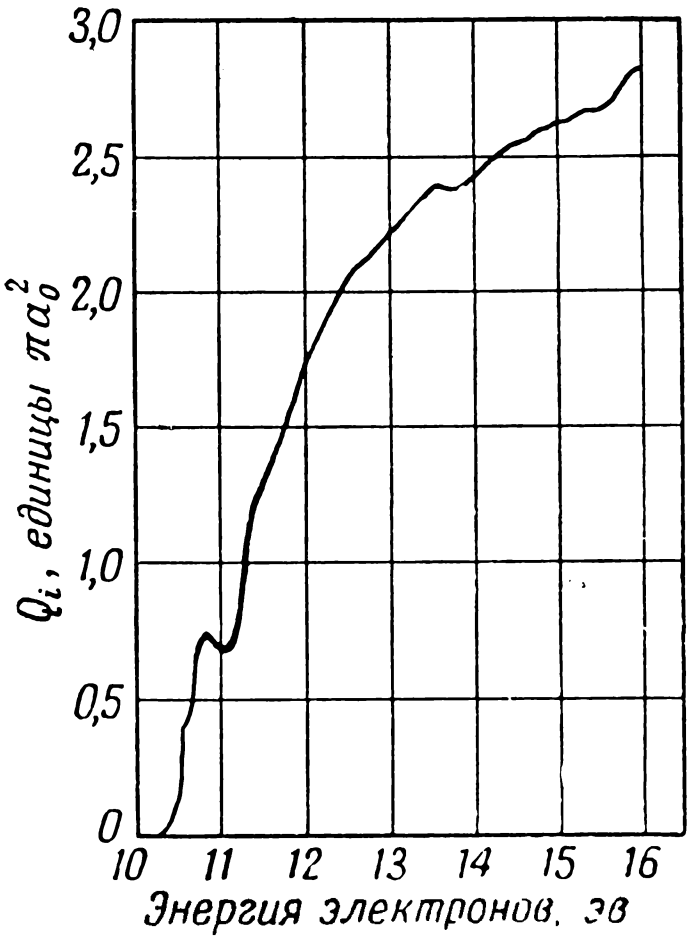
Для детального изучения ионизации паров ртути и калия Юз и Ван-Атта [17] использовали метод „объемного заряда“. Этот метод предложил в 1923 г. Герц [18]. Для изучения абсолютной величины эффективного сечения ионизации он оказался малопригоден. Юз и Ван-Атта применили его для изучения зависимости сечения ионизации от энергии падающих электронов вблизи потенциала ионизации. Принцип этого метода показан на фиг. 19.

Электроны, испускаемые нитью накала F, попадали внутрь камеры B, наполненной исследуемым газом, и здесь притягивались к стенкам коробки от действия разности потенциалов V_2, величина которой выбиралась меньше потенциала ионизации газа. При этом катод F накаливался до такой степени, что испускаемый им электронный ток ограничивался объемным зарядом.

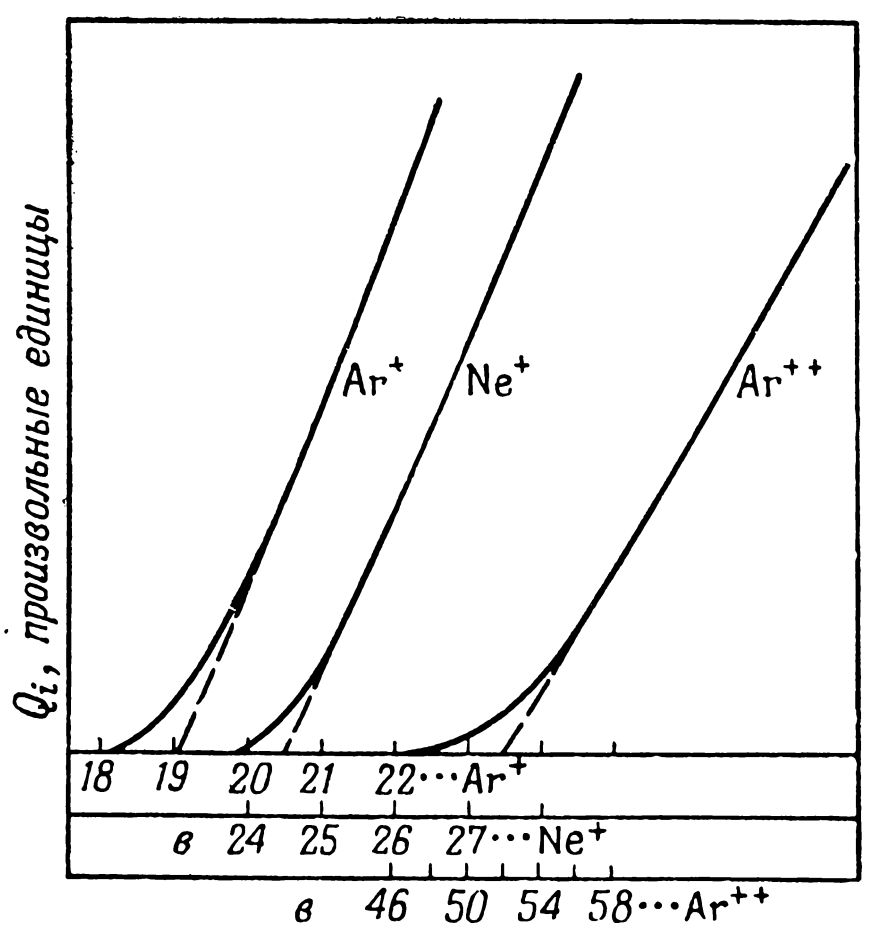
Вне камеры, против щели S, помещалась другая нить накала C. Электроны, испускаемые нитью накала, ускорялись разностью потенциалов V_1 и также попадали в камеру. Разность потенциалов V_1 увеличивали до тех пор, пока она не достигала значения потенциала ионизации исследуемого газа. При этом внутри камеры появлялись положительные ионы, двигающиеся под действием разности потенциалов V_2 в направлении нити F. Эти ионы нейтрализовали объемный заряд вблизи F, вызывая таким образом увеличение электронного тока с катода F на стенки. Это увеличение электронного тока оказалось много больше положительного ионного тока, входящего в камеру. Как показал Ленгмюр [20] для случая плоско-параллельных электродов, при инжекции ионов вблизи одного из электродов один ион, обладающий малой энергией, вызовет появление 0,378 $(M/m)^{1/2}$ дополнительных электронов (M и m — соответственно массы ионов и электронов).

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ ВБЛИЗИ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ. УЛЬТРАИОНИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Форма кривой ионизации ртути вблизи потенциала ионизации детально изучалась многими исследователями [15, 21—23]. Лоуренс, приложивший много усилий для получения однородного пучка электронов, нашел, что кривая зависимости сечения ионизации от энергии в этой области не плавная, а имеет ряд дополнительных максимумов, что позволило ему постулировать существование у ртути ряда „ультраионизационных“ потенциалов. Эти потенциалы расположены на расстояниях 1—2 *в* от потенциала ионизации. Результаты Лоуренса были подтверждены рядом других исследователей; отдельные ультраионизационные потенциалы были обнаружены также у калия [17]. Однако для инертных газов такие потенциалы не наблюдались [24].



Фиг. 20. Эффективное сечение ионизации Hg вблизи потенциала ионизации.



Фиг. 21. Эффективные сечения ионизации Ar и Ne вблизи потенциала ионизации.

Измерения Ноттингема [16] с парами ртути подтвердили существование описанного Лоуренсом явления. Ноттингем нашел, что ионизация паров ртути начинается при энергии электронов 10,4 *эв*, при 10,8 *эв* она достигает некоторого максимума, далее при 11,05 *эв* имеет место минимум, причем небольшие перегибы кривой ионизации наблюдаются примерно вплоть до 16 *эв*.

На фиг. 20 приведена кривая Ноттингема для эффективного сечения ионизации паров ртути вблизи потенциала ионизации.

Кроме ультраионизационных потенциалов, кривая ионизации может вблизи потенциала ионизации обладать и другими интересными особенностями. Реальная форма кривой ионизации, по-видимому, характерна для каждого определенного типа ионизации. Например, на фиг. 21 приведены кривые, полученные Стивенсоном и Хипплом [25] для Ar^+, Ne^+ и Ar^{++} вблизи потенциала ионизации. Для Ar^{++} начало кривой ионизации соответствует большей энергии электронов, чем для Ar^+. Кроме того, эта кривая отличается и от кривой для Ne^+, хотя при измерениях использовался один и тот же прибор, что исключало возможность объяснения этого эффекта неоднородностью падающего пучка электронов.

§ 3. ИОНИЗАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК АТОМА ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

1. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК ОТ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

В рассматривавшихся до сих пор ионизующих столкновениях речь шла только об ионизации, сопровождающейся потерей атомом одного или более электронов внешней оболочки. Помимо этого, имеется большое количество данных по ионизации внутренних оболочек атомов, полученных путем изучения интенсивности характеристических спектров рентгеновского излучения, вызванного электронным ударом.

Свободное состояние внутренней электронной оболочки может быть заполнено либо путем перехода одного из внешних электронов с испусканием светового кванта, либо путем перестройки атома без излучения (эффект Оже)[1]). Относительная интенсивность рентгеновского излучения, возникающего при переходах электронов с внешних уровней на данный внутренний уровень, детально изучалась для многих элементов[2]). Кроме того, измерялась для многих элементов вероятность того, что свободный уровень какой-то оболочки будет заполнен путем перехода, сопровождающегося излучением, вызывающим флюоресценцию. Поэтому принципиально для определения эффективного сечения ионизации данной внутренней оболочки нужно измерить только абсолютную интенсивность одной из характеристических линий, испускаемой при заполнении данного свободного уровня. Практическое применение этого метода, однако, связано с многими трудностями. Как этого и следовало ожидать, измерение абсолютных значений такого эффективного сечения является даже более сложной задачей, чем измерение относительных значений при различных энергиях электронов.

Вследствие сложности процессов, происходящих на мишени обычной рентгеновской трубки, бóльшая часть данных, полученных при применении обыкновенных толстослойных мишеней, слишком сложна, чтобы оказалось возможным сделать даже грубую оценку зависимости сечения ионизации внутренней оболочки от энергии электрона (т. е. функции ионизации K-оболочки). Тем не менее Вебстер и его сотрудники [27, 28] провели серию очень точных экспериментов, в которых исследовалась зависимость от энергии падающих электронов интенсивности рентгеновского излучения с мишени толщиной в несколько сотен ангстрем. Подобные измерения выполнил также Мак-Кью [29]. В условиях этих экспериментов поправки, которые следовало бы сделать на вторичные процессы ионизации внутренних оболочек, были невелики и поддавались оценке. Это дало возможность получить данные по

---

[1]) Исследованию эффекта Оже посвящено много работ. В качестве примера укажем на работы [146] и [147], в которых приведены результаты интересных экспериментов, связанных с этим эффектом для вольфрама и молибдена.— *Прим. ред.*

[2]) См., например, монографию Комптона и Аллиса [26].

эффективному сечению ионизации K-оболочки для серебра и никеля, сравнимые по точности с результатами описанных выше экспериментов по изучению обычной ионизации электронов внешних оболочек.

Мишени, применявшиеся Вебстером и его сотрудниками, изготовлялись либо в виде тонких фольг, либо в виде очень тонких слоев вещества, нанесенного на бериллиевую подложку путем испарения в вакууме. В качестве подложки был выбран элемент с малым атомным весом, такой, как бериллий, чтобы уменьшить добавку к K_α-линии серебра (в случае измерений с серебром), вызываемую флюоресцентным возбуждением от действия первичного рентгеновского излучения, возникающего в материале подложки (см. гл. 4, § 3, п. 3). Большое внимание уделялось получению однородных пленок, причем было обнаружено, что нужная однородность достигается, когда испарение проводится достаточно быстро.

Оказалось необходимым пойти на известные трудности, для того чтобы избежать эффектов, обычно имеющих место при применении рентгеновских трубок с накаленным катодом, а именно — осаждения на мишени слоев вольфрама и углерода. Этого удалось избежать путем применения тщательно сконструированной вакуумной системы и системы холодных ловушек. Кроме того, поскольку физические размеры фокального пятна в таких рентгеновских трубках меняются при изменении поданного на трубку напряжения, необходимо было сконструировать систему щелей, ведущих к рентгеновскому спектрометру, применявшемуся для выделения K_α-линии серебра так, чтобы все излучение с фокального пятна заведомо попало в систему спектрометра и было измерено.

Интенсивность рентгеновских лучей в этих опытах измерялась с помощью ионизационной камеры. Камера имела два отсека, которые поддерживались под потенциалами разных знаков, так что токи, вызванные естественной ионизацией, взаимно компенсировались. Рентгеновскими лучами освещался только один отсек [1]).

Если известна измеренная интенсивность K_α-линии серебра, отнесенная к единице тока, в зависимости от энергии электронов, то для получения правильной зависимости изменения эффективного сечения ионизации K-серии с изменением энергии падающих электронов, необходимо ввести поправки, учитывающие:

1) *Диффузию потока электронов в тонкой мишени.* Это явление приводит к тому, что действительная средняя длина свободного пробега электронов становится больше толщины мишени. Для учета влияния диффузии Вебстер, Кларк и Хансен [30] использовали эмпирическое выражение для многократного рассеяния электронов, предложенное Боте [31]:

$$\theta = \frac{8{,}0}{V}\sqrt{\frac{V+511}{V+1022}}\,Z\left(\frac{\rho x}{A}\right)^{1/2},$$

где θ — наиболее вероятное отклонение электрона с энергией V (*кэв*) в результате многократного рассеяния в слое толщиной x (*микрон*) элемента с атомным номером Z, атомным весом A и плотностью ρ ($г/см^3$).

2) *„Обратную диффузию" электронов через тонкую мишень.* В результате многократного рассеяния электронов в материале подложки (бериллий) заметное число падающих электронов будет рассеяно на угол больше 90° и снова будет диффундировать через тонкую серебряную мишень. Для учета интенсивности K_α-линии серебра, дополнительно испускаемого мишенью в результате этого эффекта, необходимо знать: а) отношение числа электронов, отраженных в результате многократного рассеяния на угол больше 90°, к общему числу электронов, попадающих на бериллий; б) угловое распре-

[1]) Дальнейший обзор техники экспериментов такого рода приводится в гл. 4, § 3, п. 3.

деление этих „обратно-диффундирующих“ электронов; в) распределение их по энергиям.

Все эти величины были экспериментально измерены. Основываясь на опытах Неера [32] с β-лучами с энергией 10—100 *кэв*, Вебстер, Кларк и Хансен приняли для „а“ значение 0,025. На основе старых измерений Коварика и Мак-Киана [33] угловое распределение „обратно-диффундирующих“ электронов было принято таким, при котором средняя длина пробега этих электронов в тонкой мишени равнялась бы приблизительно удвоенной толщине мишени. Оценить распределение „обратно-диффундирующих“ электронов по энергии было труднее, однако некоторые экспериментальные данные для пленок Al, Cu, Ag и Au были взяты из работ Вагнера [34]. Принятый на основе этих измерений характер распределения электронов по энергиям был подтвержден более поздними измерениями Чилинского [35].

3) *Торможение электронов при прохождении через тонкую мишень.* Чтобы учесть то обстоятельство, что полное измеренное излучение K_α-линии серебра вызвано электронами неодинаковой энергии, необходимо ввести поправку на потерю электронами энергии при прохождении ими тонкой серебряной мишени. Для вычисления этой поправки Вебстер, Хансен и Дувенек применяли полученное эмпирически Вильямсом [36] уравнение для легких элементов:

$$\frac{dV}{dx} = -a\,\rho\beta^{-1,4},$$

где a — мало меняющийся коэффициент порядка 1,1; V — энергия электронов (*эв*); x — путь (*см*), пройденный электроном; ρ — плотность вещества ($г/см^3$); β — отношение скорости электронов к скорости света.

4) *Флюоресцентное K-излучение серебряной пленки от действия рентгеновского излучения с непрерывным спектром, испускаемого бериллиевой подложкой.* Интенсивность этого флюоресцентного излучения определяется интегралом

$$\frac{1}{2}\int_{\nu_K}^{\nu_0}\int_{0}^{\pi/2} I(\nu_0,\nu)\left\{1-e^{-\mu d\sec\theta}\right\}\frac{\mu_K}{\mu}\,\frac{\nu_K}{\nu}\,u_K\sin\theta\,d\theta\,d\nu,$$

где $I(\nu_0, \nu)$ — интенсивность непрерывного спектра рентгеновского излучения, испускаемого бериллием в интервале частоты $d\nu$; ν_0 — верхний предел частоты; ν_K — предел частоты K-линии серебра; μ — коэффициент поглощения серебра при частоте ν; μ_K — доля этого коэффициента для K-электронов; d — толщина серебряной мишени; θ — угол между направлением пучка и нормалью к плоскости мишени; u_K — работа выхода K-флюоресценции для серебра. Достаточное количество экспериментальных данных позволило вычислить этот интеграл.

Совершенно ясно, что недостаток необходимых для оценки этих поправок экспериментальных данных не позволяет вычислить функцию ионизации внутренних орбит по результатам измерений с использованием толстых мишеней, когда значение всех этих поправок будет велико.

В условиях, когда измерения ведутся с тонкими мишенями, эти поправки настолько малы, что оказывается возможным определить функцию ионизации K-уровня. В качестве примера оценки величины этих поправок приведена табл. 2, где даны значения поправок в функции энергии падающих электронов для серебряной мишени, нанесенной на бериллий. Толщина мишени составляла 450 Å. Отношение энергии бомбардирующих электронов к энергии ионизации (для серебра потенциал ионизации K-уровня равен 24,9 *кв*) в таблице обозначено через U. В качестве стандартного значения, к которому отнесены значения поправок при других потенциалах, принято значение каждой поправки при потенциале, соответствующем $U = 2$. Все поправки

выражены в процентах и показывают, на сколько процентов нужно изменить полученные экспериментальные величины, чтобы получить правильную форму функции ионизации.

Таблица 2

Значение поправок к результатам измерений интенсивности K_α-линии серебра, необходимых для получения функции K-ионизации серебра

(Толщина пленки 450 Å.)

U	Поправка (1), %	Поправка (2), %	Поправка (3), %	Поправка (4), %
1,2	—4,7	+1,6	+1,6	+2,7
1,5	—2,3	+1,0	+0,3	+1,7
2,0	0	0	0	0
2,5	+1,0	—0,7	—0,1	—1,2
3,0	1,6	1,2	—0,1	—2,5
3,5	2,0	—1,6	—	—3,7
4,0	2,2	—1,9	—	—5,0
5,0	2,5	—2,2	—0,1	(—7)
6,0	2,7	—2,4	—	(—9)
7,0	2,8	—2,6	—0,1	(—11)

Как видно из табл. 2, значение поправок в основном невелико, за исключением поправки (4) на флюоресцентное возбуждение, которая при большой энергии электронов становится существенной. Вычисленные значения поправок за этим исключением, вероятно, достаточно точны и позволяют получить форму функции ионизации с точностью в несколько процентов. Чтобы избавиться от ошибок, вносимых поправкой (4), Вебстер, Хансен и Дувенек, проводя измерения с электронами высокой энергии, применяли в качестве мишеней свободные серебряные фольги без бериллиевой подложки, сильно уменьшая, таким образом, поправку (4). Для обеспечения достаточной механической прочности толщина этих фольг выбиралась порядка 1800 Å, так что при этом нельзя было рассчитывать на получение правильных результатов для кривой ионизации при малых энергиях. Однако для получения окончательных результатов авторы объединили данные для малых энергий, измеренные с помощью тонких слоев серебра на бериллиевой подложке, с данными для больших энергий, полученными на свободных фольгах. Ошибка в приводимых ими данных по функции K-ионизации серебра лежит, вероятно, в пределах нескольких процентов вплоть до энергий падающих электронов, превышающих энергию ионизации серебра в 7 раз. Примерно такая же точность была получена в измерениях Покмана, Вебстера и Киркпатрика с никелем для энергий электронов вплоть до значений, в 22 раза превышающих потенциал ионизации.

2. АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ

Абсолютное значение величины эффективного сечения ионизации K-оболочки под действием электронного удара было измерено для серебра Кларком [37] и для никеля Смайком и Киркпатриком [38]. В этих исследованиях был применен метод балансных фильтров, предложенный Россом [39]. Преимущество этого метода состоит в том, что с его помощью можно выделить монохроматическое рентгеновское излучение значительно большей интенсивности, чем это позволяет кристаллический спектрометр. Для этого пучок пропускался по очереди через два фильтра, изготовленные из материалов,

представляющих смежные элементы периодической системы. Толщина этих фильтров могла быть подобрана таким образом, что сплошной спектр падающего пучка рентгеновских лучей после прохождения через любой фильтр будет содержать все длины волн, кроме интервала волн между соответствующими K-линиями. Изменение ионизации, вызываемой рентгеновскими лучами, проходящими через эти фильтры, должно, следовательно, обусловливаться излучением с длинами волн, заключенными между этими двумя K-линиями.

Смайк и Киркпатрик [38] для выделения K-излучения никеля применяли балансные фильтры из железа и кобальта. Как было в дальнейшем установлено, кобальтовый фильтр поглощал $63{,}9^0/_0$ K_α-линии никеля, а железный фильтр — $6{,}8^0/_0$. Прозрачность обоих фильтров была практически одинакова, за исключением области шириной 0,13 Å вблизи K_α-линии никеля.

При измерениях абсолютного значения эффективного сечения ионизации под действием электронного удара необходимо дополнительно к описанным выше поправкам внести поправку на поглощение K_α-линии никеля в мишени из никеля. Для вычисления этой поправки нужно точно знать среднюю толщину никелевой пленки. Необходимо также знать коэффициенты прозрачности различных поглотителей, через которые пройдет рентгеновское излучение, среднее значение энергии, теряемой рентгеновскими лучами на образование пары ионов в газе ионизационной камеры (воздух), интенсивность флюоресценции K-линии никеля и отношение числа испущенных никелем K_α-квантов к общему числу квантов всех линий серии K.

Смайк и Киркпатрик считали, что из всего перечисленного источником наибольшей ошибки является неточность в определении энергии рентгеновских лучей, теряемой на образование пары ионов. В своих выводах Смайк и Киркпатрик утверждают, что ошибка в абсолютных значениях не превышает величины порядка $5^0/_0$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На фиг. 80, *д* (стр. 130) приведены абсолютные значения эффективного сечения для серебра, измеренные для потенциалов вплоть до семикратного потенциала ионизации, и дано также сравнение их с результатами, вытекающими из теории. Приведенная экспериментальная кривая получена путем объединения результатов Кларка [37] с результатами Вебстера, Хансена и Дувенека [27]. На фиг. 80, *е* приведена соответствующая экспериментальная кривая для никеля, также полученная объединением результатов Покмана, Вебстера, Киркпатрика и Харворта [28] с результатами Смайка и Киркпатрика [38].

Вебстер, Покман и Киркпатрик [40] изучали также функцию ионизации L-оболочки золота, измеряя зависимость интенсивности L_α- и L_{β_1}-линий золота от энергии электронов, испускаемых атомами, возбужденными соответственно до уровней L_{III} и L_{II}.

Применив тонкие мишени из вольфрама, напыленные на бериллий, Хузинга [41] изучал относительную интенсивность L_{β_1}-, L_{β_2}- и L_{β_3}-линий вольфрама, возникающих при ионизации соответственно уровней L_{II}, L_{III} и L_{I}, для энергии электронов в диапазоне 25—40 *кэв*. При этом Хузинга обнаружил, что при увеличении энергии электронов в таких пределах вероятность возбуждения уровня L_{I}, по отношению вероятности возбуждения уровней L_{II} и L_{III} возрастает примерно на $20^0/_0$.

Абсолютных измерений эффективных сечений ионизации L-оболочки не проводилось.

Мак-Кью [29] измерил для тонкой мишени из серебра, нанесенной на бериллий, изменение интенсивности в зависимости от энергии электронов

L_α-дублета серебра, определив таким образом характер изменения эффективного сечения ионизации L_{III}-состояния серебра. Полученный им результат приведен на фиг. 80, *д*.

Интересно было бы также определить отношение эффективных сечений ионизации L- и K-оболочек для одного и того же атома. Однако измерение этой величины связано со значительными трудностями, так как требует сравнения интенсивности пучков рентгеновских лучей, сильно отличающихся по длине волны. До настоящего времени непосредственных измерений подобного рода не проводилось.

4. ДВУКРАТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК

Эффективное сечение двукратной ионизации внутренних оболочек атомов можно исследовать, сравнивая его с эффективным сечением однократной ионизации внутренней оболочки. Рассмотрим двукратно ионизованный атом, потерявший по электрону с K- и L-оболочек. Если такой атом испытает переход $LL \rightarrow KL$, то испускаемое при этом рентгеновское излучение будет соответствовать сателлитной линии K_α-излучения.

Парратт и Шоу [42] и Парратт [43] измерили отношение интенсивности сателлитных K_α-линий к интенсивности основных K_α-линий для элементов с атомным номером от 11 до 46. Эти эксперименты проводились с недостаточно тонкими мишенями, так что в результате оказалось необходимым вносить поправки на эффект фотовозбуждения от действия излучения, испускаемого мишенью. Так как, по-видимому, двукратная фотоионизация внутренних оболочек атома совершенно невероятна, то можно было бы предположить, что эффект флюоресцентного возбуждения даст очень малую добавку к отношению интенсивности сателлитов к интенсивности основной линии.

На фиг. 89 (стр. 150) показан характер уменьшения наблюдаемой величины относительной интенсивности при увеличении атомного номера. Это уменьшение происходит довольно плавно вплоть до атомного номера 38; однако при бóльших значениях атомного номера происходит резкое уменьшение относительной интенсивности. В этих экспериментах ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке поддерживалось в каждом случае равным примерно удвоенному значению потенциала ионизации K-уровня или несколько большим его. Таким образом, приведенные кривые позволяют сравнить характер зависимости от атомного номера относительной вероятности процесса двойной ионизации K-, L-уровней и процесса одиночной ионизации K-уровня.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Прохождение пучка электронов достаточно большой энергии через газ вызывает появление возбужденных атомов, которые испускают свою избыточную энергию в виде излучения. Это создает принципиальную возможность определять эффективные сечения возбуждения различных уровней, измеряя абсолютные интенсивности испускаемых спектральных линий для данного значения тока пучка электронов.

Пусть n_j — число возбужденных атомов, созданных пучком в 1 $см^3$. Предположим, что сила тока в пучке настолько мала, что столкновениями между возбужденными атомами и электронами пучка можно пренебречь. Давление газа предполагается малым, так что столкновения между возбужден-

ными и нормальными атомами, которые могли бы привести к обмену энергией, также можно не учитывать. При таких предположениях

$$\frac{dn_j}{dt} = -A_j n_j + NQ_j v n_e + \sum A_{ij} n_i. \tag{2.5}$$

В этом выражении A_{ij} — вероятность в 1 *сек* перехода с уровня i на уровень j, сопровождающегося излучением; $A_j = \sum A_{jk}$, где индекс k соответствует уровню с энергией, меньшей энергии уровня j; Q_j — эффективное сечение возбуждения уровня j; v — скорость электронов; n_e и N — соответственно число электронов и число атомов газа в 1 $см^3$. В равновесии имеем

$$n_j = \frac{NQ_j v n_e + \sum A_{ij} n_i}{A_j}. \tag{2.6}$$

Общее число квантов с частотой, соответствующей переходу $j \to k$, излучаемых на единицу длины пучка электронов, равно

$$J_{jk} = A_{jk} n_j S, \tag{2.7}$$

где S — площадь эффективного сечения пучка электронов. Из выражения (2.6) окончательно имеем

$$J_{jk} = \frac{A_{jk}}{A_j}\left\{ NQ_j \frac{i}{e} + \sum_i J_{ij} \right\}, \tag{2.8}$$

где

$$\frac{A_{jk}}{A_j} = \frac{J_{jk}}{\sum\limits_k J_{jk}},$$

а $i = vSen_e$ — сила тока в пучке. Отсюда следует, что, измерив абсолютные значения интенсивности излучения как при переходах на уровень j, так и при обратных переходах, можно определить эффективное сечение Q_j. Подобным же образом, зная относительные интенсивности этих линий при различных энергиях электронов, можно получить характер зависимости Q_j от энергии электронов. Из относительных интенсивностей всех линий можно также найти относительные значения Q_j для различных j.

С помощью экспериментов с использованием оптического метода измеряется зависимость относительной интенсивности определенных спектральных линий от энергии электронов. Эта величина называется функцией возбуждения данной спектральной линии. Функция возбуждения определяет относительное изменение величины J_{jk} в зависимости от энергии электронов. При этом, если нельзя пренебречь эффектом, обусловленным переходами из более сильно возбужденных уровней, изменения J_{jk} *не* совпадают с изменением величины Q_j. Зная достаточное число линий, можно описанным выше способом учесть влияние таких каскадных эффектов; однако в большинстве экспериментов число измеренных линий было недостаточно и поэтому приходилось значение A_{jk} оценивать теоретически. Результаты абсолютных измерений выражаются обычно через эффективное сечение Q_{jk}, которое определяется следующим образом:

$$J_{jk} = NQ_{jk} \frac{i}{e},$$

откуда, применив обозначения, введенные в (2.5), получим

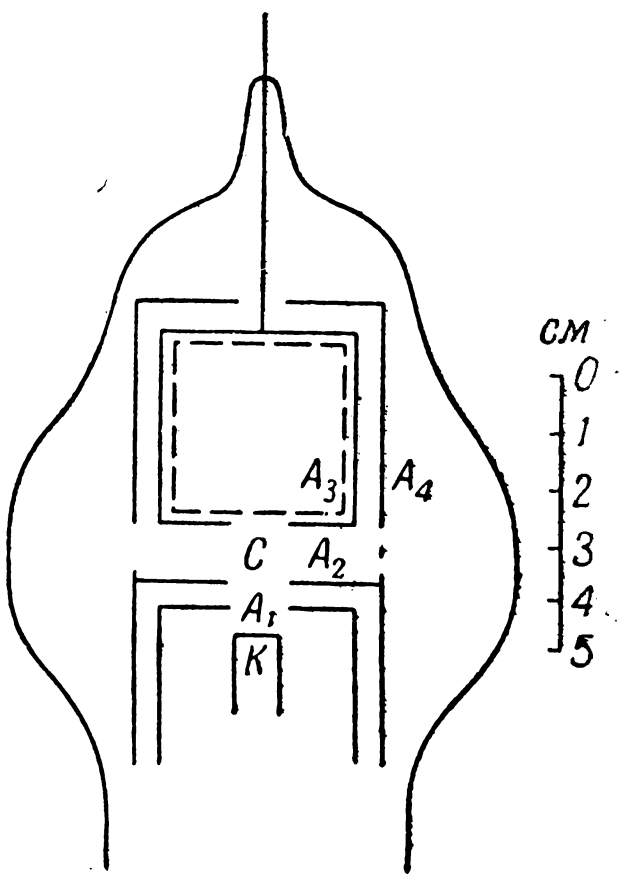
$$Q_{jk}\left[1 - \frac{\sum J_{ij}}{\sum J_{jk}}\right] = \frac{A_{jk}}{A_j} Q_j. \tag{2.9}$$

Значение Q_j можно опять-таки получить, определив отношение величин J_{ij} и J_{jk} либо непосредственно из имеющихся результатов, либо рассчитав его теоретически.

Рассматриваемый метод непригоден для измерения эффективных сечений возбуждения метастабильных уровней. Атомы, находящиеся в метастабильных состояниях, могут терять свою энергию возбуждения без излучения. Для измерения сечений возбуждения метастабильных уровней Милатц и Орнштейн [44] применили метод, в котором концентрация метастабильных ионов в ионизационной камере измерялась по поглощению светового пучка соответствующей длины волны (см. § 4, п. 4)[1]). Этим способом они определяли зависимость концентрации метастабильных атомов от энергии электронов. Чтобы учесть эффект появления метастабильных состояний при каскадных переходах, необходимо измерить не только абсолютные интенсивности различных спектральных линий, ведущих к возникновению метастабильного состояния, но также и время жизни атома в метастабильном состоянии (см. гл. 7, § 9).

2. ИЗМЕРЕНИЕ ФУНКЦИИ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Приборы, применявшиеся при таких измерениях, в принципе своем просты. На фиг. 22 приведена схема прибора, применявшегося Ганле и Шаффернихтом [46]. Электроны, испускаемые подогревным оксидным катодом K, ускорялись до 80 *в* и проходили через щель A_1, а затем замедлялись соответствующим потенциалом, поданным на A_2. Испытав в ионизационной камере C столкновения, электроны улавливались цилиндром Фарадея A_3, поддерживавшимся при том же потенциале, что и A_2, и расположенном на расстоянии 1 *см* от последнего. Атомы, которые в камере C оказались в возбужденном состоянии, излучали затем в результате внутренней перестройки избыточную энергию.



Ф и г. 22. Схема прибора Ганле и Шаффернихта для изучения эффективных сечений оптического возбуждения.

Электрод A_2 электрически соединен с цилиндром A_4, окружавшим объем C, в котором происходили столкновения; таким образом достигалась экранировка объема C от электрических полей. С внутренней стороны цилиндр Фарадея экранировался тонкой проволочной сеткой, не допускавшей выхода вторичных или отраженных электронов обратно в ионизационную камеру. Излучение, возникавшее в области C, выходило через стеклянную стенку, после чего измерялась его интенсивность.

Ганле и Шаффернихт проводили измерение абсолютной интенсивности излучения. Световой пучок после выхода из трубки попадал на линзу, которая проектировала его через соответствующий монохроматизирующий фильтр на фотоэлемент. Таким методом можно было измерить интенсивность отдельных линий, возбужденных в объеме C. Для получения абсолютных значений применялась ртутная лампа, излучение которой с помощью термоэлемента сравнивалось с излучением стандартной свечи Гефнера. Свет от ртутной лампы перед проектированием на фотоэлемент проходил через нейтральный фильтр с известным коэффициентом пропускания, который подбирался таким образом, чтобы интенсивность света была сравнима с интенсивностью монохроматического излучения, приходящего на фотоэлемент из объема C, в котором происходили столкновения. Необходимо было, конечно, не допускать обратного отражения излучения, попавшего в фотоэлемент.

[1]) См. также работу [45].

Ганле и Шафферних измерили ряд спектральных линий ртути в видимой области спектра. При этом, однако, они не учитывали ошибки, вносимые резонансным поглощением излучения до выхода из трубки. Абсолютные измерения интенсивности излучения в области ультрафиолетовых лучей для линии ртути λ 2537 ($6^1S_0 - 6^3P_1$) первоначально провел Брику [47]. Однако поскольку эта спектральная линия соответствует переходу атома ртути в основное состояние, то возможность резонансного поглощения ее до выхода из трубки была достаточно велика, вследствие чего Ганле и Шафферних выражали сомнение в правильности результатов измерений Брику.

Многие исследователи применяли приборы, подобные только что описанному, но отличавшиеся от него тем, что для выделения различных линий спектра применялся спектрограф.

Фишер [48] провел независимое измерение абсолютной интенсивности линии ртути λ 4358 ($6^3P_1 - 7^3S_1$). Он применял прибор такой же конструкции, что и Ганле и Шафферних; однако исследуемую линию спектра он выделял при этом с помощью спектрографа и затем фотометрически сравнивал ее интенсивность с интенсивностью узкого участка спектра вблизи соответствующей длины волны сплошного спектра излучения вольфрамовой лампы, накаливаемой до 1700°С. Пользуясь законом Вина, Фишер вычислил энергию, падавшую от вольфрамовой лампы на щель спектрографа, соответствующую заданному интервалу длин волн. Далее, зная разрешающую способность спектрографа, он рассчитал из фотометрических данных значение абсолютной интенсивности линий λ 4358, испускаемой из трубки. Фишер нашел, что для электронов с энергией 60 *эв* эффективное сечение возбуждения этой линии равно $8{,}04 \cdot 10^{-18} см^2$. Этот результат очень хорошо согласуется с результатом $8{,}25 \cdot 10^{-18} см^2$, полученным ранее независимо Ганле и Шафферних.

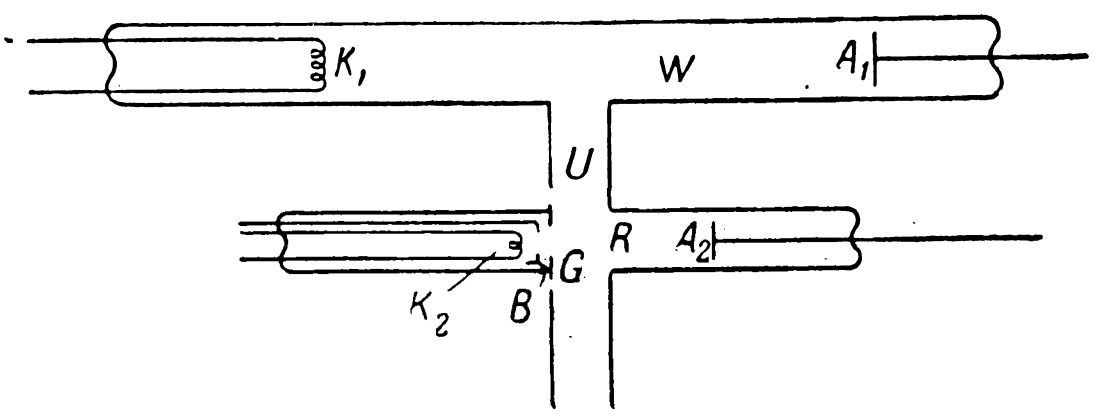
Большое число сведений, относящихся к абсолютным эффективным сечениям возбуждения, получили Ганле и его сотрудники [49, 50], принявшие в качестве стандартной линию λ 4358 спектра ртути. Они смешивали исследуемые газы с парами ртути и наполняли ими прибор описанного выше типа (см. фиг. 22). Для определения абсолютного эффективного сечения возбуждения исследуемой линии достаточно было (зная парциальное давление паров ртути) измерить отношение интенсивности этой линии к интенсивности линии ртути λ 4358.

При измерении интенсивности с помощью спектрографа необходимо, чтобы через щель спектрографа прошло излучение со всего эффективного сечения пучка электронов в области, где происходят столкновения. Необходимость этого вызвана в основном тем, что эффективное сечение пучка меняется с изменением скорости электронов. Если не принять такой предосторожности, то наблюдаемая интенсивность линии при разных энергиях будет соответствовать различным плотностям тока. Насколько значительным было влияние этого эффекта в работе сотрудников Ганле — сказать трудно.

В ряде своих весьма тщательных измерений эффективных сечений возбуждения гелия Лиз [51] обошел эту трудность, применив спектрограф с широкой щелью, расположенной под прямым углом к пучку электронов. Это позволяло сфотографировать полное эффективное сечение пучка и измерить фотометрически интегральную интенсивность излучения по всему пучку.

Орнштейн и Линдеман [52, 53], применяя прибор, схема которого приведена на фиг. 23, измерили в дополнение к исследованию ряда одноатомных газов и паров функции возбуждения атомарного водорода. Водород пропускался через разрядную трубку W с накаленным катодом, где происходила его диссоциация (см. гл. 4, § 5, п. 2). Затем атомарный водород из области

разряда поступал по трубке U в трубку R за время, малое по сравнению с временем его жизни в атомарном состоянии (1/5 *сек*). Электроны, вышедшие с катода K_2, ускорялись через щели в электродах B и G и, пройдя трубку R, попадали на анод A_2. Щелью G служила стеклянная диафрагма, которая, не допуская попадания атомарного водорода на металлическую поверхность S электронной пушки, предотвращала его рекомбинацию на этой поверхности. При столкновениях с электронами возникало излучение атомарного водорода. Интенсивность излучения возбуждения измерялась непосредственно за щелью G как функция энергии электронов. Никаких попыток измерить абсолютное значение эффективного сечения сделано не было.



Фиг. 23. Схема прибора для изучения эффективного сечения возбуждения линий серии Бальмера.

При измерениях эффективных сечений возбуждения необходимо обратить внимание на то, чтобы наблюдаемые эффекты не являлись следствием многократных процессов. Чтобы в этом была уверенность, необходимо производить измерения интенсивности линий, возбуждаемых электронами данной энергии в широком диапазоне изменения токов и давлений. Следует учитывать эффективные сечения возбуждения только для значений токов и давлений, лежащих в линейной области кривых зависимости интенсивности от тока и от давления.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Измерения эффективных сечений столкновений с электронами, вызывающих появление спектральных линий, были проведены для H, He, Ne, Ar, Na, Zn, Cd, Hg, Tl, Ag и Pb [1]).

Исследования с гелием; определение эффективных сечений возбуждения. Количество спектральных линий гелия, для которых Лиз [51] и Тиме [49] измерили абсолютные значения эффективных сечений Q_{jk} [см. выражение (2.8)], оказалось недостаточным для определения из выражения (2.9) значения эффективных сечений Q_j (сечение возбуждения j-го состояния), не прибегая к каким-либо теоретическим допущениям. Тем не менее число исследованных ими спектральных линий позволяло, применяя расчетные значения вероятности переходов A_{jk}, определить с достаточной точностью значения отношения A_{jk}/A_j в правой части уравнения (2.9). Измерения не дают всех значений J_{ij} или J_{jk}, входящих в левую часть этого уравнения. Можно,

[1]) Для H такие измерения выполнили Орнштейн и Линдеман [52, 54] и Орнштейн, Линдеман и Фришвик [53]; для He — Эленбас [55], Ганле [56], Лиз [51], Лиз и Скиннер [57], Михельс [58] и Тиме [49]; для Ne — Ганле [59], Германн [60], Милатц и Воуденберг [61]; для Ar — Фишер [48], Германн [60]; для Na — Кристоф [62], Хафт [50], Ловериджа [63,64], Михельс [65], Орнштейн и Баарс [66]; для Zn и Cd — Лархе [67]; для Hg — Брику [47], Крозье [68], Фишер [48], Ганле [69], Ганле и Шафферних [46], Орнштейн, Линдеман и Олдмен [70], Остенсен [71], Шафферних [72], Тиме [49], Уайт [73]; для Tl — Штромейер [74], Фурман [75]; для Ag и Pb — Фурман [75].

Таблица 3

Экспериментальные значения эффективного сечения возбуждения различных линий гелия Q_{jk} (10^{-20} $см^2$)

Энергия электронов / Линия	Длина волны	60 эв		100 эв		200 эв		400 эв		Q_{jk} (max)		E_0 (max), эв	
		Лиз	Тиме	Лиз	Тиме	Лиз	Тиме	Лиз	Тиме	Лиз	Тиме	Лиз	Тиме
2^1S-3^1P	5,015	80,0	72,1	94,2	83,0	80,0	68,1	55,1	43,8	100,0	84,0	100	100
2^1S-4^1P	3,964	26,4	24,5	29,4	28,8	24,1	22,9	17,0	12,2	34,0	29,0	100	100
2^1S-5^1P	3,614	4,0	—	5,1	—	3,8	—	2,9	—	5,7	—	10	—
2^1P-4^1S	5,047	—	11,4	—	8,15	—	5,3	—	3,31	—	16,5	—	40
2^1P-5^1S	4,437	2,3	6,5	1,8	4,8	1,3	2,9	0,76	1,71	2,8	8,1	36	37
2^1P-6^1S	4,168	1,1	2,6	0,87	1,6	0,45	0,83	—	0,58	1,2	4,0	36	35
2^1P-4^1D	4,921	9,7	18,9	8,6	13,5	6,0	7,7	4,0	7,5	11,0	23,0	74	50
2^1P-5^1D	4,387	5,2	10,1	5,3	7,8	3,8	4,1	2,5	2.4	6,0	12,0	74	50
2^1P-6^1D	4,143	—	4,8	—	3,4	—	2,05	—	1,2	—	6,0	—	50
2^1P-7^1D	4,009	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	2,5	—	50
2^3S-3^3P	3,888	27,0	503,0	11,4	167,0	4,6	46,2	2,9	20,3	72,0	1700,0	32	30
2^3P-4^3S	4,713	2,7	6,8	1,01	2,6	—	0,5	—	0,3	21,0	38,0	30	30
2^3P-5^3S	4,121	0,9	3,9	0,29	1,4	—	0,36	—	0,17	4,5	19,0	30	30
2^3P-6^3S	3,867	—	1,4	—	0,47	—	0,05	—	—	—	9,0	—	30
2^3P-3^3D	5,875	—	18,5	—	9,5	—	4,9	—	3,6	—	42,0	—	30
2^3P-4^3D	4,471	7,7	7,5	7,0	4,2	5,3	2,1	3,5	1,2	12,0	18,0	34	30

Q_{jk} (max) — максимальное значение эффективного сечения возбуждения для каждой линии, а E_0 (max) — энергия, при которой достигается этот максимум.

Таблица 4

Эффективные сечения возбуждения различных уровней гелия Q_j (10^{-20} $см^2$), полученные из данных по эффективным сечениям возбуждения линий Q_{jk}, приведенных в табл. 3

Энергия электронов	60 эв				100 эв				200 эв				400 эв			
Уровень возбуждения	Лиз		Тиме		Лиз		Тиме		Лиз		Тиме		Лиз		Тиме	
	а	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*
3^1P	3500	3500	3130	3130	4100	4100	3610	3610	3460	3460	2960	2960	2360	2360	1900	1900
4^1P	730	—	675	—	780	—	795	—	660	—	630	—	470	—	335	—
5^1P	120	—	—	—	155	—	—	—	114	—	—	—	87	—	—	—
4^1S	—	—	23,3	20,4	—	—	16,6	14,1	—	—	10,9	9,3	—	—	6,75	6,0
5^1S	4,7	—	13,4	—	3,7	—	9,9	—	2,7	—	6,0	—	1,6	—	3,5	—
6^1S	2,9	—	6,9	—	2,3	—	4,3	—	1,2	—	2,2	—	—	—	1,5	—
4^1D	13,2	13,2	25,8	25,8	11,7	11,7	18,4	18,4	8,2	8,2	10,5	10,5	5,5	—	10,2	10,2
5^1D	7,9	—	15,4	—	8,1	—	11,8	—	5,8	—	6,2	—	3,8	5,5	3,6	—
6^1D	—	—	8,2	—	—	—	5,8	—	—	—	3,4	—	—	—	2,0	—
3^3P	27,0	16,5	503	503	11,4	4,0	167	155	4,6	—	46,2	—	2,9	—	20,3	—
4^3S	4,6	—	11,5	3,3	1,7	—	4,4	1,4	—	—	0,8	0,2	—	—	0,5	0,1
5^3S	1,9	—	8,2	—	0,6	—	2,9	—	—	—	0,7	—	—	—	0,4	—
6^3S	—	—	2,9	—	—	—	1,0	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—
3^3D	—	—	18,5	13,8	—	—	9,5	8,5	—	—	4,9	4,6	—	—	3,6	3,6
4^3D	9,8	—	9,6	—	9,0	—	5,4	—	6,8	—	2,7	—	4,5	—	1,5	—

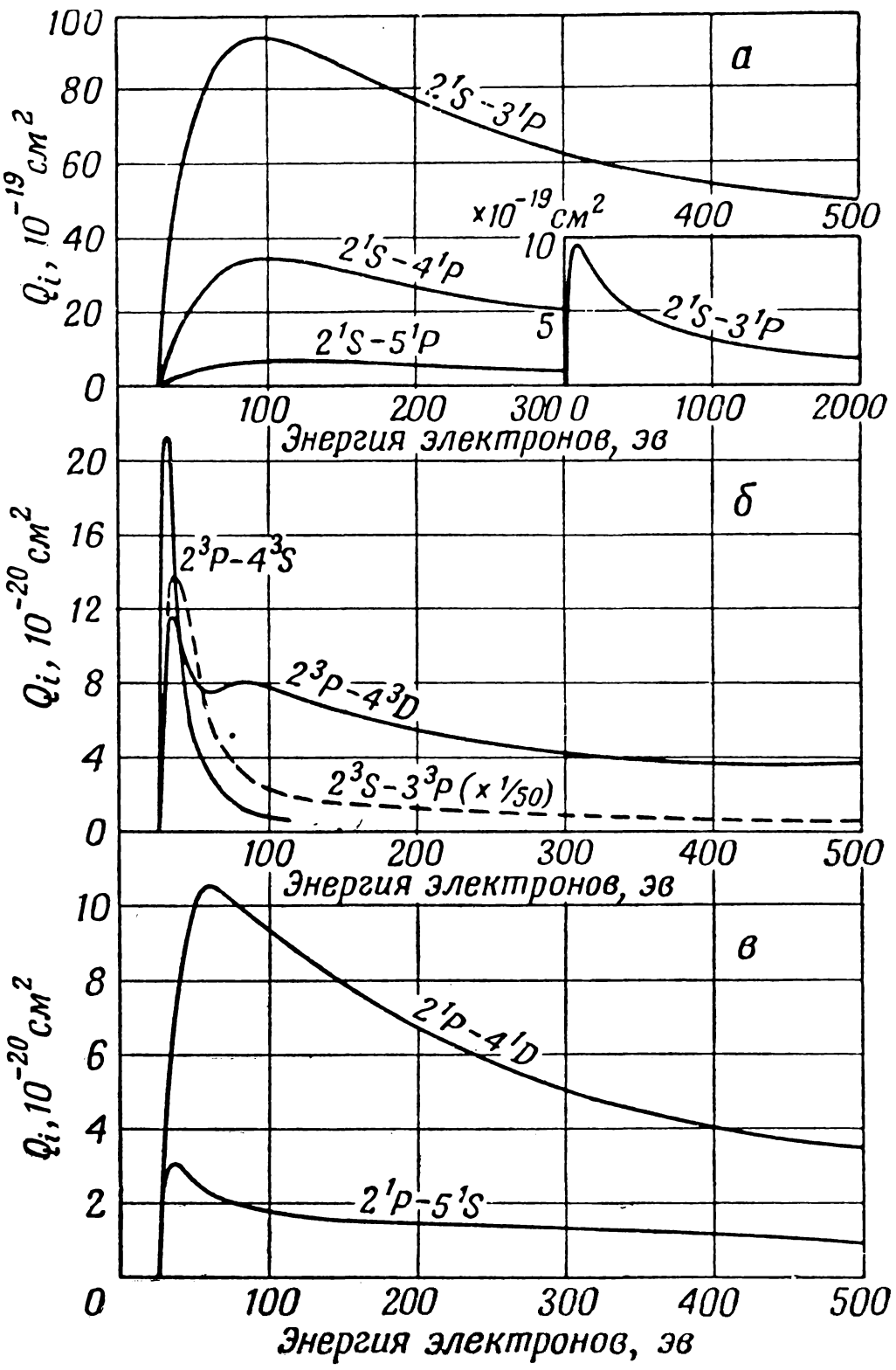
а — эффективные сечения, полученные без учета эффектов, определяемых каскадными переходами.
б — эффективные сечения, полученные с учетом этих эффектов.

однако, исследовать отдельные переходы из каждого i-го состояния, измерив таким образом некоторые члены J_{ij}, составляющие определенную часть суммы ΣJ_{ij}. Значения J_{ij} определятся в этом случае из выражения $J_{ij} = J_{il} A_{ij}/A_{il}$. Все сказанное выше относится и к ΣJ_{jk}.

В табл. 3 приведены значения эффективных сечений Q_{jk} различных спектральных линий гелия, измеренные Лизом и Тиме и соответствующие четырем различным значениям энергии электронов. В табл. 4 приведены значения эффективных сечений Q_j, полученные из выражения (2.9) с учетом и без учета поправки на каскадные переходы $(1 - \Sigma J_{ij}/\Sigma J_{jk})$.

Из табл. 3 видно, что значения интенсивности спектральной линии $3^3P - 2^3S$, полученные Лизом, сильно отличаются от значений, полученных Тиме. Однако для других спектральных линий их результаты отличаются друг от друга не больше чем в 2—3 раза, что, учитывая сложность измерений, следует признать не слишком большим расхождением. Нужно отметить, что в большинстве случаев влияние каскадных переходов невелико, и ими в достаточно хорошем приближении можно пренебречь.

На фиг. 24 приведены функции возбуждения (Q_{jk} в функции энергии электронов), полученные из результатов Лиза. Если не учитывать влияния каскадных переходов, которое обычно невелико (см. табл. 4), то полученные кривые функции возбуждения будут подобны кривой функции возбуждения j-го состояния (Q_j в функции энергии электронов). Функции возбуждения термов одной и той же серии (фиг. 24, *а*) очень похожи по форме, однако функции возбуждения разных серий заметно отличаются друг от друга. Установлено, что встречающиеся функции возбуждения можно подразделить на три характерных типа.



Фиг. 24. Функции возбуждения для линий He (данные Лиза).

а — функции возбуждения трех линий одной и той же серии: λ 5015 ($2^1S - 3^1P$), λ 3964 ($2^1S - 4^1P$) и λ 3614 ($2^1S - 5^1P$); *б* — функции возбуждения линий λ 3888 ($2^3S - 3^3P$), λ 4713 ($2^3P - 4^3S$) и λ 4472 ($2^3P - 4^3D$); *в* — функции возбуждения линий λ 4922 ($2^1P - 4^1D$) и λ 4438 ($2^1P - 5^1S$).

Первый тип функции возбуждения характерен для термов, оптически связанных с начальным (основным) состоянием. Примером его могут служить кривые функции возбуждения термов n^1P, приведенные на фиг. 24, *а*. Функция возбуждения в этом случае напоминает кривую зависимости эффективного сечения ионизации от энергии электронов. Вначале у кривой наблюдается подъем при энергии электронов, в 4 — 5 раз превосходящей порог возбуждения, до широкого максимума, а затем при дальнейшем увеличении энергии происходит медленный спад.

Второй тип функций возбуждения характерен для термов, мультиплетность которых отличается от мультиплетности термов основного состояния, т. е. для триплетных термов гелия. На фиг. 24, *б* функции такого типа

представлены кривыми возбуждения термов 4^3S и 3^3P. Кривая функции возбуждения достигает в этом случае резко выраженного максимума при энергии электронов, незначительно превышающей порог возбуждения, а затем быстро спадает до очень малых значений при увеличении энергии электронов в 3—4 раза. На основании фиг. 24, *б* может создаться впечатление, что терм 4^3D представляет исключение из этого правила. Хотя при малых энергиях возбуждения функция возбуждения этого терма и имеет форму, характерную для триплетных состояний, при больших энергиях она ведет себя подобно функции возбуждения терма ^1P. Однако было показано, что эта аномалия, обнаруженная также и для других термов ^3D, вызвана возбуждением уровней ^3D в результате столкновений с другими атомами гелия, возбужденными электронными ударами до состояний ^1P. Более детально это рассмотрено в гл. 7, § 8, п. 2. Истинный характер функции возбуждения электронным ударом терма ^3D подобен поведению функции возбуждения других триплетных уровней.

Тип кривой функции возбуждения термов 5^1S и 4^1D занимает промежуточное место между двумя приведенными выше типами кривых (см. фиг. 24,*в*). Эти термы, хотя и не связаны оптически с основным состоянием, обладают тем не менее такой же мультиплетностью. В таких случаях вероятность возбуждения достигает максимума при энергиях электронов, меньших, чем в случае оптически разрешенных возбуждений, приведенных на фиг. 24,*а*; затем при высоких энергиях электронов вероятность возбуждения уменьшается гораздо медленнее, чем в предыдущем случае, приведенном на фиг. 24,*б*. Следует также отметить, что функция возбуждения уровня 5^1S достигает максимального значения при меньших энергиях, чем функция возбуждения уровня 4^1D. Этот результат, справедливый и для других уровней S и D, можно связать с тем фактом, что переход $1^1S - n^1S$ оптически запрещен в гораздо более сильной степени, чем переход $1^1S - n^1D$, связанный с квадрупольным моментом.

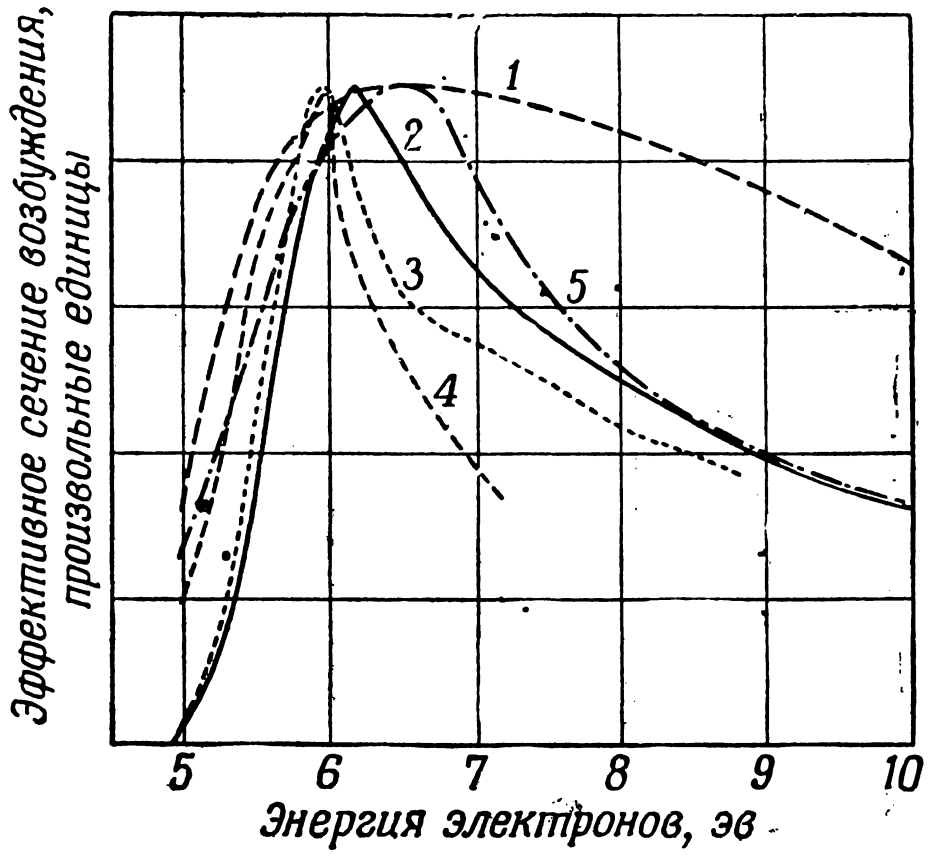
Приведенная выше классификация функций возбуждения, отражающая оптические связи возбужденного состояния с начальным состоянием, имеет большую общность (см. настоящий параграф, п. 3 и 4 и гл. 4, § 5, п. 2). Однако вопрос о том, является ли это отличие настолько явным при энергиях электронов, близких к порогу возбуждения, как это можно было бы предположить на основании оптических измерений (см. § 5, п. 2), все еще вызывает некоторые сомнения.

Следует отметить, что ни в одном из измерений не исследовались такие спектральные линии, у которых конечным состоянием является основное состояние 1^1S. Это вызвано тем, что длина волны таких линий составляет около 1000Å, т. е. находится в наиболее трудной в отношении исследований области спектра. Ввиду этого из приведенных выше экспериментов нельзя получить данные относительно возбуждения электронами уровней 2^1P и 2^3P. Некоторые данные относительно этих уровней можно получить с помощью электрических методов, рассматриваемых в § 5.

Дальнейшее рассмотрение и анализ данных, отосящихся к гелию, приведены в гл. 3, § 3, п. 5.

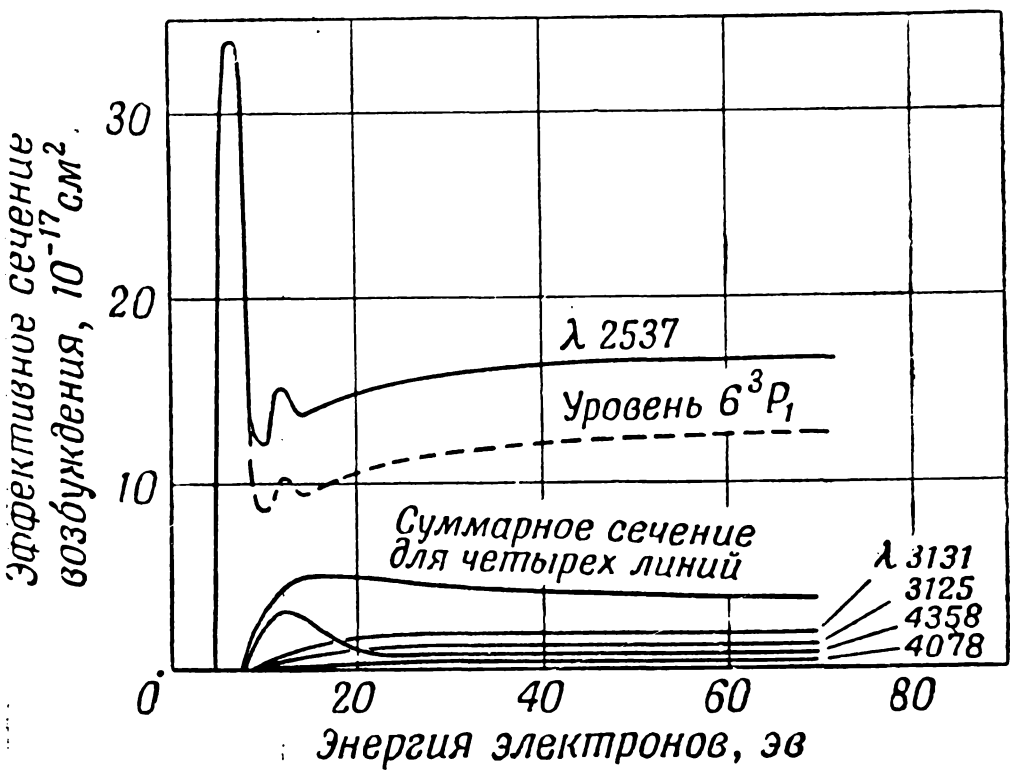
Результаты измерения функций возбуждения ртути. В отличие от измерений с гелием здесь измерялась функция возбуждения резонансной линии ртути λ 2537 ($6^1S_0 - 6^3P_1$). Эти измерения сопровождались значительными трудностями вследствие резонансного характера линии λ 2537, так как в парах ртути вне области пучка электронов происходило поглощение и вторичное излучение этой линии (см. гл. 7, § 7, п. 2). Вследствие этого результаты, полученные различными исследователями, как это видно из фиг. 25, сильно отличаются один от другого.

Орнштейн, Линдеман и Олдмен [70] измерили относительные значения функции возбуждения линий λ 3131 ($6^3P_1 - 6^3D_1$), λ 3125 ($6^3P_1 - 6^3D_2$), λ 4078 ($6^3P_1 - 7^1S_0$) и λ 4358 ($6^3P_1 - 7^3S_1$). Результаты их измерений достаточно хорошо совпали с результатами, полученными Ганле и Шаффернихтом [46], что дало возможность, зная функции возбуждения линии λ 2537, определить долю возбуждения уровня 6^3P_1, обусловленную каскадными процессами, а следовательно, и эффективное сечение возбуждения этого уровня. На фиг. 26 приведена зависимость от энергии электронов функций возбуждения ряда спектральных линий ртути, позволяющих определить функцию возбуждения уровня 6^3P_1, которая также приведена на этой фигуре.



Фиг. 25. Функции возбуждения резонансной линии Hg λ 2537 (6^1S_0—6^3P_1) вблизи потенциала ионизации по данным ряда авторов.

1— данные Брику; *2*— данные Ганле; *3*— данные Уайта; *4*— данные Остенсена; *5*— данные Орнштейна, Линдемана и Олдмена.



Фиг. 26. Функция возбуждения Hg на уровень 6^3P_1, включающая возбуждение всех основных линий данного уровня.

Поскольку линия λ 2537 связана с уровнем, мультиплетность которого отличается от мультиплетности основного состояния, то на первый взгляд следовало бы ожидать, что функция возбуждения уровня 6^3P_1 должна быть похожа на функцию возбуждения триплетов гелия (фиг. 24, *б*). Для энергий электронов, близких к порогу возбуждения, такая аналогия действительно имеет место; однако при больших энергиях функция возбуждения уровня 6^3P_1 принимает форму, характерную для функций возбуждения оптически разрешенных уровней (фиг. 24, *а*). Эта аномалия объясняется не появлением каких-то вторичных типов возбуждения (как это имеет место в случае уровней n^3D гелия), а тем, что для атомов тяжелых элементов, таких, как ртуть, уже нельзя пренебрегать спин-орбитальным взаимодействием, и, слевательно, уровень $^3P_1$ не является простым триплетом. Это ясно из того обстоятельства, что резонансная линия λ 2537 является линией, явно включающей изменение мультиплетности. Синглетная компонента этого уровня обусловливает форму кривой функции возбуждения при энергиях электронов, превышающих энергию порога возбуждения больше чем в 2—3 раза, Этот вопрос будет в дальнейшем рассмотрен в гл. 3, § 3, п. 5.

В табл. 5 приведены абсолютные значения эффективных сечений возбуждения ряда спектральных линий ртути, полученные различными исследователями. При этом никаких попыток учесть возможные ошибки, вносимые вторичными возбуждениями, не делалось, хотя для отдельных линий это, очевидно, имело серьезное значение.

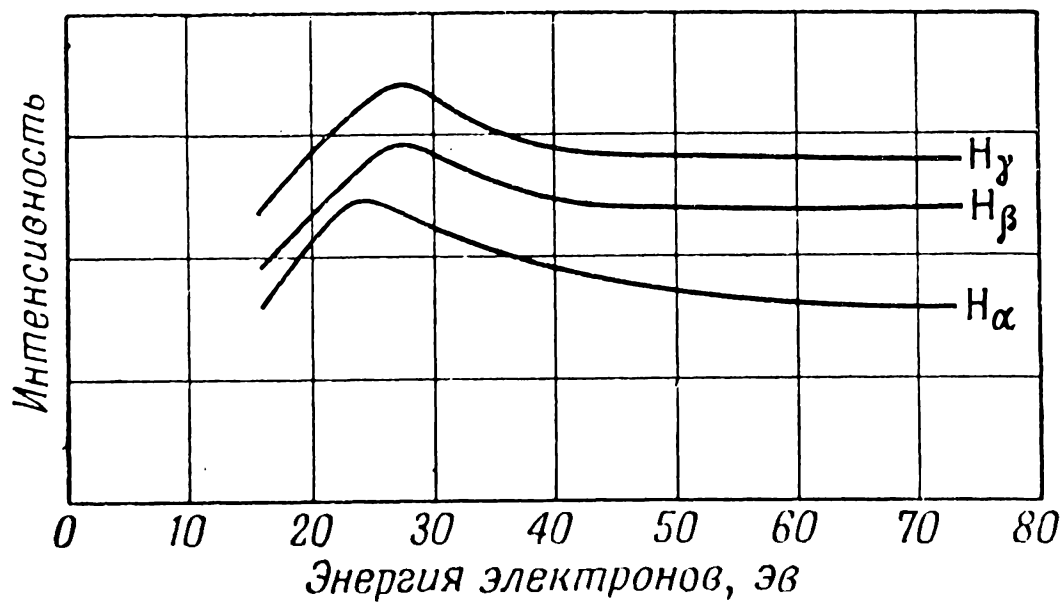
Таблица 5

Эффективные сечения Q_{jk} возбуждения линий ртути

V_{max} — энергия электронов, соответствующая максимальному значению Q_{jk} ($=Q_{jk}$ (max); Q_{jk} (60 *эв*) — эффективное сечение для электронов с энергией 60 *эв*.

Линия	Длина волны, Å	V_{max}, *эв*	Q_{jk} (max), $\times 10^{-20}$ *см*^{2}	Q_{jk} (60 *эв*), $\times 10^{-20}$ *см*^{2}	Литература
$6^1S_0 - 6^3P_1$	2537	6,5 6,5	32 000 17 000	11 000 —	[70] [47]
$6^3P_0 - 7^3S_1$	4047	11	1 320 1 725	386 315	[46] [49]
$6^3P_1 - 7^3S_1$	4358	12	2 790 4 070	822 804	[46] [48]
$6^3P_2 - 7^3S_1$	5461	12	2 290 3 150	671 569	[46] [49]
$6^3P_1 - 6^3D_1$ $6^3P_1 - 6^1D_2$	3131	50	2 000	2 000	[70]
$6^3P_1 - 6^3D_2$	3125	50	1 500	1 500	[70]
$6^3P_1 - 7^1S_0$	4078	25	720	564	[49]
$6^1P_1 - 6^3D_2$	5769	25	590 700	519 575	[46] [49]
$6^1P_1 - 6^3D_1$ $6^1P_1 - 6^1D_2$	5789	20	1 168 1 350	1 015 925	[46] [49]
$6^1P_1 - 7^1D_2$	4347	20	457 811	406 650	[46] [49]
$6^1P_1 - 8^1D_2$	3906	20	500	330	[49]
$6^1P_1 - 8^1S_0$	4916	35	305	205	[49]
$6^1P_1 - 9_1S_0$	4108	35	152	94,5	[49]
$7^1S_0 - 9^1P_1$	6234	35	260	247	[49]
$7^3S_1 - 8^1P_1$	6072	30	193	183	[49]
$7^3S_1 - 9^1P_1$	5675	—	142	132	[46]

Результаты измерений линий Бальмера. На фиг. 27 приведены кривые функций возбуждения, полученные Орнштейном и Линдеманом [52] для H_α, H_β и H_γ линии атомарного водорода. Как видно из фиг. 27, форма этих кривых в основном похожа на форму кривых, относящихся к оптически разрешенным возбуждениям He и Hg.



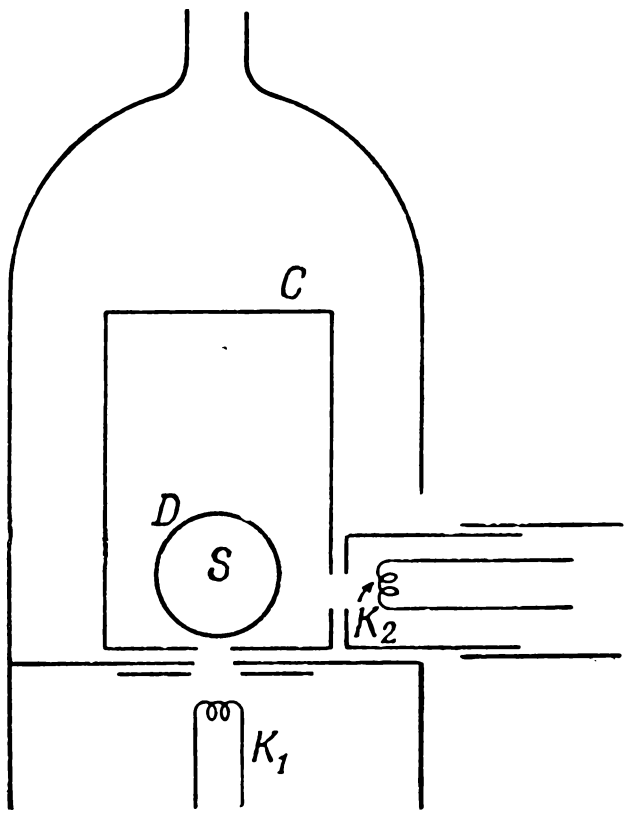
Фиг. 27. Функции возбуждения линий H_α, H_β и H_γ.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Описанные в п. 2 методы не пригодны для исследования функций возбуждения метастабильных состояний, так как в общем случае переход из таких состояний не сопровождается излучением. Для измерения концентрации метастабильных ионов принципиально применимы два оптических метода: метод абсорбции и метод аномальной дисперсии[1]).

При этом если концентрация метастабильных ионов пропорциональна скорости их возникновения, то эти методы позволяют определить функцию возбуждения метастабильного состояния.

Для определения функций возбуждения метастабильных состояний в условиях малых значений плотности тока и низких давлений, при которых исключается влияние многократных процессов, применялся только абсорбционный метод. В свою очередь метод аномальной дисперсии использовался при излучении концентрации метастабильных атомов в тлеющем разряде, что позволило непосредственно получить данные по функциям возбуждения (см. п. 5).



Фиг. 28. Схема прибора для изучения процесса возбуждения метастабильных уровней в Ne и He.

Оптический абсорбционный метод. Этот метод применили Милатц и Орнштейн [44] для измерения скорости образования метастабильных атомов неона в результате электронных ударов. Кроме того, этот же метод применили Воуденберг и Милатц [45] для измерений с гелием. Схема применявшегося ими прибора приведена на фиг. 28.

Электроны из накаливаемого оксидного катода K_1 ускорялись системой щелей и попадали в камеру C, где они улавливались. В стенках камеры имелись два круглых отверстия D, расположенные друг против друга. Через эти отверстия на щель спектрографа попадало излучение от положительного столба разряда неоновой трубки. Кассета спектрографа заменялась изогнутой щелью, причем спектограф настраивался на линию длиной волны 6402 Å. Так как эта линия соответствует переходу $p_9 - s_5$, то атомы неона, находящиеся на возбужденном уровне s_5, ее сильно поглощают. За щелью помещался фотоэлемент. При изменении разности потенциалов между катодом K_1 и камерой C менялась интенсивность излучения линии λ 6402, попадавшего на фотоэлемент. Таким образом, степень поглощения излучения при прохождении через камеру характеризовала концентрацию метастабильных атомов.

Пусть $\Delta I/I$ — относительное изменение интенсивности излучения вследствие поглощения данной линии метастабильными атомами. Тогда

$$\frac{\Delta I}{I} = l \int \frac{k_\nu d\nu}{\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ — ширина линии поглощения; k_ν — коэффициент поглощения в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$; l — длина пути пучка электронов в пространстве, содержащем возбужденные атомы. Далее известно [76], что

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\pi e^2 N_j f_{kj}}{mc},$$

[1]) Применение этих методов не ограничивается, конечно, изучением метастабильных состояний. Их можно применять и для измерения концентраций атомов, находящихся в любых возбужденных состояниях. Практически, однако, время жизни неметастабильных возбужденных состояний так коротко, что концентрация таких возбужденных атомов в обычном случае настолько мала, что применение этих методов, за исключением случая газового разряда с высокой плотностью тока, сильно затруднено.

где f_{kj} — „сила осциллятора", связанного с переходом, обусловливающим поглощение; N_j — число возбужденных атомов в единице объема. Таким образом, получаем

$$N_j = \frac{mc}{\pi e^2} \frac{\Delta\nu}{l f_{kj}} \frac{\Delta I}{I}. \qquad (2.10)$$

Отсюда, измеряя зависимость отношения $\Delta I/I$ от энергии влетающих в камеру C электронов, можно получить функцию возбуждения j-го состояния.

Вследствие наличия объемного заряда потенциал пучка электронов в точке против окна D отличался от потенциала камеры C. Для определения истинного потенциала точки S был введен дополнительный катод K_2, потенциал которого можно было изменять. При определенном значении этого потенциала в точке S начинал светиться пучок электронов, выходящий из катода K_2. Это означало, что разность потенциалов между K_2 и S точно равна потенциалу возбуждения 1-го уровня в области видимого спектра (18,4 *в*). Отсюда можно было вычислить для точки S с точностью до 1 *эв* энергию электронов, испущенных с K_1.

В опытах Воуденберга и Милатца концентрация атомов неона в состоянии s_5 была порядка $5 \cdot 10^8\ см^{-3}$, а отношение $\Delta I/I$ — примерно 0,015.

Метод аномальной дисперсии. Коэффициент преломления μ разреженного газа вблизи критической частоты определяется из выражения

$$\mu - 1 = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{F_{kj}}{\nu^2_{kj} - \nu^2},$$

где

$$F_{kj} = N_j f_{kj} (1 - G_{kj}),$$
$$G_{kj} = \frac{N_k g_j}{N_j g_k},$$
$$f_{kj} = \frac{mc^3 A_{kj}\ (g_k/g_j)}{8\pi^2 e^2 \nu^2_{kj}}.$$

В этом выражении индексы j и k относятся к начальному и конечному значениям уровней, соответствующих линиям поглощения; через N_j, N_k, g_j и g_k обозначены число соответствующих возбужденных атомов в $1\ см^3$ и статистический вес этих уровней. Величина ν_{kj} обозначает частоту линии, а A_{kj} и f_{kj} — коэффициент Эйнштейна A и „силу осциллятора" для такого перехода. Во многих случаях величина N_k/N_j мала, и G_{kj} — коэффициент отрицательной дисперсии — близок к единице. Когда это справедливо, то

$$F_{kj} = N_j f_{kj}. \qquad (2.11)$$

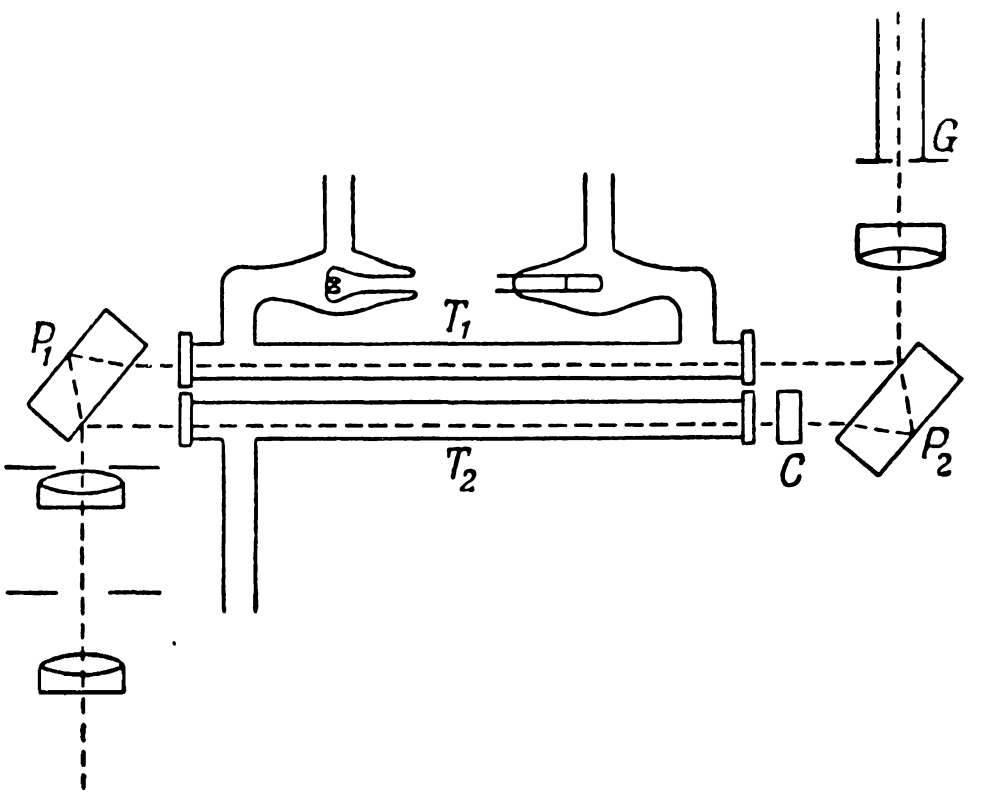
Если в газе имеются атомы в j-ом возбужденном состоянии, то, измерив значение аномальной дисперсии вблизи критической частоты ν_{kj}, можно определить F_{kj}. Затем, изменяя условия возбуждения, можно исследовать изменение концентрации возбужденных атомов.

Прибор, действие которого основывалось на этом методе, был разработан Рождественским [77, 78] и затем применен Ладенбургом и его сотрудниками для изучения возбужденных атомов в газовых разрядах (см. п. 5).

Луч света дуговой лампы S (фиг. 29) разделялся первой пластиной P_1 интерферометра Жамэна на два пучка. Один из этих лучей проходил вдоль трубки T_1 (длина трубки 50—80 *см*, диаметр примерно 1 *см*), заполненной исследуемым газом при давлении около 1 *мм рт. ст.* Другой луч проходил вдоль такой же, но откачанной трубки T_2. Затем оба когерентных луча соединялись вместе второй пластиной P_2 интерферометра. Интерференционные фигуры фокусировались на входную щель дифракционного спектрографа G, обладающего высокой дисперсией. При этом получался спектр,

пересеченный интерференционными полосами. Обычно при высокой степени дисперсии спектрографа эти полосы оказываются горизонтальными. Однако в местах, соответствующих краям спектральных линий на полосах, имеются характерные изгибы, обусловленные скачкообразным изменением коэффициента преломления вблизи критической частоты. На фиг. 30, *а* приведен снимок части спектра, полученный Ладенбургом [79] от неоновой трубки.

Большинство исследований проводилось с дополнительной плоскопараллельной пластиной *C*, которая устанавливалась на пути второго луча. Введение этой пластины позволяло получить вращение интерференционных полос по длине спектра. В этом случае, как это видно на фиг. 30,*б*, вблизи критической частоты на полосах наблюдаются характерные „крючки".

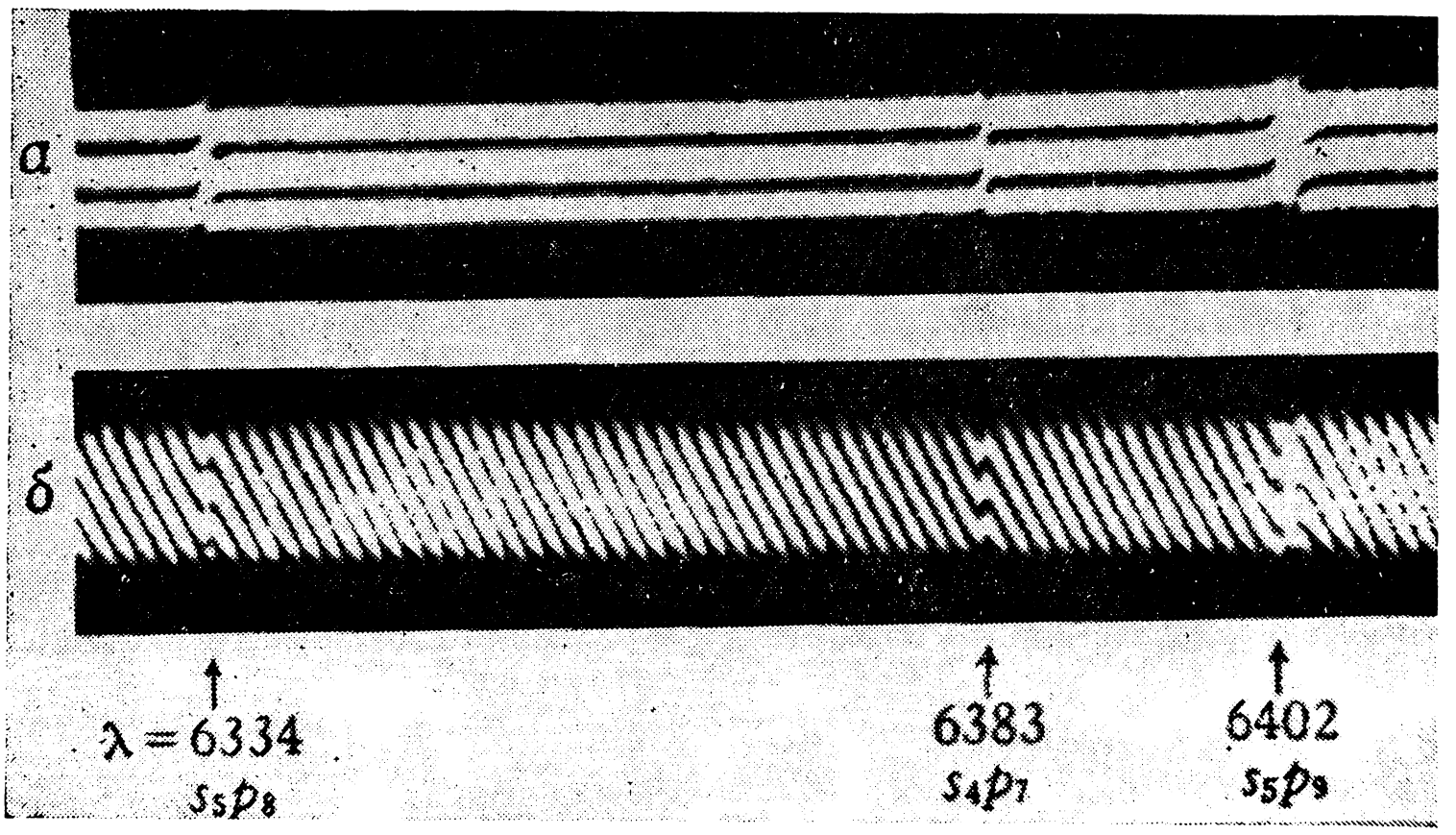


Фиг. 29. Схема прибора для измерения концентрации возбужденных атомов в газоразрядной трубке по методу аномальной дисперсии.

Из положений максимумов и минимумов на системе полос по обоим краям критической частоты можно вычислить F_{kj} по формуле

$$F_{kj} = \frac{(K\pi m\nu^3 j_k A^2)}{e^2 cl}, \qquad (2.\ 12)$$

где l — толщина слоя газа; A — разность длин волн, соответствующих „крючкам" на интерференционной полосе, расположенным симметрично относительно критической частоты; K — постоянная прибора[1]).



Фиг. 30. Аномальная дисперсия в разряде в Ne.
а — без пластины *C*; *б* — с пластиной *C*.

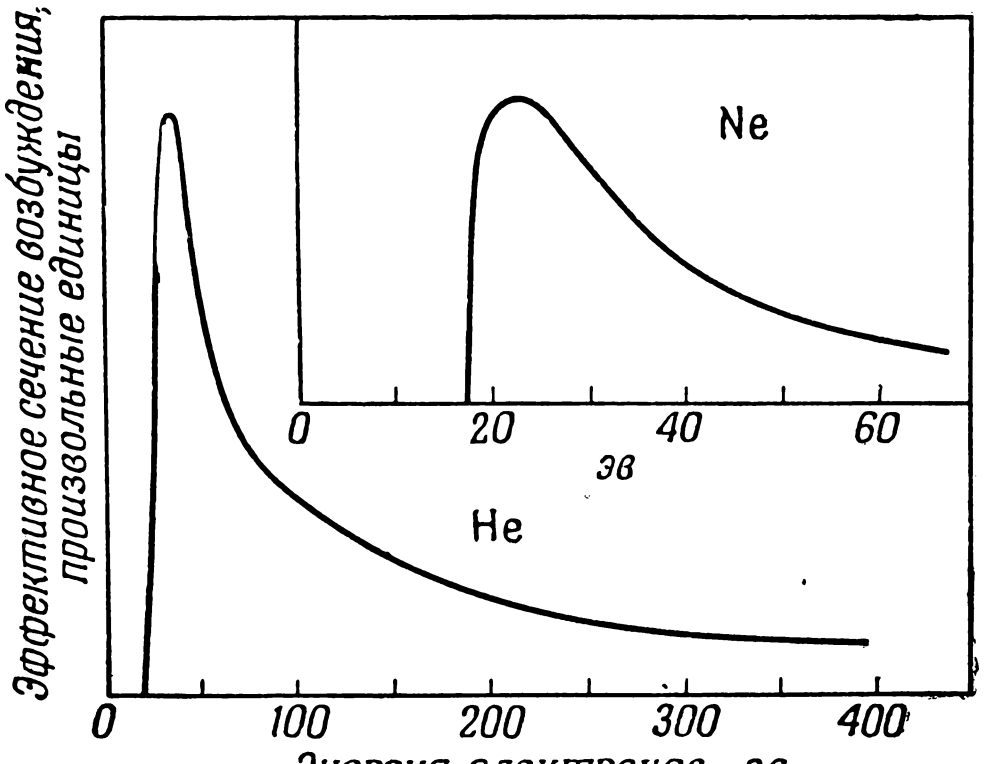
Определение абсолютных значений эффективных сечений возбуждения метастабильных атомов. Если известна сила осциллятора f_{kj}, то описанные выше методы позволяют точно вычислить величину N_j. Для не-

[1]) Если обозначить через $\Delta\lambda$ разность длин волн достаточного числа „крючков" p вблизи λ_{jk}, то $K = -p\lambda_{jk}/\Delta\lambda$.

которых случаев сила осциллятора была вычислена на основании теоретического рассмотрения[1]). Зная N_j, из геометрических соображений можно обычно оценить относительную скорость образования возбужденных атомов. Например, в опытах с неоном Милатц и Орнштейн [44] считали, что метастабильные ионы возникали на оси цилиндра и затем двигались радиально в направлении к стенкам со скоростью v, величина которой определялась температурой газа. Если n_j — скорость образования метастабильных атомов на единицу длины падающего пучка электронов, то концентрация метастабильных атомов на расстоянии r от оси $N_j(r)$ будет равна

$$N_j(r) = \frac{n_j}{2\pi v r}. \qquad (2.\ 13)$$

Величина N_j, измерявшаяся экспериментально, есть среднее значение величины $N_j(r)$ по сечению излучающего объема. Зная это среднее значение, можно, исходя из геометрии установки, вычислить величину n_j.



Фиг. 31. Функции возбуждения метастабильных уровней, измеренные абсорбционным методом.

He — данные Воуденберга и Милатца; Ne — данные Милатца и Орнштейна.

Результаты измерений функции возбуждения метастабильных состояний. На фиг. 31 приведены результаты экспериментов Воуденберга и Милатца [45] по измерению функции возбуждения электронным столкновением метастабильного гелия и результаты Милатца и Орнштейна [44] по метастабильному неону. Из приведенных на фиг. 31 кривых видно, что в обоих случаях эти функции имеют форму, характерную для возбуждения, связанного с изменением мультиплетности (ср. с фиг. 24,*б*).

5. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ

Некоторые данные по эффективным сечениям возбуждения можно получить из анализа концентрации электронов, электронной температуры и концентрации возбужденных атомов в положительном столбе тлеющего разряда. Исследования такого рода не могут, конечно, дать таких же детальных сведений, как прямые методы. Получаемые при этом методе значения эффективных сечений соответствуют некоторой средней энергии, отвечающей данному энергетическому распределению электронов в плазме газового разряда. Тем не менее такой метод позволяет иногда получить сведения, которые другим способом получить очень трудно. Например, Фабрикант с сотрудниками [82] применили его для измерения эффективных сечений возбуждения электронным ударом атомов ртути, уже находящихся в возбужденном состоянии, в то время как Моллер [83] вычислил эффективные сечения для неупругих столкновений 2-го рода электронов с возбужденными атомами. В плазме газового разряда оба эти процесса могут иметь важное значение.

Пусть n_j — концентрация атомов в плазме, находящихся в j-ом возбужденном состоянии, а n_e — концентрация электронов. Число атомов в единице

[1]) См. Хиллерааc [80], Бэйтс и Дамгаард [81].

объема плазмы, которые под действием электронных ударов переходят в течение 1 *сек* в это состояние из более низких уровней, будет

$$\alpha_j n_0 n_e + \sum \alpha_{kj} n_k n_e.$$

Первый член этого выражения характеризует непосредственный переход из основного уровня на данный уровень j, второй — переход на j-ый уровень атомов, находившихся в k-ом возбужденном состоянии. Если обозначить через Q_{0j} эффективное сечение первого из этих процессов, то

$$\alpha_j = \int_{E_j}^{\infty} f(E) Q_{0j}(E) \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} dE, \qquad (2.14)$$

где $f(E)\,dE$ — доля электронов с энергией в интервале от E до $E+dE$; E_j — энергия возбуждения. Такое же выражение получается и для α_{kj}, если заменить Q_{0j} и E_j соответственно на Q_{kj} и E_{kj}.

Число атомов в единице объема плазмы, ранее находившихся в j-ом состоянии и переходящих в течение 1 *сек* в другое состояние, будет равно

$$n_j\left(\sum \alpha_{ji} n_e + \beta_j n_e + \gamma_j n + \frac{1}{\tau_j}\right).$$

Член $1/\tau_j$ соответствует уменьшению концентрации атомов в j-ом возбужденном состоянии за счет излучения, причем τ_j — время жизни для излучения; $\sum \alpha_{ji} n_e$ — интенсивность переходов атомов в результате неупругих столкновений с электронами с j-го уровня на более высокий i-ый уровень; $\beta_j n_e$ — уменьшение концентрации атомов в j-ом состоянии вследствие неупругих столкновений 2-го рода с электронами; $\gamma_j n$ — уменьшение концентрации, вызванное потерей энергии при столкновениях с другими атомами. В разреженных газах последний член обычно мал (см. гл. 7, § 7, п. 2), и поэтому в дальнейшем он будет опущен.

Таким образом, в случае равновесия имеем

$$\alpha_j n_0 n_e + \sum \alpha_{kj} n_k n_e + \delta_j = n_j \left(\sum \alpha_{ji} n_e + \beta_j n_e + \frac{1}{\tau_j}\right), \qquad (2.15)$$

где δ_j — интенсивность переходов на j-ый уровень из более высоких уровней за счет излучения и неупругих столкновений 2-го рода.

Несмотря на сложность этого выражения, в отдельных случаях все же оказывается возможным получить некоторые данные об эффективных сечениях отдельных процессов. Получить их возможно при следующих условиях:

а) При малых плотностях тока, так как при этом n_e и n_k малы по сравнению с n_0. Кроме того, тогда и член δ_j для более высоких состояний возбуждения будет также сравнительно невелик. В этом приближении

$$\alpha_j = \frac{n_j}{n_0 n_e \tau_j}. \qquad (2.16)$$

Если, как это обычно делается, допустить, что $f(E)$ имеет максвелловское распределение, соответствующее электронной температуре T_e, т. е.

$$f(E) = 2\left(\frac{E}{\pi k^3 T_e^3}\right)^{1/2} e^{-E/kT_e},$$

то, измеряя n_e, T_e, n_j и τ_j, можно при сделанных ранее допущениях определить эффективное сечение $\bar{Q}_{0j}$, соответствующее среднему значению энергии электронов при наличии максвелловского распределения. Некоторым контролем правильности получающихся результатов может служить то, что значения $\bar{Q}_{0j}$, найденные таким способом, не должны сильно изменяться с возрастанием плотности тока в разряде.

б) Если индекс j относится к первому возбужденному состоянию, то член α_{kj} в левой части выражения (2.15) будет равен нулю, а член $\beta_j n_e$ в правой части обычно будет много больше члена $\sum \alpha_{ji} n_e$. Это объясняется тем, что при столкновениях с медленными электронами, которые при максвелловском распределении составляют основную часть всех электронов, наибольшую вероятность будут иметь неупругие столкновения 2-го рода. Пренебрегая и здесь величиной δ_j, получаем при любом значении плотности тока

$$\alpha_j n_0 n_e = n_j \left(\beta_j n_e + \frac{1}{\tau_j}\right). \tag{2.17}$$

Из экспериментов с малой плотностью тока можно получить значение $\bar{Q}_{0j}$ и таким образом определить α_j. Результаты опытов с большими плотностями тока позволяют определить β_j, а следовательно, и среднее эффективное сечение неупругих столкновений 2-го рода $\bar{Q}_{j0}$.

в) Если индекс j относится не к первому возбужденному состоянию, то при больших плотностях тока пренебрегать членом $\sum \alpha_{ki} n_k n_e$ нельзя. Наоборот, этот член может быть наиболее существенным в выражении (2.15). Например, если существенное значение имеет только какое-то одно промежуточное состояние k, то

$$\alpha_j n_0 n_e + \alpha_{kj} n_k n_e = \frac{n_j}{\tau_j}. \tag{2.18}$$

В этих условиях отнесенная к 1 $см^3$ и определяемая членом n_j/τ_j интенсивность излучения, испускаемого в 1 $сек$ атомами, находящимися в j-ом возбужденном состоянии, будет при увеличении плотности тока в отличие от предыдущего случая возрастать. Так же, как и ранее, эксперименты с малой плотностью тока позволяют определить значение $\bar{Q}_{0j}$, в то время как в опытах с большой плотностью тока определяется $\bar{Q}_{jk}$.

Для определения n_e и T_e можно применить обычный метод зондов Ленгмюра. Значение τ_j можно определить, измеряя естественную ширину спектральных линий, возникающих при переходах в j-ое состояние. Если b_j — ширина j-го состояния по шкале частот, то среднее время жизни $\tau_j = {}^1/_2 \pi b_j$. Для определения n_j применялись оба оптических метода, описанные в § 4, п. 4. Моллер для этой цели [83] использовал энергетические соотношения для положительного столба разряда.

Оптические методы определения концентраций возбужденных атомов в газовом разряде. Принципы оптических методов определения концентраций возбужденных атомов уже были описаны в п. 4 в связи с измерением функций возбуждения метастабильных уровней. Абсорбционный метод применялся для определения концентраций возбужденных атомов для разрядов в Cs [83], Ne [84] и Hg [85].

Метод аномальной дисперсии использовался для измерения концентраций возбужденных атомов в разрядах в Ne и He [86—91].

Если одновременно с измерением значения аномальной дисперсии F_{kj} вблизи критической частоты ν_{jk} измерить также истинную интенсивность H_{kj} испускаемой разрядом линии, которая соответствует переходу $k \longrightarrow j$, то это позволит определить относительную концентрацию атомов, находящихся в j-ом и k-ом возбужденных состояниях, не прибегая к вспомогательной величине „силы осциллятора“ f_{kj}. Так как в этом случае

$$F_{kj} = N_j f_{kj}, \tag{2.11}$$

$$H_{kj} = N_k A_{kj} h\nu_{kj}, \tag{2.19}$$

то

$$\frac{H_{kj}}{F_{kj}} = \left(\frac{g_i N_k}{g_k N_j}\right)\left(\frac{8\pi^2 e^2 \nu_{kj}^3 h}{mc^3}\right), \tag{2.20}$$

откуда можно вычислить значение N_k/N_j [1]).

Определение величины n_j из уравнения баланса энергии. Моллер [83] применил метод, в котором для определения n_j измерялись мощность, затрачиваемая на единицу длины положительного столба, и мощность, уносимая ионами к стенкам разрядной трубки. Разность между этими двумя величинами приравнивалась энергии, переходящей в единицу времени в излучение на единице длины столба. Исследование спектра излучения положительного столба показывает, что почти вся излучаемая энергия концентрируется в нескольких близких по частоте спектральных линиях. Разделив количество излучаемой энергии на среднее значение энергии квантов этих линий, можно получить число квантов n_j/τ_j, испускаемых в 1 *сек* из единицы объема.

Результаты измерения эффективного сечения неупругих столкновений 2-го рода и эффективного сечения возбуждения уже возбужденных атомов на более высокий уровень. Применив для определения n_j абсорбционный метод, Фабрикант [82] получил усредненные значения эффективных сечений возбуждения $\bar{Q}_j$ для ртути и инертных газов, достаточно хорошо совпадающие с результатами более непосредственных методов.

Моллер [83] применил свой метод вычисления величины n_j, использовав данные, полученные Киллианом [92], для определения усредненных эффективных сечений возбуждения $\bar{Q}_{0j}$ и усредненных эффективных сечений дезактивации $\bar{Q}_{j0}$ для состояний $6^3P_{0,1,2}$ ртути. Полученные результаты приведены в табл. 6. Усредненные эффективные сечения возбуждения $\bar{Q}_{0j}$ можно сравнить с максимальным значением эффективного сечения порядка $3{,}2\cdot10^{-16}$ *см*^{2}, полученным Орнштейном, Линдеманом и Олдменом [2]), и со значением $1{,}7\cdot10^{-16}$ *см*^{2}, полученным Брику для уровня 6^3P_1 ртути (см. табл. 5).

Таблица 6

Давление газа в области разряда, *мм рт. ст.*	0,0002	0,001	0,0053
Электронная температура, *эв*	3,27	2,37	1,71
$\bar{Q}_{0j}$ (неупругих столкновений), *см*^{2} . . .	$6{,}8\cdot10^{-16}$	$3{,}55\cdot10^{-16}$	$1{,}2\cdot10^{-16}$
$\bar{Q}_{j0}$ (неупругих столкновений 2-го рода), *см*^{2}	—	$5{,}2\cdot10^{-16}$	$6{,}6\cdot10^{-16}$

[1]) Из многочисленных работ, посвященных таким исследованиям, в качестве примера сошлемся на работы [140, 142], где показано, что при внесении поправок на вторичные электроны с плотностями более 10^{12} ход кривых функции возбуждения для ртути при энергии электронов 500—10 000 *эв* соответствует формуле Мотта и Месси.— *Прим. ред.*

[2]) Эта величина выведена из полученного ими графика для относительного эффективного сечения возбуждения линий λ 4358 и λ 2537.

Фабрикант [93] использовал результаты, полученные Клярфельдом [94] для вычисления усредненных эффективных сечений возбуждения паров ртути.

Процессы многократного возбуждения атомов в газовом разряде исследовали Фабрикант и Цирг [82]. Они изучали интенсивность линий ртути λ4047, λ4358 и λ5461, соответствующих переходам $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$, в зависимости от величины тока разряда. Очевидно, что состояние 7^3S_1 могло быть возбуждено как в результате перехода из основного состояния, так и в результате вторичного процесса при столкновениях электронов с атомами, уже возбужденными до состояния $6^3P_{0,1,2}$.

Все это дает основание пользоваться соотношением (2.18). Ввиду того что величина n_e пропорциональна разрядному току, следует ожидать, что зависимость интенсивности излучаемых линий I от силы тока i будет выражаться соотношением

$$I = ai + bi^2,$$

причем a и b — положительны. Фабрикант и Цирг подтвердили это соотношение и, использовав полученные значения величин a и b, оценили усредненные эффективные сечения для двух процессов возбуждения. Они обнаружили, что в разряде с электронной температурой 3 *эв* среднее эффективное сечение перехода $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ оказалось в 13 раз больше эффективного сечения прямого перехода $6^1S_0 - 7^3S_1$. При этом значение среднего эффективного сечения неупругих столкновений электронов с атомами, находящимися в возбужденном состоянии 6^3P, достигало величины около $4 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}.

Клярфельд [95] произвел оценку эффективного сечения ионизации атомов ртути, возбужденных до состояний $6^3P_{0,1,2}$, использовав для этого данные по зондовым измерениям ионной концентрации в разряде в ртути. При этом он пришел к заключению, что такое эффективное сечение ионизации для ртути на порядок больше величины эффективного сечения ионизации из основного состояния.

Вывод среднего значения эффективного сечения возбуждения и условия баланса энергии в диффундирующем электронном облаке [96]

Если под действием постоянного электрического поля напряженностью F электронное облако диффундирует в газе с давлением p, то возникающее возбуждение и ионизация атомов газа будут определяться как средней энергией электронов, так и их распределением по энергиям. При изучении газового разряда коэффициентом ионизации η обычно называют среднее число ионов, которые создаются электроном, прошедшим разность потенциалов в 1 *в* в газе с давлением 1 *мм рт. ст.* Если $f(E)\,dE$ — функция распределения электронов по энергиям, то для η получим

$$\eta = N \int_{E_i}^{\infty} f(E)\, Q_i \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} \frac{dE}{Fw}, \qquad (2.21)$$

где w — скорость дрейфа электронов; Q_i — эффективное сечение ионизации; N — число атомов газа в 1 *см*^{3}. Это выражение вытекает из того, что истинная длина пути электрона, обладающего скоростью v и прошедшего в направлении поля расстояние dx, будет $v\,dx/w$. Так как w и $f(E)$ зависят от F/p, то η будет также функцией F/p. Коэффициент возбуждения k-го дискретного состояния ξ_k и коэффициент упругих столкновений $\varkappa$ также можно выразить через соответствующие эффективные сечения Q_k и Q_0.

Рассмотрим стационарное состояние, которое возникает при прохождении в газе электронного тока i, причем среднее значение энергии электронов равно $\bar{E}$. Энергия $i\delta V$, получаемая электронами от поля при прохождении разности потенциалов δV, расходуется как на ионизацию, возбуждение и упругие

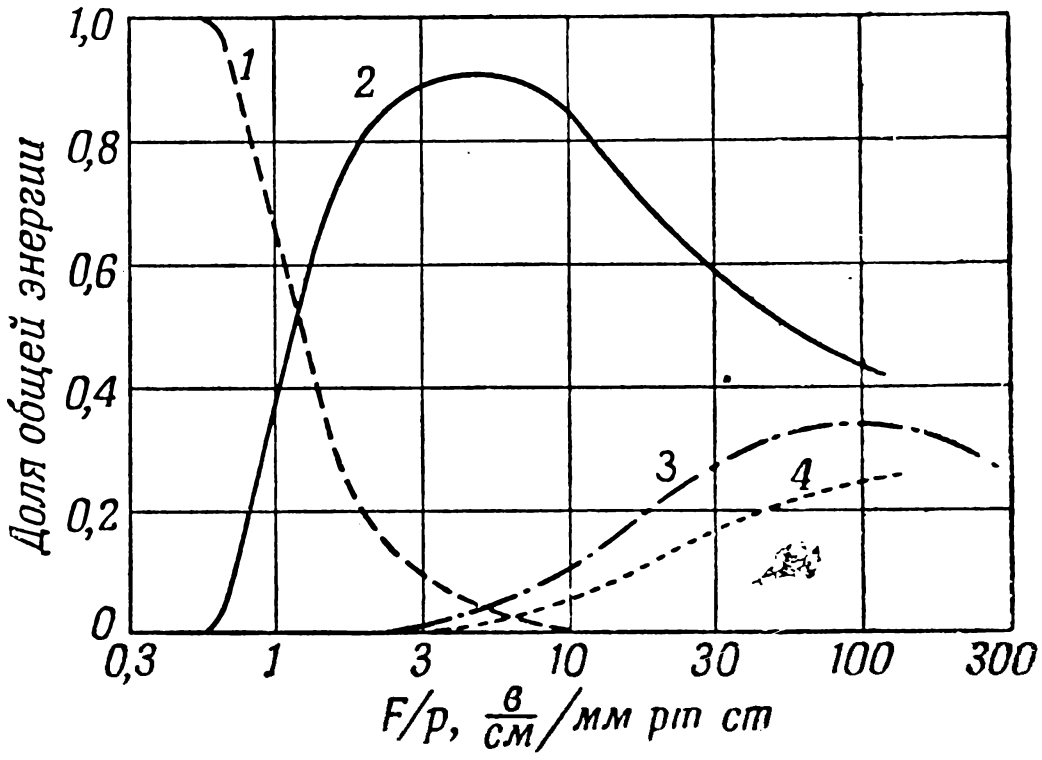
столкновения, так и на ускорение вторичных электронов, возникших в результате ионизации. Таким образом, уравнение баланса энергии имеет вид

$$i\delta V = i\sum_k \xi_k E_k \delta V + i\eta E_i \delta V + i\varkappa\lambda \bar{E}\delta V + i\eta \bar{E}\delta V, \qquad (2.22)$$

где λ — среднее значение энергии, теряемой электроном при упругом столкновении. Отсюда получаем

$$\eta E_i + \eta\bar{E} + \varkappa\lambda\bar{E} + \sum \xi_k E_k = 1. \qquad (2.23)$$

При этом η и $\bar{E}$ можно определить в функции F/p (см. гл. 1, § 5, п. 3 и § 6). Величина λ для атомарных газов приближенно равна $8m/3M$, где M — масса атома газа. Величину $\varkappa$ можно получить с достаточной точностью, приняв Q_0 равным полному эффективному сечению (а не действительному эффективному сечению упругих столкновений), значения которого определялись опытами Рамзауэра и методом диффузии (см. гл. 1, § 3). Так как E_i и E_k известны, то можно получить данные относительно величины ξ_k, а отсюда и $\bar{Q}_k$.



Фиг. 32. Относительные значения потери электронами энергии в Ne, иллюстрирующие роль различных процессов в потере электронами энергии, приобретаемой от электрического поля.

1 — относительная потеря энергии, обусловленная упругими столкновениями; *2*—относительная потеря энергии, обусловленная возбуждением атомов Ne; *3* — относительная потеря энергии, обусловленная ионизацией; *4*— относительная потеря энергии, обусловленная ускорением вторичных электронов.

Подобный анализ для неона был выполнен Пеннингом [97]. На фиг. 32 приведены полученные Пеннингом относительные значения различных членов, входящих в уравнение (2.23) в зависимости от средней энергии электронов. С помощью методов, описанных в гл. 3, § 4, п. 3, можно получить форму функции распределения по энергиям $f(E)$, входящую в выражение (2.21) с учетом неупругих столкновений, с точностью, достаточной для определения абсолютного значения $\sum Q_k$ для возбуждений при энергиях, близких к порогу. Однако такое исследование до сих пор не проведено.

§ 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ

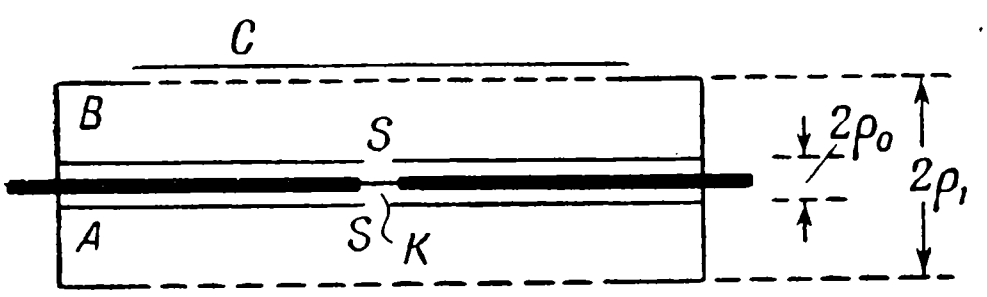
1. ДИФФУЗИЯ В ГАЗЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ, ДОСТАТОЧНОЙ ДЛЯ НЕУПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Бо́льшая часть электрических методов, которые применялись до настоящего времени при исследованиях эффективных сечений возбуждения, страдает тем недостатком, что они учитывают только электроны, рассеянные в пределах ограниченного диапазона углов. Это не дает возможности измерить полное эффективное сечение возбуждения на данный уровень, если только не известно угловое распределение неупруго рассеянных электронов. Существует, однако, электрический метод, свободный от этого недостатка, который применим, в частности, для изучения характера поведения функции

возбуждения при энергиях, близких к потенциалу ионизации. Этот метод основан на анализе распределения по энергиям движущихся в газе электронов, обладающих энергией, достаточной для возбуждения атомов газа.

Рассмотрим электроны со средней скоростью $\bar{v}$, которые диффундируют в газе с давлением p в области между двумя коаксиальными цилиндрами A и B с радиусами ρ_0 и ρ_1 (фиг. 33). Предполагается, что электрического поля между цилиндрами нет. Прежде всего вычислим среднее число столкновений, которые испытывает электрон, диффундирующий от внутреннего цилиндра к внешнему.

Пусть J — число электронов, приходящих в 1 *сек* на единицу поверхности внешнего цилиндра радиуса ρ_1. Если D — коэффициент диффузии электронов в газе, а $n_e(\rho)$ — их концентрация на расстоянии ρ от оси цилиндра, то



Фиг. 33. Схема прибора Майер-Лейбница для изучения эффективных сечений возбуждения методом диффузии.

$$2\pi\rho_1 J = -2\pi\rho D\frac{dn_e}{d\rho}. \quad (2.24)$$

Решая это уравнение при условии, что $n_e = 0$ при $\rho = \rho_1$, получаем

$$n_e = \left(\frac{J\rho_1}{D}\right)\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho}\right). \quad (2.25)$$

Из общего числа электронов, находящихся на расстоянии ρ от оси, часть их α, которая является функцией ρ, в конечном счете попадет на внешний цилиндр, тогда как другая часть $1-\alpha$ в результате диффузии вернется на внутренний цилиндр. Каждый электрон в единицу времени испытывает в среднем $n\bar{Q}\bar{v}$ столкновений, где $\bar{Q}$ — полное среднее эффективное сечение, а n — число атомов газа в единице объема. Число столкновений в области между цилиндрами, испытываемых за единицу времени электронами, которые в конечном счете попадут на поверхность внешнего цилиндра, будет

$$n\bar{Q}\bar{v}\int_{\rho_0}^{\rho_1}\alpha n_e(\rho)\left(\frac{\rho}{\rho_1}\right)d\rho. \quad (2.26)$$

Если в единицу времени на единицу поверхности внешнего цилиндра попадет J электронов, то среднее число столкновений ν, которое они должны были при этом испытать, будет определяться формулой

$$\nu = \frac{n\bar{Q}\bar{v}}{J\rho_1}\int_{\rho_0}^{\rho_1}\alpha\rho n_e(\rho)\,d\rho = \frac{n\bar{Q}\bar{v}}{D}\int_{\rho_0}^{\rho_1}\alpha\rho\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho}\right)d\rho. \quad (2.27)$$

Остается определить α. Это делается следующим образом. Предположим, что на расстоянии ρ ($\rho_0 < \rho < \rho_1$) существует источник, испускающий электроны во всех направлениях, причем на единицу поверхности внешнего цилиндра попадает за единицу времени j_1 электронов, а на единицу поверхности внутреннего цилиндра — j_0 электронов.

Уравнение диффузии (2.24) с граничными условиями $n_e = 0$ при $\rho = \rho_0$ и $\rho = \rho_1$ дает возможность получить два решения для плотности электронов на расстоянии ρ от оси цилиндров

$$\begin{aligned} n'_e(\rho) &= \left(\frac{j_1\rho_1}{D}\right)\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho}\right), \\ n^0_e(\rho) &= \left(\frac{j_0\rho_0}{D}\right)\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Если положить $n'_e = n^0_e$, то задача с таким гипотетическим источником, рас-

положенным на расстоянии ρ от оси, совпадает с задачей, решение которой мы ищем, т. е.

$$j_1\rho_1 \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho}\right) = j_0\rho_0 \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right). \tag{2.29}$$

Но так как $j_1\rho_1$ и $j_0\rho_0$ пропорциональны общему числу электронов, попадающих в единицу времени соответственно на внешний и внутренний цилиндры, то

$$\alpha = \frac{j_1\rho_1}{j_1\rho_1 + j_0\rho_0} = \frac{\ln(\rho/\rho_0)}{\ln(\rho_1/\rho_0)}. \tag{2.30}$$

Подставляя значение α в выражение (2.27), получаем формулу для среднего числа столкновений ν, испытываемых электронами, попадающими на внешний цилиндр,

$$\nu = \frac{n\bar{Q}\bar{v}}{D}\frac{1}{\ln(\rho_1/\rho_0)}\int_{\rho_0}^{\rho_1}\rho\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho}\right)\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)d\rho = \frac{n\bar{Q}\bar{v}}{4D}\left\{\rho_0^2 + \rho_1^2 - \frac{\rho_1^2 - \rho_0^2}{\ln(\rho_1/\rho_0)}\right\}. \tag{2.31}$$

Это выражение вывели Гаррис и Герц [98].

Коэффициент диффузии D с хорошим приближением равен

$$D = \frac{\bar{v}}{3nQ_d}, \tag{2.32}$$

где Q_d — эффективное сечение диффузии, которое рассматривалось в гл. 1, § 5, п. 1. Отсюда следует

$$\nu = \frac{3}{4}\bar{Q}Q_d n^2\left\{\rho_1^2 + \rho_0^2 - \frac{\rho_1^2 - \rho_0^2}{\ln(\rho_1/\rho_0)}\right\}. \tag{2.33}$$

Пусть в общем числе столкновений η есть доля неупругих столкновений. Тогда, если J_1 — число электронов, которые попали бы на единицу поверхности A в единицу времени без заметной потери энергии в отсутствие неупругих столкновений, а J — истинное число пришедших электронов, то

$$J = J_1 e^{-\nu\eta}.$$

Таким образом, оценив величину J/J_1, можно определить $\nu\eta$ и с помощью выведенного для ν выражения (2.33) вычислить значение полного эффективного сечения возбуждения.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ

На фиг. 33 приведена схема прибора, применявшегося Майер-Лейбницом [99], использовавшим метод диффузии для исследования возбуждения в He, Ne и Ar.

Столкновения электронов с атомами в этом приборе происходили в рабочем пространстве между двумя коаксиальными цилиндрами A и B. Радиусы цилиндров были соответственно 1,5 и 25 *мм*, длина — 150 *мм*. В центральной плоскости полого цилиндра A имелась щель S шириной 0,2 *мм*. Внутри цилиндра A, как это показано на схеме, размещался вольфрамовый катод K. Испускаемые этим катодом электроны поступали через щель S в свободное от действия поля пространство между A и B, заполненное исследуемым газом с давлением 0,1 *мм рт. ст.* Электроны, движущиеся между цилиндрами A и B, многократно сталкивались с атомами газа. Внешний цилиндр B на большей части длины представлял собой очень мелкую проволочную сетку с ячейками размером 0,25 *мм*. Эта сетка окружена коллекторным

электродом C, находящимся от нее на расстоянии 1,5 *мм*. Между B и C можно было прикладывать задерживающее напряжение, с помощью которого анализировалось распределение по энергиям электронов, достигавших цилиндра B.

Сила тока на коллекторе C измерялась в функции ускоряющей разности потенциалов V между K и A при значении задерживающего потенциала U между B и C, которая подбиралась таким образом, чтобы отношение U/V оставалось постоянным (и равным $^1/_3$). Если не учитывать отражения электронов от цилиндра C, то следует ожидать, что величина тока на цилиндр C при условии постоянства отношения U/V должна оставаться постоянной и не зависеть от V. Однако как только энергия электронов V достигает величины, достаточной для возбуждения одного из уровней атомов газа, число электронов, попадающих на коллектор C, резко уменьшается. Это уменьшение тока позволяет оценить абсолютное значение интенсивности возбуждения соответствующего состояния атомов.

На фиг. 34,*а* приведены характерные результаты, полученные Майер-Лейбницом для гелия при давлении 0,326 *мм рт. ст.* Ток i резко падает при напряжении 19 *в*, что указывает на наличие критического потенциала. Пунктирной линией на этой фигуре показан ход кривой, который имел бы место при отсутствии неупругого рассеяния.

Пусть i_0 — сила тока на коллектор C, который был бы при отсутствии неупругих столкновений, а i — действительно наблюдаемая сила тока. Тогда $i = i_0 e^{-\nu\eta}$, откуда способом, описанным выше, можно вычислить значение $\eta\bar{Q}$ — эффективное сечение неупругих столкновений.

При наличии электронов, энергия которых превышает потенциал ионизации, возникают ионы, наличие которых вносит ошибки в измерения. Был предложен способ, позволяющий уничтожить влияние возникающих ионов.

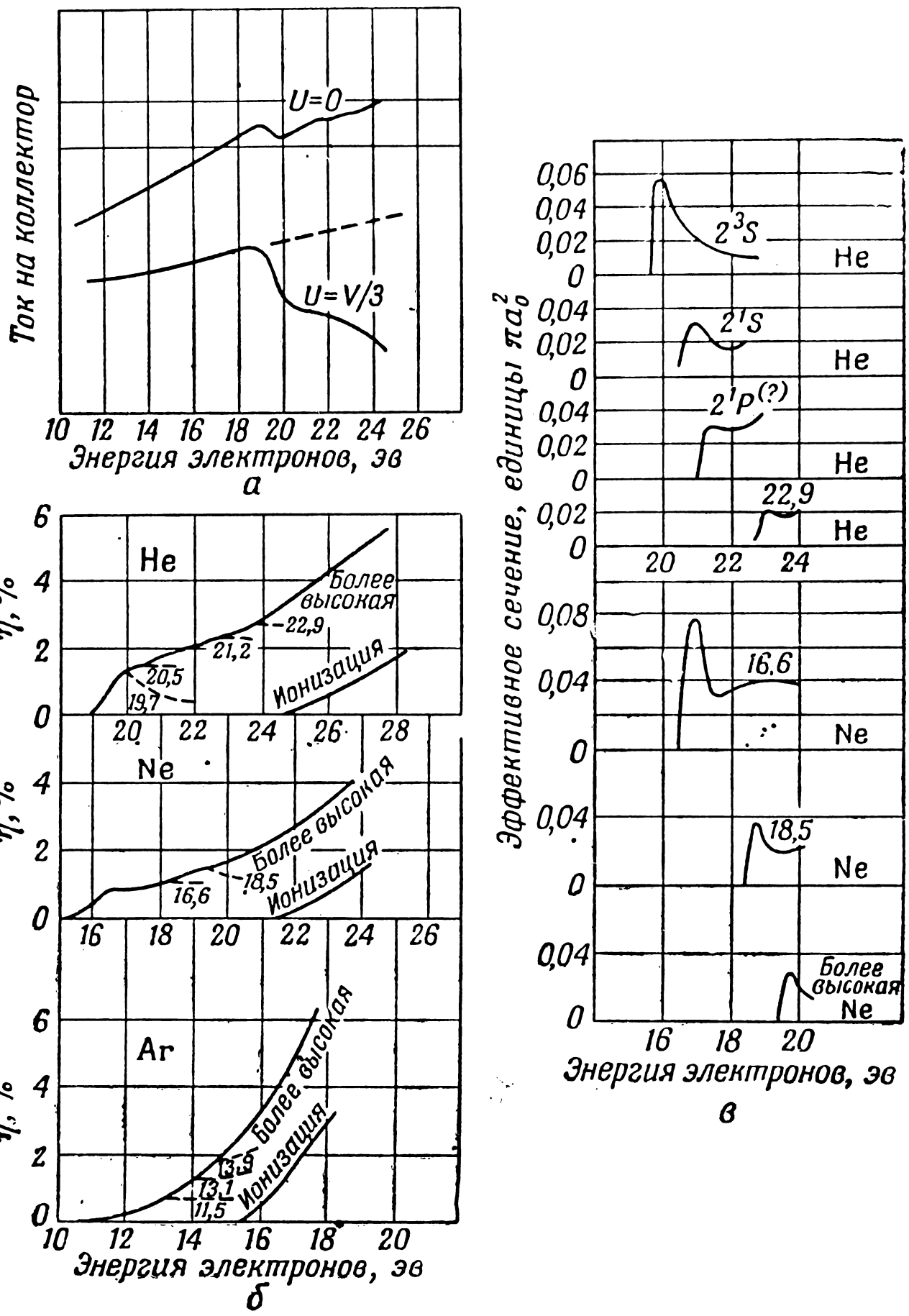
При общем числе столкновений ν число электронов, претерпевших неупругие столкновения, пропорционально $1 - e^{-\nu\eta}$. Для данной энергии электронов определенная часть этих столкновений вызовет ионизацию. Если сообщить коллектору C потенциал, достаточный для задержки всех электронов, то число ионов I, попавших на него,. будет равно $I_s(1 - e^{-\nu\eta})$, где I_s — величина положительного ионного тока насыщения при очень высоком давлении газа. Таким образом, измерив I_s и получив значения I при заданном давлении, соответствующем заданному значению ν, можно определить величину η.

Вероятности различных типов возбуждения для каждого значения начальной энергии определялись с помощью анализа получающегося распределения электронов по энергиям после столкновений, для чего измерялось относительное число электронов, потерявших ту или другую долю своей энергии. Чтобы отделить ионизующие столкновения от столкновений, сопровождающихся возбуждением атомов, были использованы данные Смита [3,4] по эффективным сечениям ионизации.

На фиг. 34,*б* и *в* приведены кривые Майер-Лейбница и их анализ. Майер-Лейбниц считал, что точность его измерений — порядка 20%, причем отличие полученных им результатов от данных по ионизации, полученных Смитом, укладывается в этих пределах.

На приведенных кривых наблюдается очень резкое возрастание эффективного сечения возбуждения до его максимального значения при ускоряющем потенциале V, превышающем потенциал возбуждения меньше чем на 1 *в*. Такой ход кривой можно было бы ожидать в случае потенциала возбуждения 19,7 *в*, соответствующего переходу $1^1S - 2^3S$ с изменением мультиплетности, и, возможно, для потенциала 20,5 *в*, соответствующего в гелии оптически запрещенному переходу $1^1S - 2^1S$; однако такой характер кривой, полученный Майер-Лейбницом для оптически разрешенного перехода $1^1S - 2^1P$, соответствующего потере электроном энергии 21,2 *эв*, является

неожиданностью. Правда, недостаточная точность измерений ставит эти результаты под сомнение. Тем не менее Сейлер [100], применявший аналогичные методы, получил доказательства существования подобного максимума



Ф и г. 34. Определение эффективных сечений возбуждения для He, Ne и Ar (по методу Майер-Лейбница).

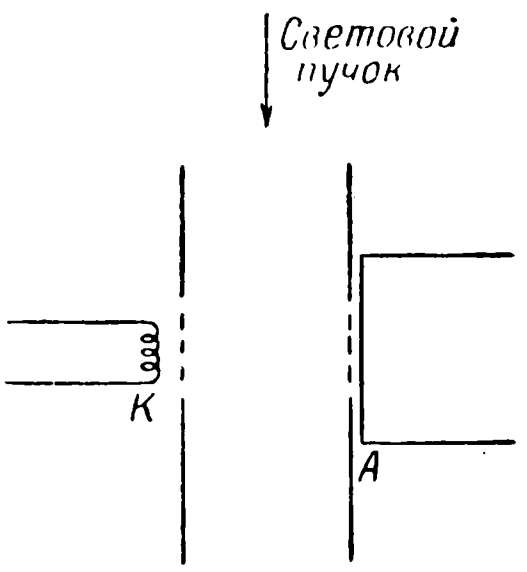
а — зависимость тока коллектора от энергии электронов; при энергии 19,7 *эв* кривые имеют сильный излом; *б* — относительная доля неупругих столкновений в зависимости от энергии электронов; *в* — функции возбуждения отдельных уровней, полученные с помощью кривых, приведенных на фиг. *б*. Кривые ионизации взяты из результатов измерений Смита (см. § 2, п. 3).

в парах ртути для перехода $6^1S_0 - 6^1P_1$. Бреттэн [101], применявший аппаратуру, позволяющую улавливать электроны, рассеянные в результате неупругих столкновений в пределах большого (но неопределенного) угла (включая и нулевой угол), также обнаружил эффект подобного рода. Этот вопрос будет в дальнейшем рассмотрен в гл. 3, § 3, п. 5.

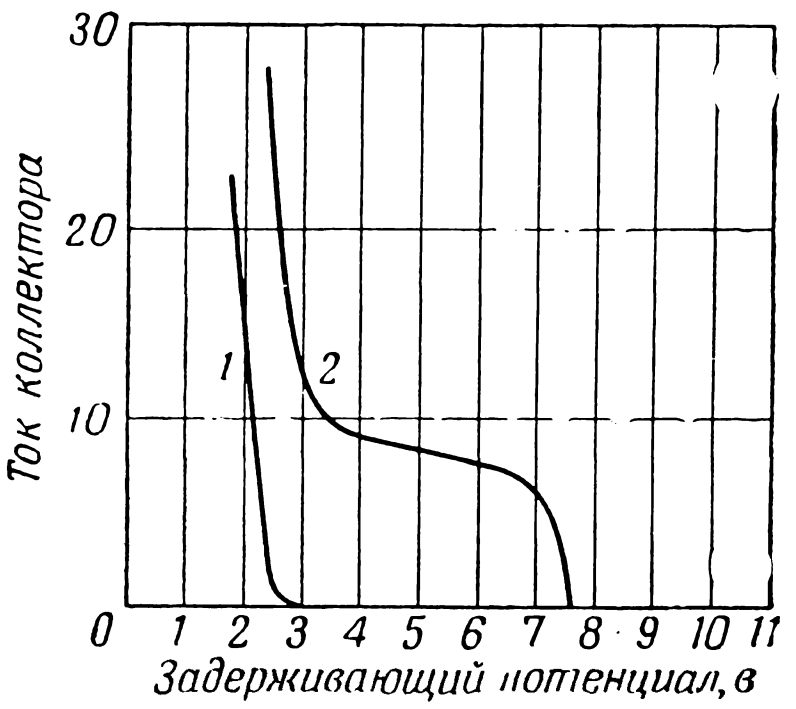
3. РЕГИСТРАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НЕУПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ 2-ГО РОДА ЭЛЕКТРОНОВ С ВОЗБУЖДЕННЫМИ АТОМАМИ

Анализ природы разряда, приведенный в § 4, п. 5, позволил предположить, что в положительном столбе газового разряда важное значение имеют процессы неупругих столкновений 2-го рода, при которых электрон приобре-

тает добавочную энергию в результате столкновения с возбужденным атомом. Оказалось возможным оценить эффективные сечения для таких процессов. Однако попытки обнаружить эти процессы непосредственным измерением увеличения энергии пучка электронов, проходящего через газ с некоторой концентрацией возбужденных атомов, натолкнулись на большие трудности.



Фиг. 35. Схема прибора Латышева и Лейпунского для исследования столкновений 2-го рода между электронами и метастабильными атомами Hg (в возбужденном состоянии 6^3P_0).



Фиг. 36. Зависимость тока коллектора от задерживающего потенциала.

1 — рабочее пространство между G_1 и G_2 не освещено; *2* — рабочее пространство между G_1 и G_2 освещено.

Кривая *2* включает значительную поправку на фотоэмиссию с коллектора. Энергия падающих электронов равна 2,5 *эв*; при освещении рабочего пространства максимальное значение энергии электронов —7,2 *эв*, при этом электрон получает энергию 4,7 *эв* от возбужденных атомов, совершивших переход 6^3P_0—6^1S_0.

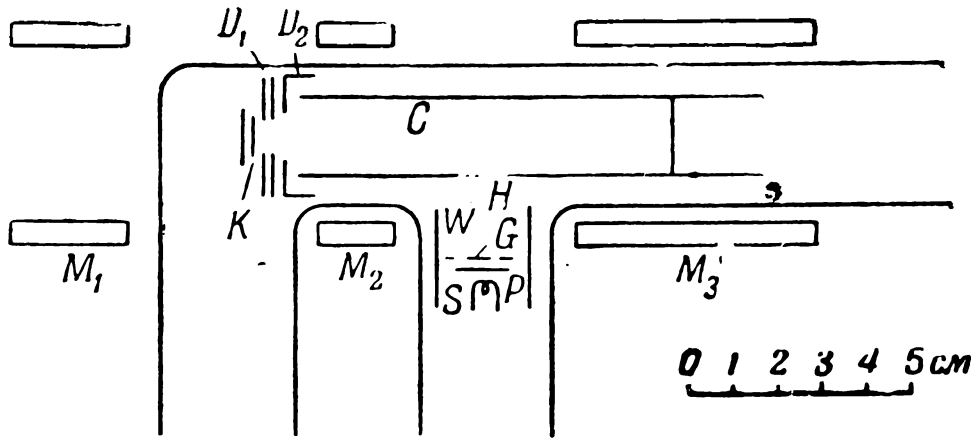
Латышев и Лейпунский [102] доказали существование неупругих столкновений 2-го рода в парах ртути, где имеет место переход метастабильных атомов, находящихся в возбужденном состоянии 6^3P_0, в начальное состояние с передачей сталкивающемуся электрону энергии в 4,7 *эв*. Принципиальная схема применявшейся ими установки приведена на фиг. 35. Электроны, выходящие из катода K, ускорялись и проходили через сетку G_1. После этого они попадали на анод через вторую сетку G_2, поддерживаемую при том же потенциале, что и G_1. Задерживающий потенциал, приложенный между второй сеткой G_2 и анодом A, позволял анализировать электроны по скоростям. В пространстве между сетками G_1 и G_2 находились пары ртути при давлении 0,01 *мм рт. ст.* Это пространство освещалось ртутной лампой, спектральная линия λ 2537 которой вызывала возбуждение паров ртути, создавая некоторую концентрацию метастабильных атомов ртути 6^3P_0.

Анализ пучка электронов по скоростям производился как при наличии метастабильных атомов, так и в отсутствие их. На фиг. 36 приведены кривые зависимости тока коллектора от величины задерживающего потенциала при значении ускоряющего потенциала между K и G_1 2,5 *в*, полученные как при наличии метастабильных атомов, так и без них. Из этих кривых видно, что, когда пространство между G_1 и G_2 освещается ртутной лампой, максимальная энергия электронов равна 7,2 *эв*, в то время как в отсутствие освещения она составляет 2,5 *эв*. Значение разности энергий в 4,7 *эв* очень хорошо согласуется с энергией возбуждения 6^3P_0 метастабильного состояния.

Латышев и Лейпунский, оценив имеющуюся концентрацию метастабильных ионов, сделали попытку определить эффективное сечение этого процесса и получили максимальное значение сечения, равное $7{,}1 \cdot 10^{-18}$ *см*^{2} для электронов с энергией 2,8 *эв*. Однако Моллер показал, что принятое Латышевым и Лейпунским значение концентрации метастабильных атомов, по-видимому, сильно завышено, в результате чего найденное ими значение эффективного сечения значительно занижено.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕЛИЯ И НЕОНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С помощью установки, схема которой приведена на фиг. 37, Доррештейн [103, 104] определил эффективные сечения возбуждения метастабильных состояний гелия и неона. Электроны, испускаемые катодом косвенного накала K, ускорялись вдоль оси медного цилиндра C системой щелей D_1 и D_2. Электроны фокусировались продольным магнитным полем, создаваемым катушками M_1, M_2 и M_3. Цилиндр C заполнялся исследуемым газом (He или Ne) при давлении около 10^{-3} *мм рт. ст.* Вдоль траектории пучка электронов образовывались метастабильные атомы. Часть их выходила из цилиндра C через боковое отверстие H, затянутое проволочной сеткой, откуда они попадали на платиновую коллекторную пластину P. Эта пластина полностью обезгаживалась с помощью подогревателя S. Вторичные электроны, выбиваемые падающими на пластину P метастабильными атомами (см. гл. 9, § 6, п. 1), улавливались сеткой G. Для защиты коллектора от попадания на него отрицательных ионов использовался положительно заряженный цилиндрический электрод W.



Фиг. 37. Схема прибора Доррештейна для измерения эффективных сечений возбуждения метастабильных атомов электронным ударом.

Если i_0 — электронный ток вдоль оси цилиндра C (около 10^{-5} *ма* в опытах Доррештейна); n — число атомов в 1 $см^3$; $Q(E)$ — исследуемое эффективное сечение возбуждения метастабильного состояния, то ток i_m, создаваемый электронами, выбитыми метастабильными атомами из пластины P, будет равен

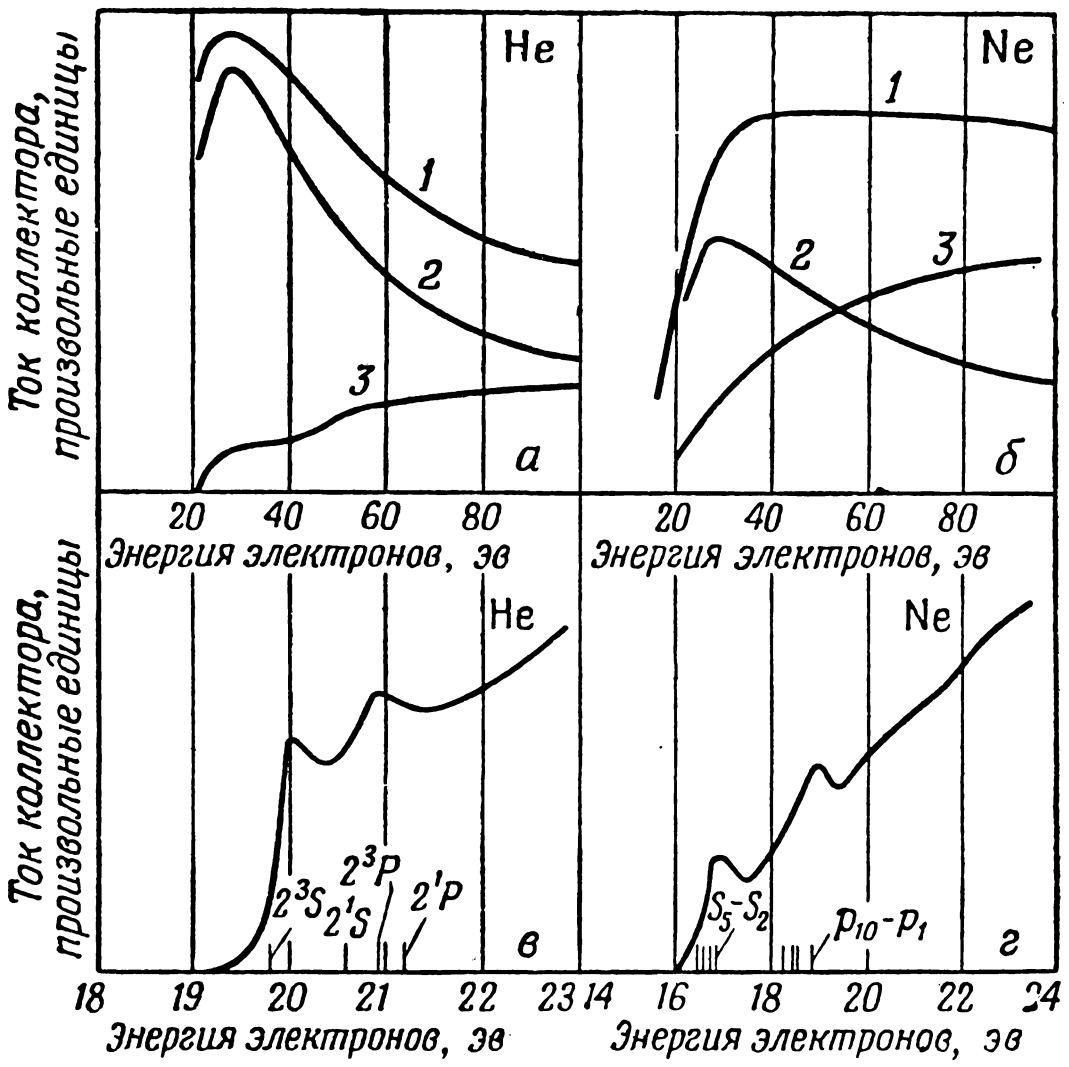
$$i_m = i_0 n Q(E) \zeta \rho,$$

где ρ — фактор, определяемый относительным числом метастабильных атомов (созданных на единице длины), которые попадают на пластину P, а ζ — число вторичных электронов, испускаемых пластиной P, на один метастабильный атом. Здесь значение ρ можно оценить из геометрических соотношений, между тем как ζ остается неизвестным. Если $Q(E)$ определено независимым способом, то этот метод можно применять для оценки ζ (см. гл. 9, § 6, п. 1).

Световые кванты, попадающие на пластину P из цилиндра C, также будут выбивать вторичные электроны и тем самым смогут замаскировать эффект, обусловленный метастабильными атомами. Для отделения фотоэлектронов от электронов, выбитых метастабильными атомами, Доррештейн модулировал силу тока внутри цилиндра C, прикладывая к сетке D_2 переменное напряжение с частотой от 900 до $2 \cdot 10^5$ *гц*. Время, необходимое метастабильному атому, движущемуся со скоростью v, чтобы достигнуть пластины P, равно a/v, где a — расстояние от H до P. При достаточно высокой частоте ввиду разброса энергии метастабильных атомов число их, падающее в единицу времени на пластину P, будет практически постоянным. Таким образом, разность между значениями электронного тока, испускаемого пластиной P „в фазе“ и „в противофазе“ к модулирующему напряжению, позволяет измерить эффект от фотоэмиссии.

На фиг. 38, *а* и *б* приведены кривые возбуждения метастабильных атомов He и Ne для электронов с энергиями до 100 *эв* (по данным Доррештейна). Кривая *1* соответствует полному току из пластины P, кривая *2* — части, обусловленной метастабильными атомами; кривая *3* — части, обусловленной фотоэмиссией от действия излучения.

Доррештейн подробно исследовал, кроме того, кривые возбуждения метастабильных состояний для электронов с энергией, близкой к потенциалу возбуждения. Так как при этом фотоэлектронная эмиссия из пластины P практически отсутствовала, то можно было использовать немодулированные токи. На фиг. 38, *в* и *г* показаны типичные кривые для гелия и неона. Обе эти кривые имеют по два дополнительных максимума, отстоящие на 1—2 *в* от потенциала возбуждения. В случае гелия эти максимумы приписываются



Фиг. 38. Кривые возбуждения метастабильных атомов в He и Ne.

На фиг. *а* и *б* кривые *1* соответствуют электронному току с коллектора, возникающему как от бомбардировки метастабильными атомами, так и под действием излучения; кривые *2*— то же, но обусловленное только бомбардировкой метастабильными атомами; кривые *3*— то же, но под действием только излучения. На фиг. *в* и *г* указаны потенциалы возбуждения атомов He и Ne на различные состояния.

возбуждению состояний 2^3S и 2^1S, а в случае неона — возбуждению состояний $s_2 - s_5$ и $p_1 - p_{10}$; на кривых отмечены потенциалы возбуждения, соответствующие этим состояниям. Положения дополнительных максимумов совпадают с положениями максимумов, найденных для этих газов Майер-Лейбницом. Например, на фиг. 34, *в* видно, что первые два максимума гелия, обнаруженные Майер-Лейбницом при энергиях 19,9 и 20,9 *эв*, соответствуют значениям 20,0 и 20,9 *эв*, измеренным Доррештейном. Для неона Майер-Лейбниц наблюдал максимумы при энергиях 17,0 и 18,8 *эв*, т. е. при тех же энергиях, что и Доррештейн.

§6. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ, ВЫЗВАННОГО ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Излучение, возникающее в результате электронного удара, часто бывает поляризованным в направлении движения пучка электронов. Однако, несмотря на то, что измерение этих эффектов могло бы дать много интересных сведений о процессах столкновения, эта поляризация, в сущности, пока остается почти не изученной.

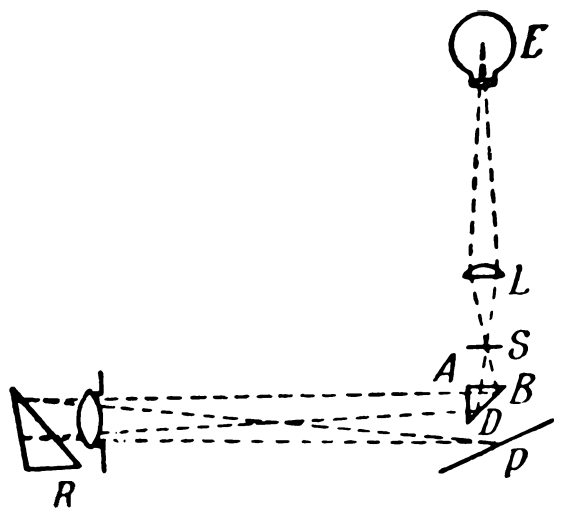
1. ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Наиболее систематически этим явлением занимались Скиннер и Эпплярд [105, 106], измерившие его для ряда линий Hg. Схема устройства, которое они для этого применяли, приведена на фиг. 39.

Пучок света от трубки E, возникший в результате прохождения электронов определенной энергии через пары ртути, фокусировался с помощью кварцевой линзы L на щель S. Затем этот пучок попадал на кварцевую призму D, где он расщеплялся на две части в результате двойного отражения от призмы. Угловое расхождение между пучками было порядка $^1/_3{}^\circ$. Далее световые пучки попадали на преломляющую кварцевую призму спектрографа R, и на фотопластинке P получалось два изображения щели, соответствующие двум пучкам, на которые расщепился первоначальный пучок.

По относительной интенсивности этих изображений можно вычислить степень поляризации. Пусть $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ — интенсивности изображений, создаваемых световыми пучками, расположенными параллельно и перпендикулярно направлению движения электронов в трубке E; тогда коэффициент поляризации П будет определяться выражением

$$\text{П} = 100\,\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}.$$



Фиг. 39. Схема прибора Скиннера и Эпплярда для изучения поляризации излучения, вызванного электронным ударом.

При проведении эксперимента необходимо предотвратить появление паразитных эффектов, возникающих в результате дифференциального отражения пучков от призмы R. Эти эффекты могут вызвать ошибку в определении П до 25%. Чтобы избежать этого, призма D вырезалась таким образом, чтобы ее оптическая ось была направлена параллельно AB. Пучки, разделившись в результате двойного отражения, выходили из призмы D вдоль ее оптической оси. При этом возникали большие ротационные эффекты, которые варьировались для различных частей пучка, что вызывало практически полную деполяризацию пучка. Опыты с неполяризованным источником в точке E показали, что кажущаяся поляризация, создаваемая прибором, была всегда меньше 5%.

Кроме измерения поляризации линий ртути [107—109], измерения поляризации излучения, вызванного электронным возбуждением, проводились для Ne и He [110—112].

Все приведенные выше измерения величины П относятся к излучению, направленному под прямым углом к бомбардирующему пучку электронов. Смит [112] изучал, кроме того, поляризацию излучения, направленного под углами от 30 до 150° к пучку электронов, однако не обнаружил какого-либо значительного отклонения от базирующегося на классических представлениях выражения для зависимости величины П от угла

$$\text{П}_\theta = \frac{\text{П}\sin^2\theta}{1 - \text{П}\cos^2\theta/100},$$

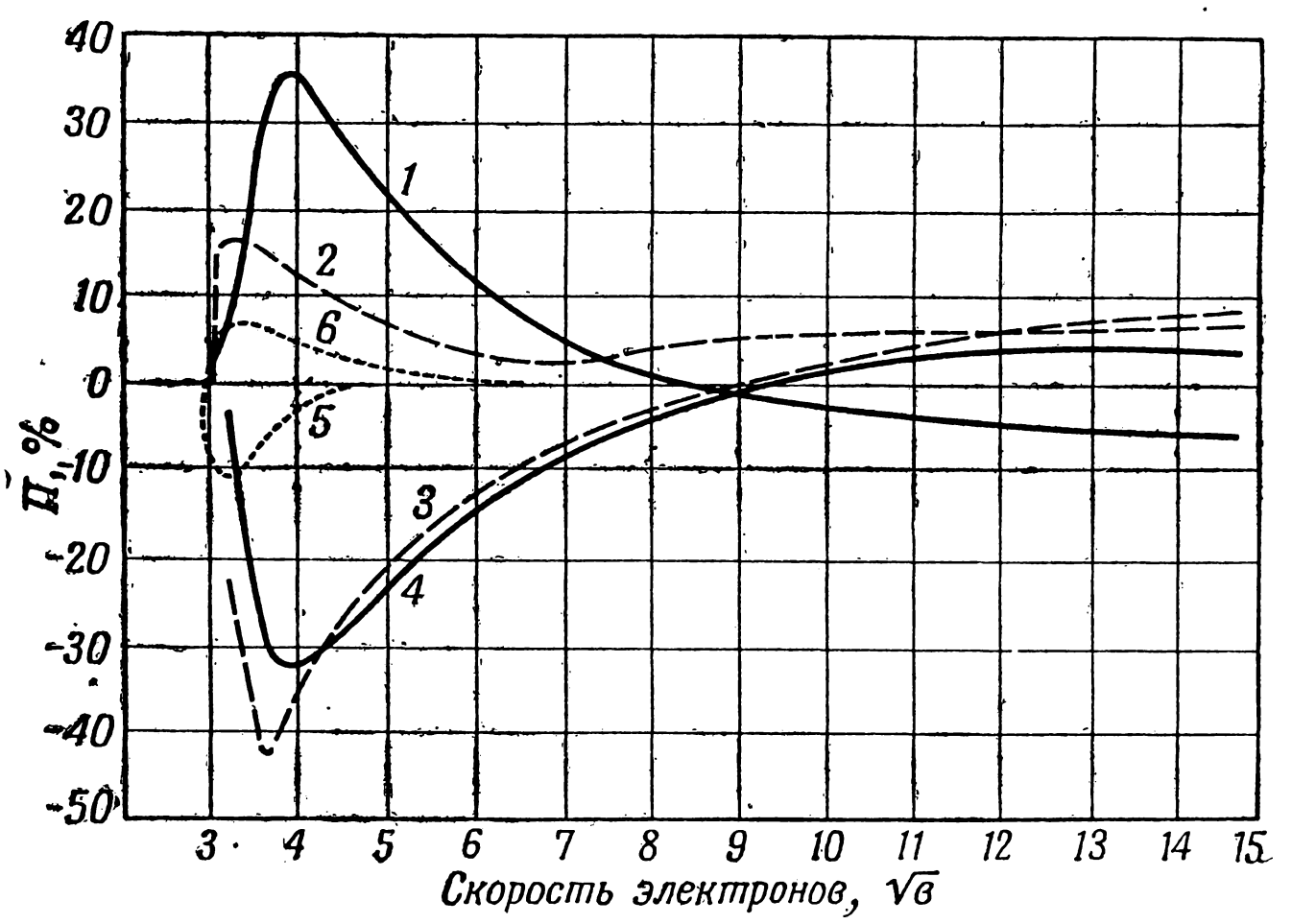
где П — коэффициент поляризации излучения, направленного под углом 90° к пучку электронов (в %).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

На фиг. 40 приведены некоторые данные по зависимости поляризации спектральных линий ртути от энергии падающих электронов, полученные Скиннером и Эпплярдом. Одни из этих линий поляризованы положительно, другие — отрицательно. Обычно при повышении скоростей электронов знак поляризации меняется, хотя в некоторых случаях наблюдаются исключения из этого правила. В ряде случаев, например для λ 4078 ($6^3P_1 - 7^1S_0$) и λ 4108 ($6^1P_1 - 9^1S_0$), сколько-нибудь заметная поляризация отсутствует.

Создается впечатление, что при энергии бомбардирующих электронов, равной потенциалу возбуждения, поляризация стремится к нулю; однако она резко возрастает при малых скоростях и проходит через максимум при энергии, на несколько вольт превышающей потенциал возбуждения.

В пределах ошибки можно считать, что линии, относящиеся к одной и той же спектральной серии, поляризованы в одинаковой степени и соответствующие им кривые поляризации подобны. Поляризация зависит как от начального состояния возбуждения, так и от последующих переходов на



Фиг. 40. Зависимость степени поляризации II линий Hg от энергии электронов (результаты измерений Скиннера и Эпплярда).

1— λ 4347 ($6^1P_1 - 7^1D_2$); *2*— λ 3650 ($6^3P_2 - 6^3D_3$); *3*— λ 3663 ($6^3P_2 - 6^3D_2$); *4*— λ 3655 ($6^3P_2 - 6^3D_2$); *5* — λ 4358 ($6^3P_1 - 7^3S_1$); *6*— λ 4047 ($6^3P_0 - 7^3S_1$).

другие уровни. Это подтверждается различием между кривыми *5* и *6*, относящимися соответственно к спектральным линиям λ 4358 ($6^3P_1 - 7^3S_1$) и λ 4047 ($6^3P_0 - 7^3S_1$). Результаты, полученные для He и Ne, качественно подобны соответствующим данным для Hg.

§ 7. ИЗМЕРЕНИЕ УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

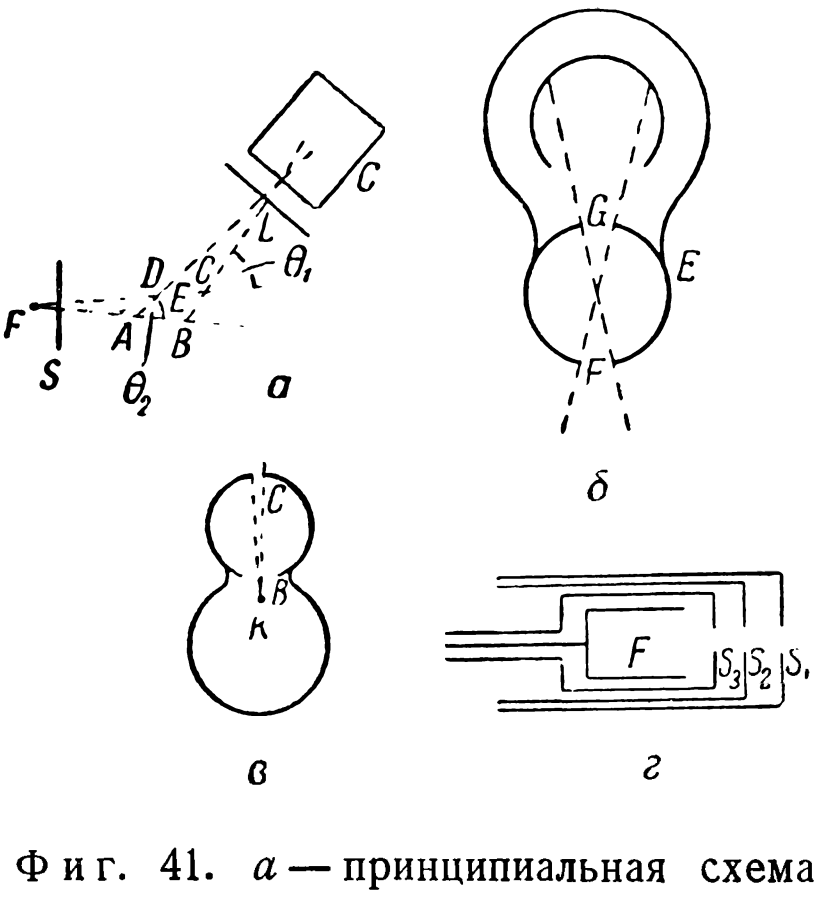
Во многих работах исследовались функции углового распределения $I(\theta)$ как для упруго рассеянных электронов, так и для электронов, рассеянных в результате неупругих столкновений. В большинстве этих работ использовался метод, принцип которого приведен на фиг. 41, *а*.

Пучок электронов определенной энергии поступает из источника *S* в камеру, заполненную исследуемым газом, в область, свободную от электрических полей. Те электроны, которые окажутся рассеянными на участке пучка *ABCD* под углами в пределах между θ_1 и θ_2 ($\approx \theta_1$), пройдут через выходную щель *L* на коллектор. Коллектор снабжен анализирующим устройством, обеспечивающим регистрацию только тех рассеянных электронов, энергия которых лежит в определенном интервале.

Источник *S* или коллектор *C* можно вращать вокруг оси *E*, направленной перпендикулярно плоскости чертежа. Это позволяет измерять зависимость тока коллектора от угла θ. При повороте размер области, с которой наблюдается рассеянный ток, возрастает по закону $\mathrm{cosec}\,\theta$, так что для получения

правильных значений относительной интенсивности рассеяния на единицу телесного угла θ полученное значение тока коллектора необходимо умножить на $\sin\theta$.

Чтобы избежать влияния многократного рассеяния, следует работать при достаточно низком давлении газа (что проверяется сохранением линейной зависимости величины рассеянного тока от давления) и малой силе тока в пучке (проверяется тем, что рассеянный ток линейно зависит от силы тока в пучке). При работе с электронами, энергия которых превышает энергию ионизации газа, необходимо ограничивать ток пучка, чтобы не допустить появления из-за наличия положительных ионов такого объемного заряда, который смог бы изменить траекторию рассеянных электронов. Очень важно также не допускать появления рассеянных полей вследствие зарядки стенок камеры рассеяния. Для этого стенки камеры обычно защищаются металлическим экраном цилиндрической формы. Кроме того, для борьбы с остаточными загрязнениями в камере рассеяния, которые могут не только заметно увеличивать рассеяние, но и влиять на работу щелей, в конструкции прибора должно быть предусмотрено устройство для полного обезгаживания.



Фиг. 41. *а* — принципиальная схема метода измерения углового распределения рассеянных электронов в газах и парах; *б* — схема электронного источника Булларда и Месси; *в* и *г* — конструкции коллекторов, применявшихся Буллардом и Месси и Арно.

1. ТИПЫ ПРИБОРОВ

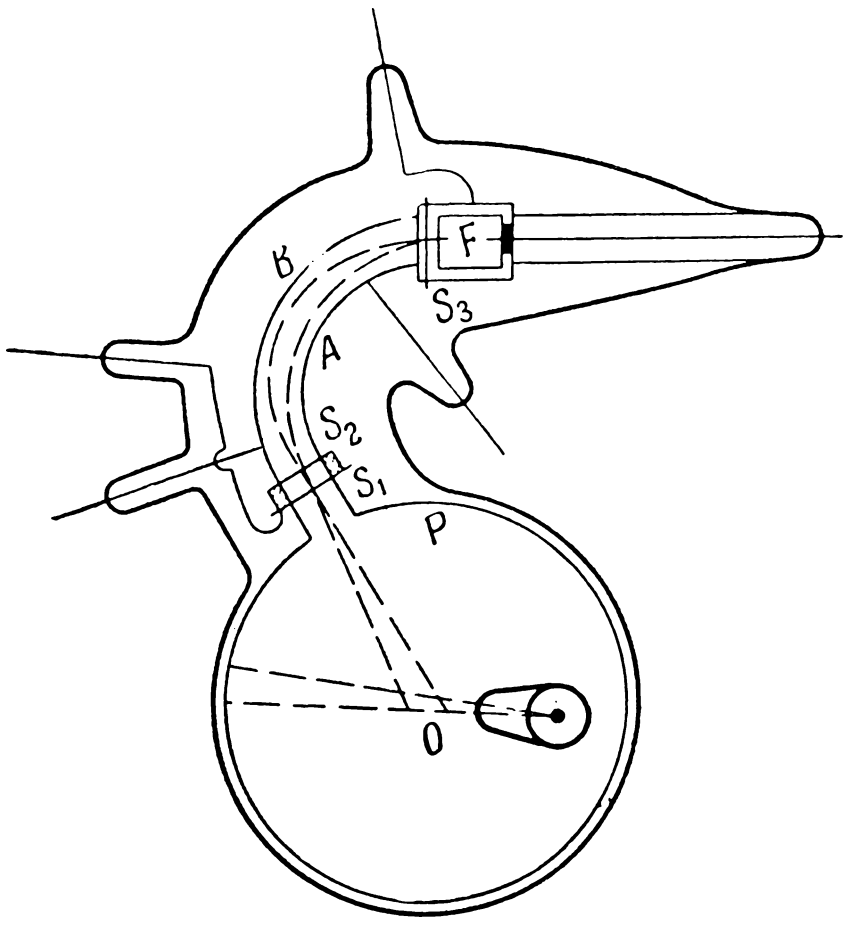
Приборы, применявшиеся различными исследователями, отличаются один от другого главным образом конструкцией коллектора. Применялись следующие типы коллекторов:

а) Защищенный цилиндр Фарадея. Наиболее простой коллектор применили Буллард и Месси [113], изучавшие угловое распределение упруго рассеянных электронов с энергиями от 4 до 40 *эв*. Конструкция такого коллектора приведена на фиг. 41, *б*. На расстоянии 6 *мм* одна от другой размещались щели F и G длиной 2 *мм* и шириной 0,6 *мм*. Щель F находилась на расстоянии 7 *мм* от оси вращения. Источник Булларда и Месси не отличается от источников большинства приборов данного типа. Источником служила вольфрамовая нить накала K (см. фиг. 41, *в*), электроны с которой ускорялись через щели B ($4\times1{,}5$ *мм*) и C ($2\times0{,}6$ *мм*) с расстоянием между ними 7 *мм*.

Для регистрации только упруго рассеянных электронов внешняя оболочка коллектора E поддерживалась по отношению к внутреннему цилиндру при таком положительном потенциале, что через щель G могли пройти только электроны, сохранившие свою первоначальную энергию. При работе с электронами, обладающими энергией выше энергии ионизации, для предотвращения попадания положительных ионов на коллектор между E и окружающим камеру рассеяния металлическим экраном прикладывался небольшой положительный потенциал. Угол захвата для такого прибора равнялся приблизительно 10°.

При изучении упругого рассеяния электронов с энергией до 800 *эв* Арно [114] применил более усовершенствованный коллектор типа цилиндра Фарадея. При таких высоких энергиях электронов вторичная эмиссия с внут-

реннего коллектора и положительные ионные токи приобретают уже серьезное значение. Ввиду этого Арно применил в своем коллекторе два дополнительных изолированных защитных цилиндра, как это показано на фиг. 41, *г*. Коллектор Арно состоит из трех концентрических цилиндров со щелями S_1 ($8 \times 0{,}2$ *мм*), S_2 ($5 \times 0{,}2$ *мм*) и S_3 (2×2 *мм*), расположенными на расстояниях 5 *мм* друг от друга. Внутри расположен еще один коаксиальный цилиндр F. Первый цилиндр находился под одним потенциалом с никелевым цилиндром, экранирующим область рассеяния. Если принять значение этого потенциала за нуль, то потенциалы щелей S_2 и S_3 и цилиндра Фарадея F соответственно равны 9 *в*, $-V_0+3$*в* и $-V_0+23$ *в*, где V_0 равно энергии падающих электронов. Вследствие наличия разности потенциалов между S_1 и S_2 положительные ионы не могут пройти через щель S_2. Разность потенциалов между S_2 и S_3 выбрана такой, что через щель S_3 могут пройти только упруго рассеянные электроны, и, наконец, разность потенциалов между F и S_3 подавляет эффект вторичной эмиссии из цилиндра Фарадея.



Фиг. 42. Схема прибора Мора и Николла для исследования углового распределения неупруго рассеянных электронов.

Вследствие малых размеров коллектора возникало некоторое провисание электрического поля, изменявшее картину распределения потенциалов. При конструировании коллектора это обстоятельство необходимо было учитывать особо. В отличие от опытов Булларда и Месси ввиду сложности коллектор во время эксперимента оставался неподвижным, а вращался источник электронов.

В обоих описанных опытах сила тока пучка электронов составляла величину порядка 1 *мка*. Улавливаемые токи были порядка 10^{-12} *а* или еще меньше и измерялись с помощью квадратного или комптоновского электрометра. Выбор рабочего давления газа определялся энергией электронов, и значение его обычно лежало в пределах 10^{-3} — 10^{-2} *мм рт. ст.*

б) Электростатический анализатор. Этот метод применили Юз и Мак-Миллен [115], изучавшие главным образом упругое рассеяние, а также Мор и Николл [116, 117], которые наиболее полно исследовали угловое распределение электронов как при неупругом, так и при упругом рассеяниях.

Принцип действия электростатического анализатора рассматривался Юзом и Рожанским [118]. Если узкий пучок электронов, обладающих различной энергией, попадает в постоянное радиальное электростатическое поле, то электроны, энергия которых находится в определенном соотношении с напряженностью поля, фокусируются в точке, смещенной относительно входной щели на угол $\pi/\sqrt{2}$ *радиан*.

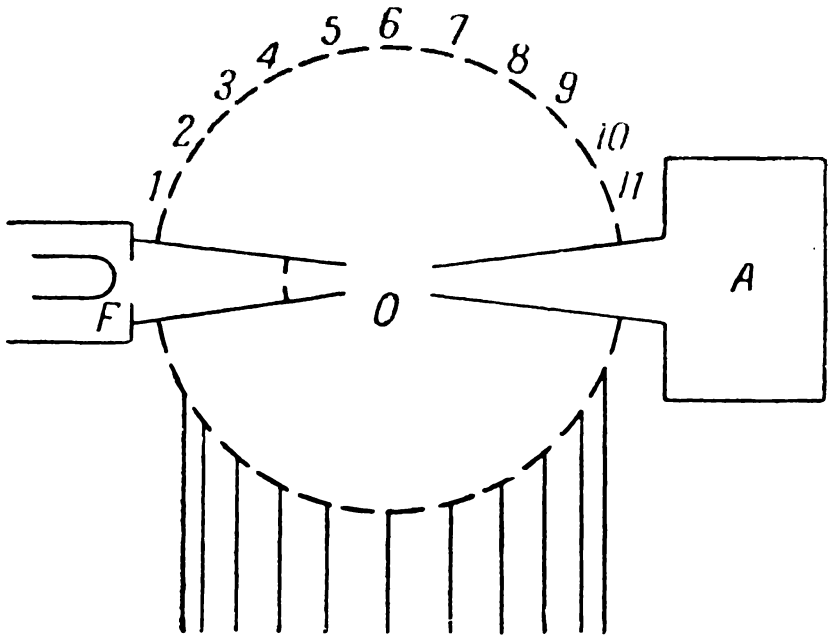
Из фиг. 42 виден принцип действия коллектора, который применяли Мор и Николл. Электроны, рассеянные в области O, попадали через щели S_1 ($0{,}25 \times 8$ *мм*) и S_2 ($0{,}4 \times 5$ *мм*), установленные на расстоянии 7 *мм* друг от друга, в пространство между двумя дюралюминиевыми пластинами A и B шириной 3 *см*, изогнутыми по концентричным круговым дугам радиусом 2,5 и 3,8 *см*. Металлический экран камеры рассеяния был такой формы, что электроны не могли попасть из камеры рассеяния в анализатор каким-либо другим путем. К пластинам прикладывалась разность потенциалов, которую можно было регулировать так, чтобы фокусировать на щель S_3 ($0{,}6 \times 5$ *мм*)

электроны нужной энергии. Пройдя щель S_3, электроны попадали в цилиндр Фарадея F. Щели S_2 и S_3 поддерживались при потенциале, среднем между потенциалами пластин A и B. Между цилиндром Фарадея и щелью S_3 подавался потенциал, задерживающий электроны со скоростями меньше заданной. Эта мера предосторожности позволяла уничтожить фон от медленных электронов. Между щелями S_1 и S_2 можно было также прикладывать нужную разность потенциалов. Это позволяло ускорять электроны перед входом в анализатор, когда требовалось избежать вредного влияния магнитного поля земли.

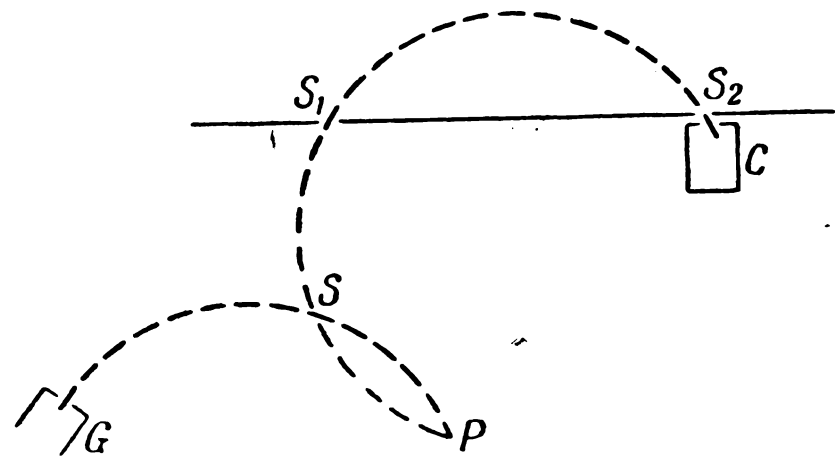
Весь прибор помещался в пирексовую трубу, что позволяло хорошо обезгаживать его при температуре 450° С. Прогревать нельзя было только шлиф, на котором вращалась электронная пушка. Благодаря хорошему уплотнению камеры рассеяния в металлическом экране между камерой и анализатором можно было поддерживать значительный перепад давлений. При давлении в камере порядка 10^{-2} *мм рт. ст.* давление в анализаторе можно было понизить до 10^{-5} *мм рт. ст.* Описанный прибор позволял наблюдать рассеяние электронов в интервале углов от 10 до 155°.

2. ПРИБОРЫ ДЛЯ ОСОБЫХ УСЛОВИЙ

Рассеяние очень медленных электронов. Для изучения рассеяния очень медленных электронов, источники которых имеют очень малую интенсивность, Рамзауэр и Коллат [119] предложили „зонный“ прибор, схема которого приведена на фиг. 43. В качестве коллекторов *1—11* служили металлические



Фиг. 43. Схема зонного прибора Рамзауэра и Коллата для измерения углового распределения очень медленных электронов, рассеянных в результате упругих столкновений.

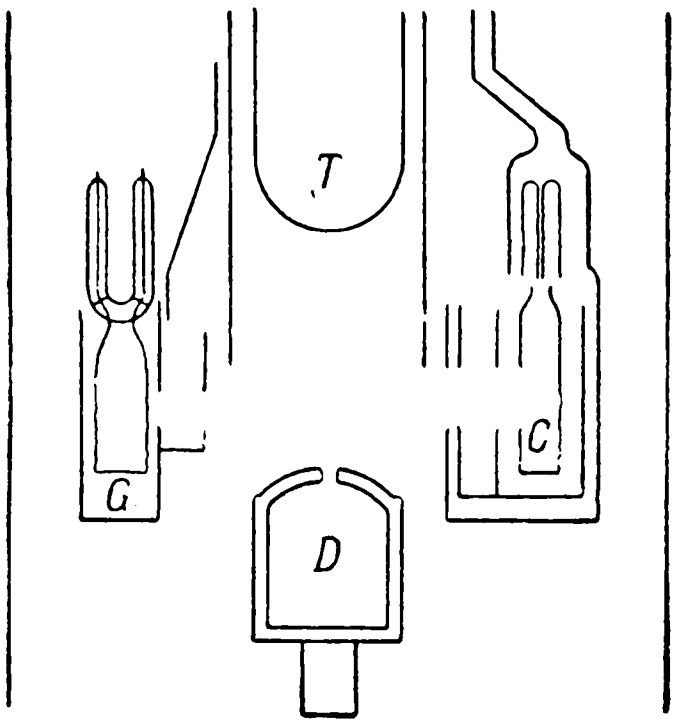


Фиг. 44. Принципиальная схема прибора Гэйгжа для исследования рассеяния электронов на большой угол.

пластины, изогнутые в форме зон сферы с центром в точке O. Так как вторичная эмиссия в этом случае была незначительной, а неупругие столкновения отсутствовали, то это несложное устройство вполне удовлетворяло необходимым требованиям и позволяло оперировать с относительно большими значениями рассеянных токов. При обработке результатов наблюдения пришлось тщательно учитывать влияние геометрии камеры рассеяния. С помощью этого прибора Рамзауэр и Коллат имели возможность наблюдать рассеяние электронов с энергией примерно 0,6 *эв*.

Рассеяние на 180°. Приборы обычного типа, описанные выше, не дают возможности наблюдать рассеяние на угол, близкий к 180°, так как этому мешает источник электронов. Гэйгж [120] разработал прибор, позволяющий наблюдать такое рассеяние. Принцип его метода приведен на фиг. 44. Весь прибор помещался в однородное магнитное поле, направленное перпендику-

лярно плоскости чертежа. При этом вылетевшие из пушки электроны двигались в поле по круговым орбитам. Испытав рассеяние, электрон начинал двигаться уже по другой круговой орбите, например PS_1S_2. Каждой из таких траекторий соответствует определенный угол рассеяния. Для настройки на различные углы рассеяния электронов коллектор вместе со щелью S_2 можно было при неподвижной щели S_1 передвигать параллельно S_1S_2. При расчете зависимости интенсивности рассеяния от угла рассеяния пришлось учесть тот факт, что электроны, следующие по траектории PS_1S_2, могут возникать при рассеянии под одним и тем же углом как в точке P, так и в точке S. Так как при таком методе электроны, рассеянные на 180°, не попадут обратно на источник, то не представляет трудности измерить рассеяние под большими углами, включая и угол 180°.



Фиг. 45. Схема прибора Чайлдса и Месси для изучения углового распределения электронов, рассеянных парами различных веществ.

Рассеяние парами металлов. Для измерения рассеяния электронов парами металлов, давление паров которых при комнатной температуре очень мало, применялись два метода. Мак-Миллен [121] изучал рассеяние электронов парами калия, поддерживая всю камеру рассеяния при температуре 150° С, при которой давление паров калия составляет уже заметную величину (0,001 *мм рт. ст.*). Чайлдс и Месси [122, 123] в своих экспериментах по рассеянию электронов парами кадмия и цинка использовали несколько иное устройство, схема которого приведена на фиг. 45. Рассеивающие пары поступали из муфельного источника D в виде облака. В дальнейшем эти пары конденсировались на ловушке T с жидким воздухом. Электроны, вылетевшие из пушки G, пересекали облако паров, вышедших из щели в печи D; значения тока электронов, рассеянных под различными углами, измерялись с помощью коллектора C.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

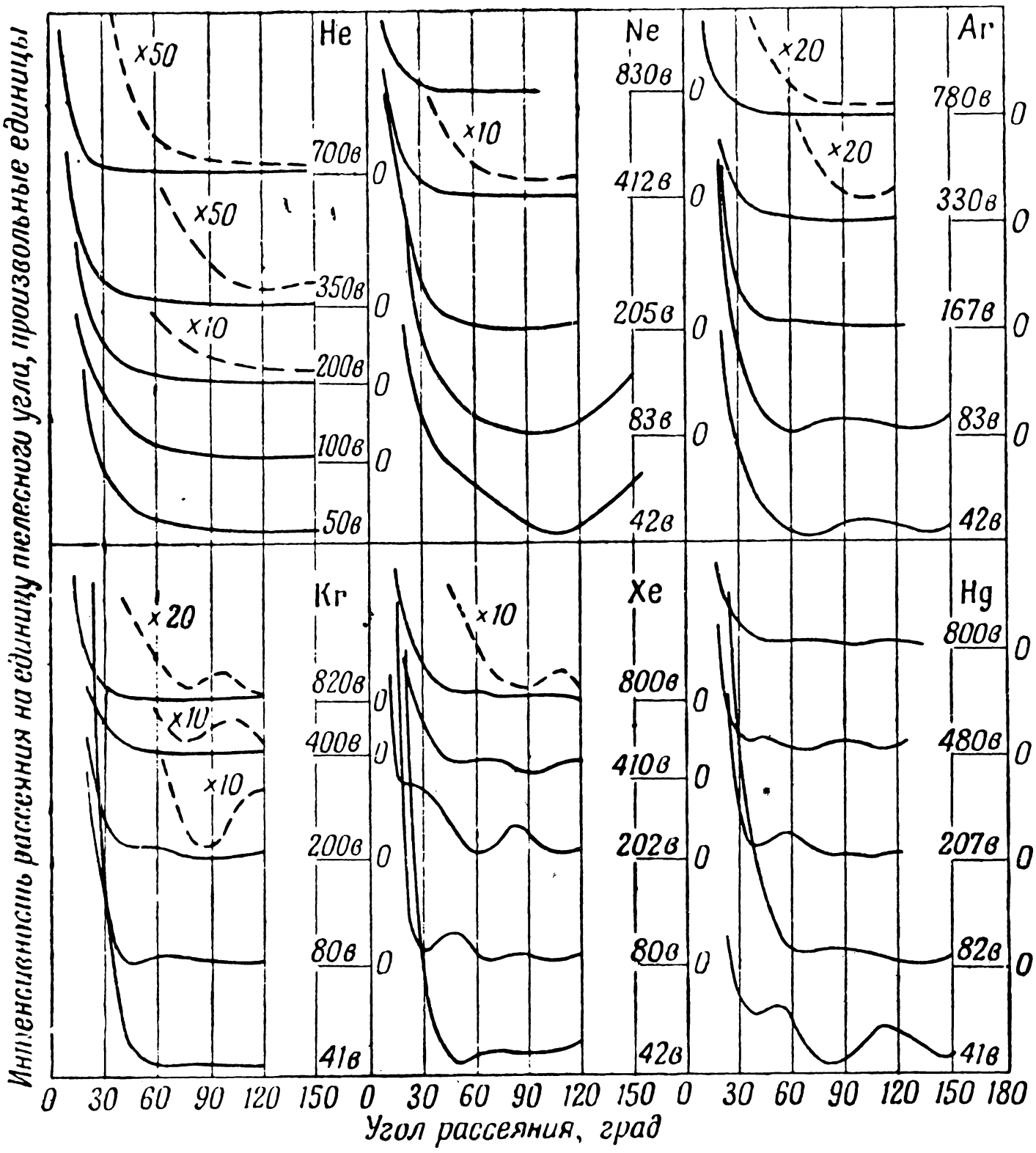
Упругое рассеяние. Распределение рассеянных электронов по углам фундаментально изучено для гелия, неона, аргона, криптона, ксенона и ртути. С кадмием, цинком и калием проводились менее детальные наблюдения. Рассеяние электронов молекулярными газами и парами описано в гл. 4, § 2 и 3.

Так как результаты отдельных исследователей очень хорошо согласуются между собой, то можно использовать экспериментальные результаты, полученные на каком-то одном приборе, вместо того, чтобы применять среднее из результатов различных измерений.

Для угловых распределений электронов, по крайней мере для рассеяния на достаточно тяжелых атомах, характерно появление максимумов и минимумов, напоминающих диффракционную картину. Эта особенность, замеченная впервые в 1931 г. Буллардом и Месси [113] у аргона, объясняется диффракцией электронных волн на сферически симметричных рассеивающих атомах. Это явление подобно рассеиванию света на сферах, размеры которых сравнимы с длиной волны падающего света. Этот вопрос более детально будет рассмотрен в следующей главе. В данном параграфе мы остановимся только на некоторых характерных особенностях угловых распределений.

Обращаясь к фиг. 46 и 47, на которых приведены данные по угловым распределениям электронов, рассеянных в инертных газах и в ртути, можно отметить следующее:

а) Для данного атома при достаточно высокой энергии электронов дифракционная структура кривых углового рассеяния постепенно сглаживается и с увеличением угла заменяется монотонным уменьшением интенсивности.



Фиг. 46. Угловое распределение упруго рассеянных электронов с энергией от 30 до 800 *эв* в инертных газах и Hg.

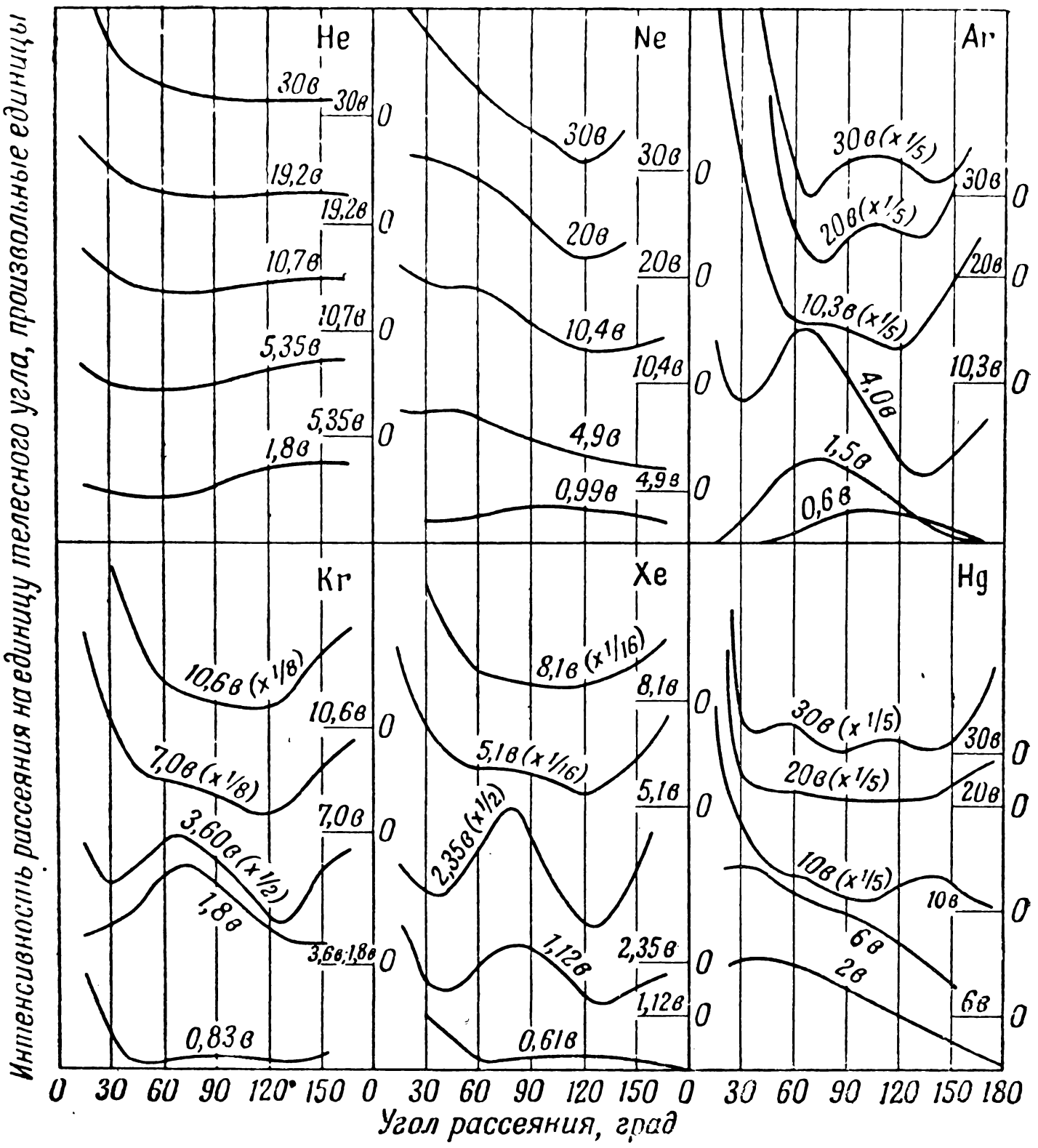
б) При уменьшении энергии электронов диффракционная структура кривых становится сначала более заметной, а затем при очень малых энергиях снова сглаживается.

Например, для ртути диффракционная структура выражена наиболее ярко при энергии электронов около 450 *эв*.

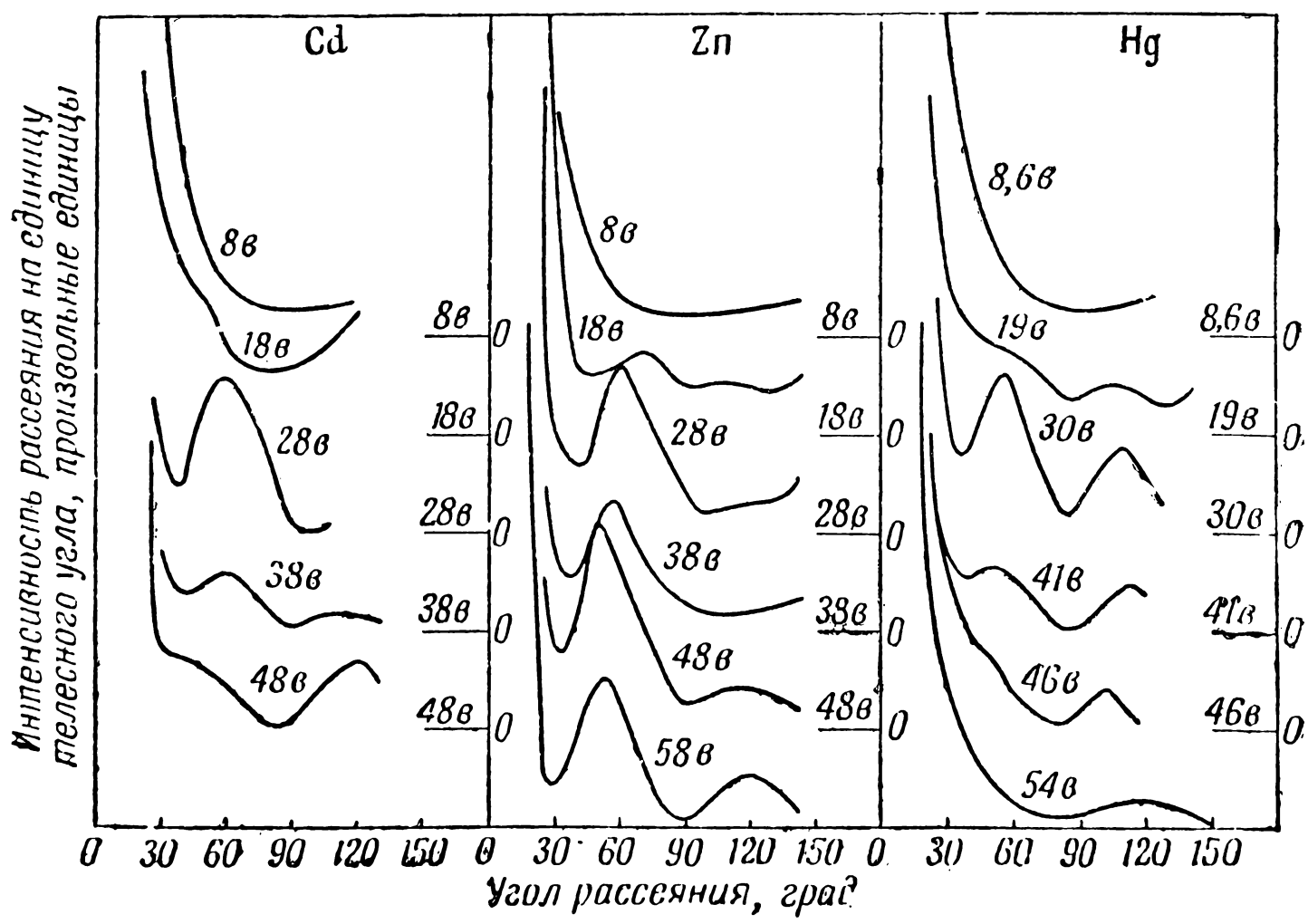
в) Для гелия и неона почти не отмечается изменений интенсивности рассеяния в зависимости от угла при малых энергиях, а при очень малых энергиях угловое распределение электронов вообще близко к однородному.

г) В других инертных газах распределение электронов сильно зависит от угла рассеяния даже при самых малых значениях энергии (до 0,5 *эв*). Необходимо отметить, что при таких энергиях эффективное сечение рассеяния очень мало (эффект Рамзауэра — Таунсенда, см. гл. 1, § 3).

е) Диффракционная структура кривой выражена тем сильнее, чем выше атомный номер рассеивающего атома. Так, кривая для гелия имеет почти монотонный характер при любой энергии электронов. Распределение для неона имеет только один минимум при рассеянии на угол около 90°. В то же



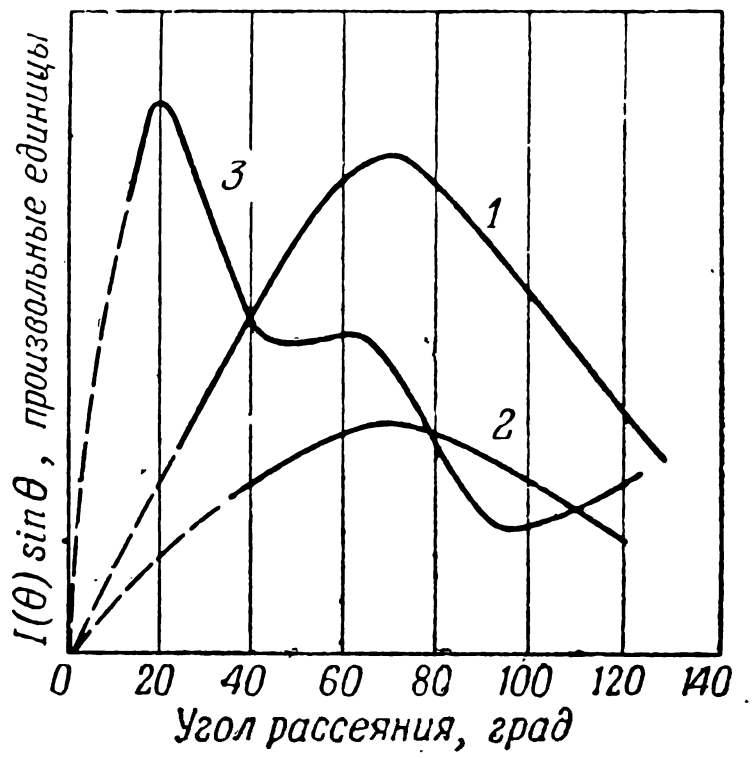
Фиг. 47. Угловое распределение упруго рассеянных электронов с энергией от 0,5 до 30 *эв* в инертных газах и Hg.



Фиг. 48. Угловое распределение упруго рассеянных электронов в Cd, Zn и Hg.

время кривая углового распределения для аргона при энергиях между 4 и 150 *эв* имеет уже два минимума, а для более тяжелых атомов — даже больше.

На фиг. 48 приведено сравнение кривых углового распределения рассеянных электронов для кадмия и цинка с данными, полученными для ртути. Из этой фигуры видно, что рассеяние электронов с энергией, меньшей или равной 50 *эв*, для всех этих трех элементов имеет очень сходный характер. Это указывает на то, что рассеивающие поля этих атомов подобны на таких расстояниях от ядра, при которых энергия поля ядра равна или меньше 50 *эв*.



Фиг. 49. Зависимость значения $I(\theta)\sin\theta$ от θ.

При уменьшении θ значение $I(\theta)\sin\theta$ стремится к нулю. *1* — электроны с энергией 6 *эв* в Ne; *2* — электроны с энергией 2 *эв* в Hg; *3* — электроны с энергией 10 *эв* в Hg.

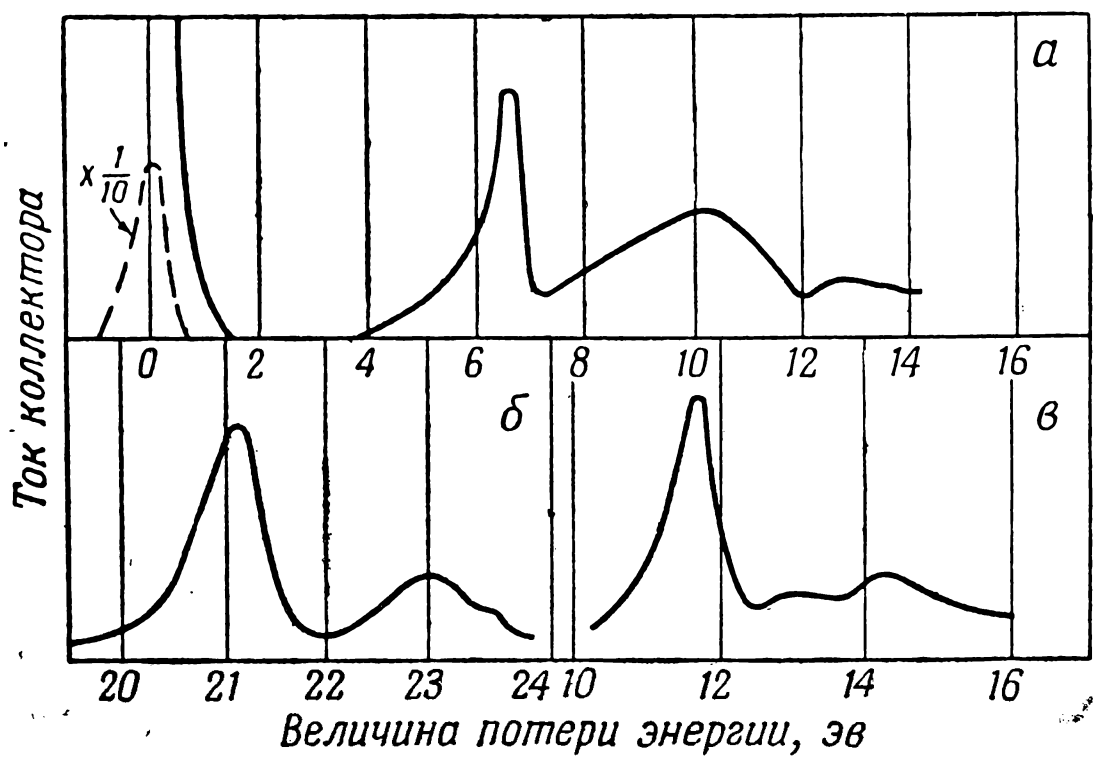
Результаты измерения угловых распределений позволяют проверить правильность утверждений квантовой механики, что интенсивность рассеяния на единицу угла $I(\theta)\sin\theta$ стремится к нулю при $\theta \longrightarrow 0$ в поле, спадающем с расстоянием так же быстро, как и поле атома. На фиг. 49 приведены некоторые результаты по угловому распределению рассеяния на единицу угла. Хотя экспериментальные трудности не позволяют измерить рассеяние в пределах нулевого угла, однако ясно, что все приведенные кривые при $\theta \longrightarrow 0$ хорошо экстраполируются к нулю.

Проинтегрировав полученное угловое распределение, можно найти приближенную зависимость эффективного сечения упругого рассеяния от энергии электронов. Этот метод ограничен тем, что диапазон исследовавшихся углов редко бывал достаточно широким. В тех случаях, когда был исследован широкий диапазон углов, оказалось, что при энергии электронов, меньшей энергий резонансных уровней исследуемых атомов, результаты, полученные таким методом, хорошо совпадают с данными по эффективным сечениям столкновения в функции энергии электронов, полученными методом, описанным в гл. 1, § 3.

Неупругое рассеяние. Первые измерения углового распределения неупруго рассеянных электронов произвел Даймон [124]. Он исследовал угловое распределение электронов с энергией 50 — 500 *эв*, рассеянных в гелии после того, как они вызвали переход атомов гелия в возбужденное состояние 2^1P. Его прибор позволял исследовать интервал углов 0—90°. Мор и Николл [116, 117], применив прибор, приведенный на фиг. 42, исследовали неупругое рассеяние электронов на угол 10—155° в гелии, неоне, аргоне, ртути и некоторых молекулярных газах, включая водород и метан. При этом они регистрировали не только электроны, вызвавшие возбуждение резонансных уровней, но и электроны, вызвавшие ионизацию и потерявшие при этом какую-то часть своей энергии. Тэйт и Пальмер также провели серию измерений в парах ртути [125].

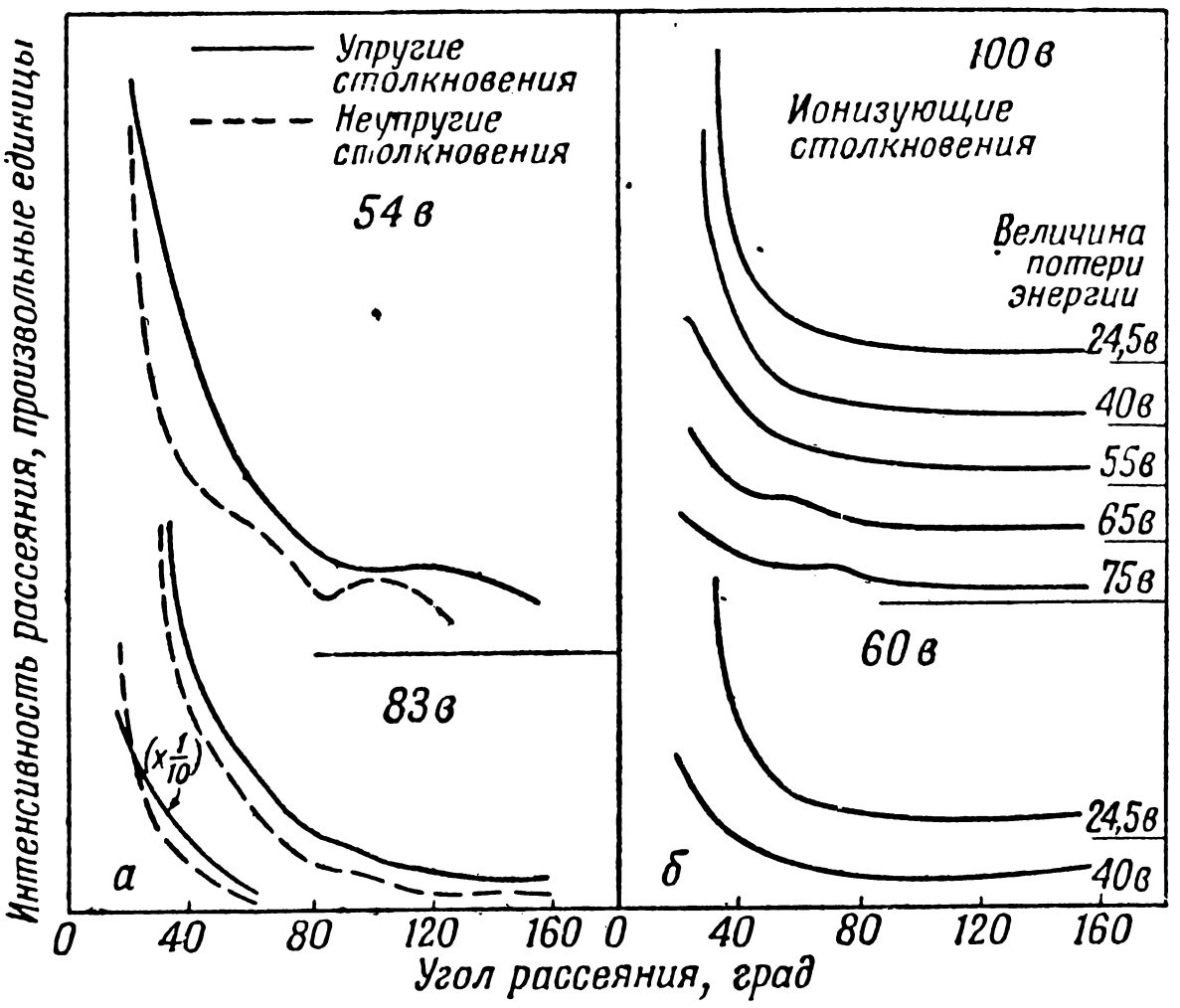
Мор и Николл в своих фундаментальных исследованиях придерживались следующего порядка проведения опытов. Помещая электронную пушку под заданным углом, они исследовали распределение по энергиям электронов, рассеянных на этот угол, измеряя зависимость тока на цилиндр Фарадея от разности потенциалов на пластинах цилиндрического конденсатора. На фиг. 50 приведены типичные кривые распределения по энергиям электронов с начальной энергией 42 *эв*. Кривая на фиг. 50,*а* получена при измерениях под углом 90° к пучку падающих электронов в парах ртути. На кривой отчет-

ливо виден пик, обусловленный потерей энергии 6,7 *эв* при возбуждении уровня 6^3P_1. Выше 8 *эв* вплоть до потенциала ионизации 10,4 *эв* потерь энергии нет. Еще бо́льшим потерям энергии соответствует непрерывный



Ф и г. 50. Распределение по энергиям электронов, испытавших неупругое рассеяние на заданный угол.
а — 90° в парах Hg; *б* — 30° в парах He; *в* — 20° в парах Ar.

спектр электронов, испытавших рассеяние или выбитых из атома в результате ионизующего столкновения. Кривая на фиг. 50, *б* для рассеяния на угол 30° в гелии имеет пики, соответствующие возбуждениям $1^1S - 2^1P$ (21,11 *эв*) и $1^1S - 3^1P$ (22,96 *эв*).

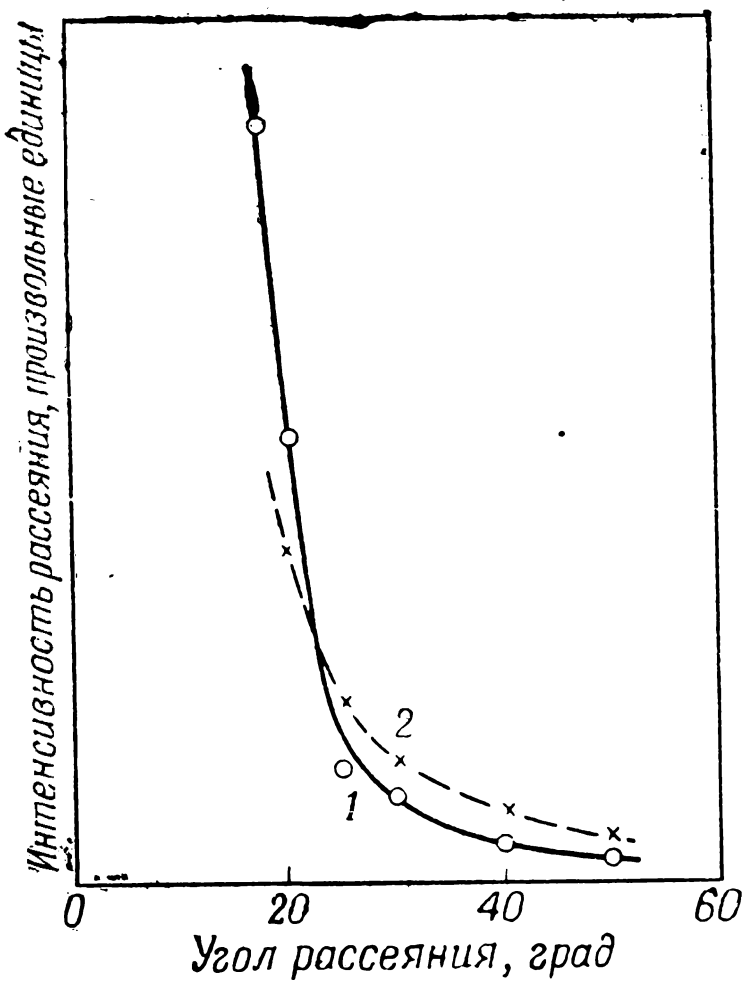


Ф и г. 51. Угловое распределение электронов, рассеянных в He.
а — упругие столкновения (*сплошные* кривые) и неупругие столкновения, вызывающие возбуждение на уровень 2^1P (*пунктирные* кривые); *б* — ионизующие столкновения, сопровождающиеся различными потерями энергии.

Приведенная на фиг. 50, *в* кривая рассеяния на угол 20° в аргоне имеет острый пик, соответствующий потере энергии в 11,6 *эв* в результате возбуждения уровня $^3P_1$.

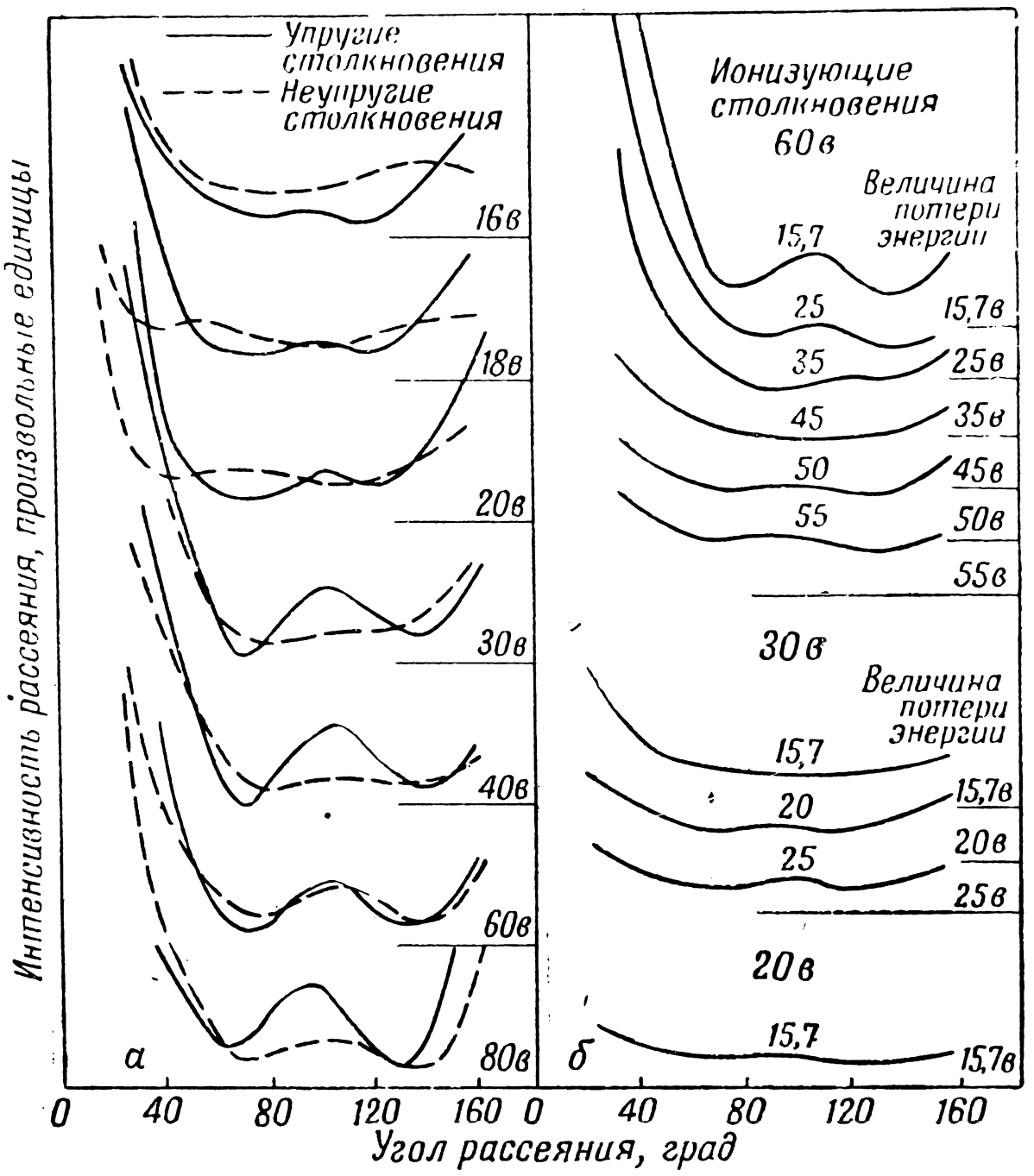
Для исследования углового распределения, соответствующего определенной потере энергии, на пластины цилиндрического конденсатора подавалась

такая разность потенциалов, которая обеспечивала фокусировку на коллектор электронов с данным значением остаточной энергии. После этого путем поворота всей электронной пушки измерялась интенсивность рассеяния под различными углами. Было показано, что форма пиков для различных углов рассеяния изменяется мало, так что высота пика позволяет правильно оценить относительную интенсивность рассеяния электронов. Особое внимание уделялось обеспечению линейной зависимости рассеянного тока от давления газа и среднего значения тока в пучке.



Фиг. 52. Сравнение угловых распределений электронов с начальной энергией 83 *эв* при рассеянии с возбуждением уровней 2^1P и 3^1P гелия.

1 — уровень 2^1P; *2* — уровень 3^1P.



Фиг. 53. Угловое распределение электронов, рассеянных в Ar.

а — упругие столкновения (*сплошные* кривые) и неупругие столкновения, вызывающие возбуждение уровня 3^1P с потерей 11,6 *эв* (*пунктирные* кривые); *б* — ионизующие столкновения, сопровождающиеся различными потерями энергии.

Основные особенности полученных угловых распределений сводились к следующему:

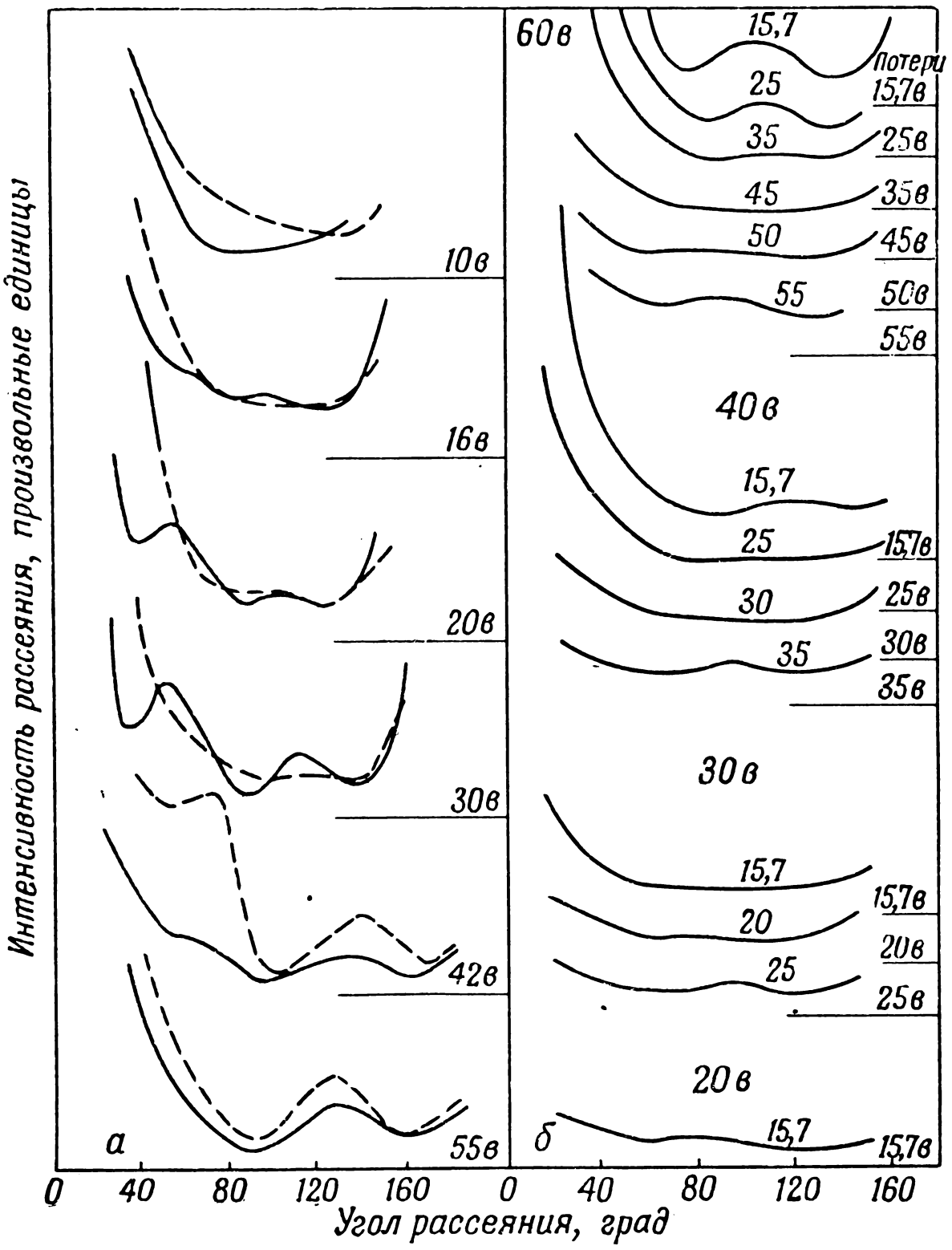
а) Интенсивность рассеяния на малые углы для неупругих столкновений с не очень большой потерей энергии сильно возрастает с уменьшением угла. На фиг. 51 приведен ход кривых углового распределения электронов, соответствующих рассеянию при столкновениях с возбуждением в гелии уровня 2^1P и при ионизации с различной потерей энергии. На фиг. 53 приведены аналогичные кривые для аргона, а на фиг. 54 — для ртути.

б) При малых углах характер распределения электронов, рассеянных после возбуждения уровней 2^1P и 3^1P, примерно одинаков, причем отношение интенсивностей рассеяния равно 2,7:1 (фиг. 52).

в) Угловое распределение электронов, потерявших при неупругих столкновениях с тяжелыми атомами малую часть своей энергии, имеет при рассеянии на большой угол диффракционные максимумы и минимумы, подобные максимумам и минимумам, имеющимся у соответствующих угловых распределений упруго рассеянных электронов. Это видно из рассмотрения результатов измерения угловых распределений, приведенных на фиг. 53 (аргон) и фиг. 54 (ртуть). Подобие между характером кривых распределения

для больших углов при упругом и неупругом рассеянии было обнаружено также и для более легких атомов, у которых диффракционные эффекты выражены слабее.

Как убедительно показали Мор и Николл, эта удивительная особенность связана все же с однократным рассеянием, а не является результатом последовательных столкновений — одного упругого, ведущего к появлению диффракции, и другого неупругого с потерей энергии. Так как интенсивность неупругого рассеяния на большие углы значительно меньше интенсивности



Фиг. 54. Угловое распределение электронов, рассеянных в Hg.

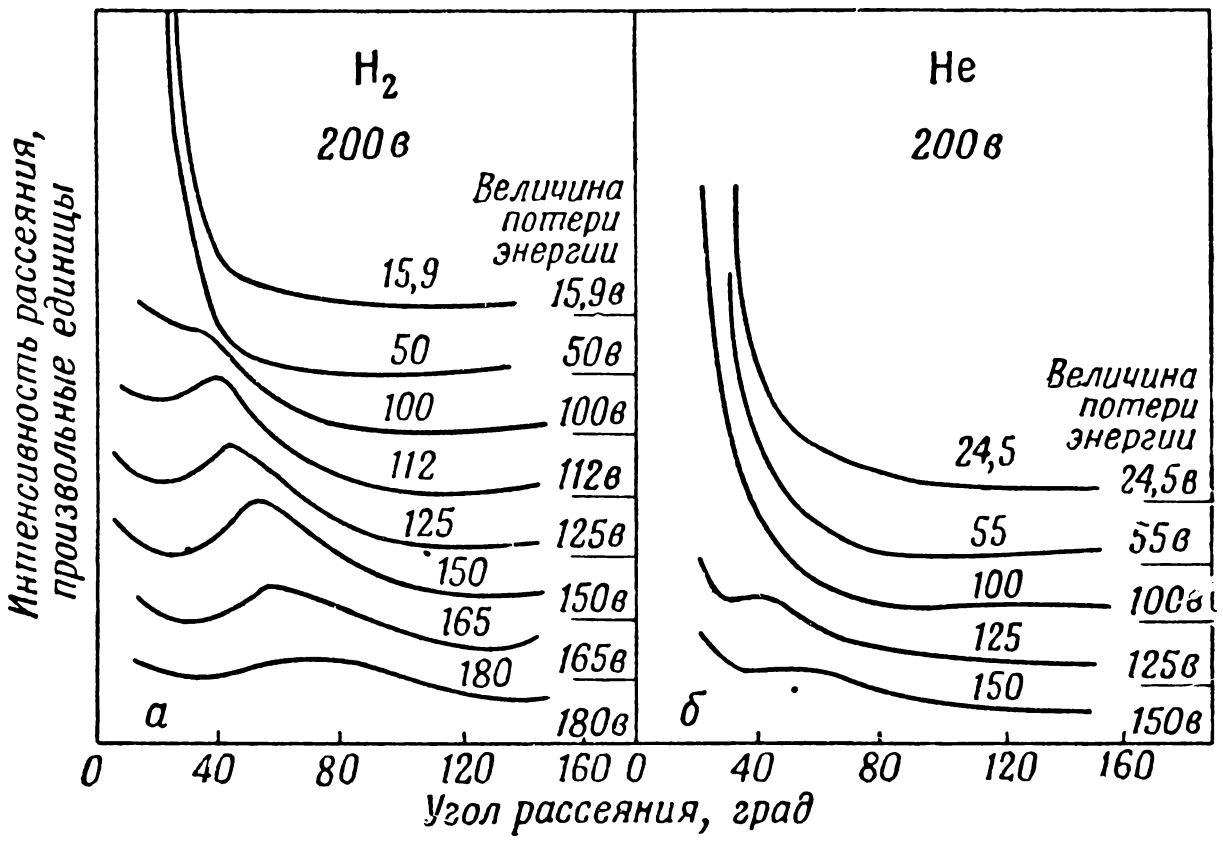
а — упругие столкновения (*сплошные* кривые) и неупругие столкновения, вызывающие возбуждение уровня 6^3P_1 (*пунктирные* кривые); *б* — ионизующие столкновения с различными потерями энергии.

упругого рассеяния, серьезное внимание уделялось исключению возможности объяснения этого явления двукратным рассеянием. Не говоря уже о том, что ток, вызванный неупругим рассеянием на большие углы, был пропорционален давлению газа, само изучение относительных интенсивностей упругого и неупругого рассеяний показывает также, что при применявшихся малых давлениях газа (меньше 10^{-3} *мм рт. ст.*) вероятность двукратного рассеяния будет ничтожно мала. Результаты, которые получили Мор и Николл для ртути, воспроизвел Гэйгж [120] с помощью несколько отличного прибора. Это также подтверждает правильность их результатов.

г) Отмеченное в предыдущем пункте сходство упругого и неупругого рассеяний становится гораздо менее заметным, когда неупругое столкновение сопровождается потерей электроном значительной части своей энергии. Например, сходство приведенных на фиг. 53 кривых углового распределения

электронов, упруго рассеянных в аргоне, с кривыми распределения для неупругого рассеяния с потерей 11,6 *эв* перестает наблюдаться при уменьшении энергии падающих электронов ниже 40 *эв*. На фиг. 53 приведены кривые углового распределения электронов, которые в результате ионизации атомов аргона потеряли часть своей энергии. При относительно малых потерях энергии наблюдается сходство с кривыми углового распределения для упругого рассеяния. Однако при возрастании относительной доли энергии, теряемой электроном, это сходство становится все менее заметным. Соответствующие кривые для ртути приведены на фиг. 54.

д) Для наиболее легких атомов угловое распределение электронов, испытавших ионизующее столкновение с потерей большой части своей энергии



Фиг. 55. Угловое распределение быстрых электронов при рассеянии вследствие ионизующих столкновений.

Кривые распределения, соответствующие большим потерям энергии, имеют максимум.

при высоких значениях начальной энергии, имеет максимум, который находится на вполне определенном расстоянии от диффракционных максимумов, наблюдаемых при столкновениях с тяжелыми атомами и с относительно малой потерей энергии. Это достаточно ясно видно из кривых для водорода, приведенных на фиг. 55, *а*. Максимум наиболее заметен при больших энергиях электронов. При увеличении относительной потери энергии он сдвигается в сторону больших углов. Такой же эффект в менее ярко выраженной форме проявляется и в гелии (фиг. 55, *б*).

Описанный выше эффект наблюдается также при рассеянии электронов с начальной энергией 200 *эв* в метане, азоте и неоне. Однако при электронах с начальной энергией меньше 200 *эв* для более тяжелых атомов он отсутствует. Для всех газов, где это измерялось, положение максимума для данного значения начальной энергии и данного значения потери энергии находится вблизи одного и того же значения угла рассеяния.

§ 8. ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ВНУТРИ ЗАДАННОГО УГЛА

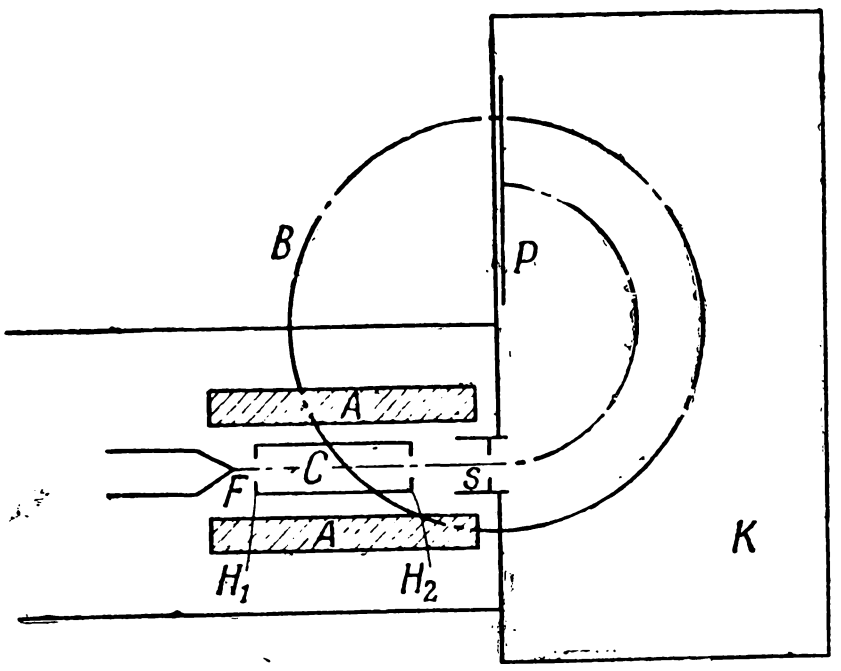
Следуя классическим работам Ленарда [126] и Франка и Герца [127], в большинстве ранних исследований авторы, изучавшие неупругие столкновения электронов с газами, интересовались в основном значениями критических потенциалов. Эти измерения были крайне важны при установлении современной модели атома и для выявления связи между спектроскопическими

данными и механизмом неупругих столкновений. Так как измерение критических потенциалов должным образом описано во многих учебниках, в этой книге данный вопрос не рассматривается.

Приборы, пригодные для изучения критических потенциалов, применялись также для измерения зависимости от энергии электронов величины

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} I_s(\theta) \sin\theta d\theta,$$

где θ_1 и θ_2 — пределы, определяемые конструкцией прибора. Так как этот интеграл, как будет показано в гл. 3, § 3, можно в определенных случаях вычислить теоретически, то такие эксперименты уже сами по себе представляют интерес. Получить значение полного эффективного сечения для неупругих столкновений данного типа не представляется возможным, пока не будет известно из других измерений угловое распределение рассеяния для столкновений данного типа. Известно, однако, что при больших энергиях значительная часть электронов, испытавших неупругое столкновение, рассеивается на малые углы, так что, анализируя по скоростям электроны, оставшиеся в пучке после их прохождения в газе, можно получить определенные сведения о вероятности неупругих столкновений при данных энергиях. Анализ электронов по скоростям проводился с помощью метода задерживающего поля, а также методами магнитной или электростатической сепарации.



Фиг. 56. Схема прибора Уиддингтона для исследования спектра электронов, рассеянных на очень малые углы.

В экспериментах подобного рода метод задерживающего поля раньше всех применили Франк и Герц [127, 128]. Позднее этот метод для изучения неупругих столкновений в ртути применили Веттерлайн [129], анализировавший электроны, неупруго рассеянные в пределах малых углов, и Арно и Бэйнс [130], изучавшие неупругое рассеяние электронов в широком интервале углов от 9 до 171°.

Метод электростатического анализа применил Ван-Атта [131] при изучении потерь энергии в He, Ne и Ar для электронов, неупруго рассеянных на малые углы. Вомер [132] применил подобный метод в опытах с гелием. Электроны, испытавшие рассеяние, исследовались анализатором типа Юза — Рожанского, описанным в § 7, п. 1.

1. МЕТОД ОТКЛОНЕНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

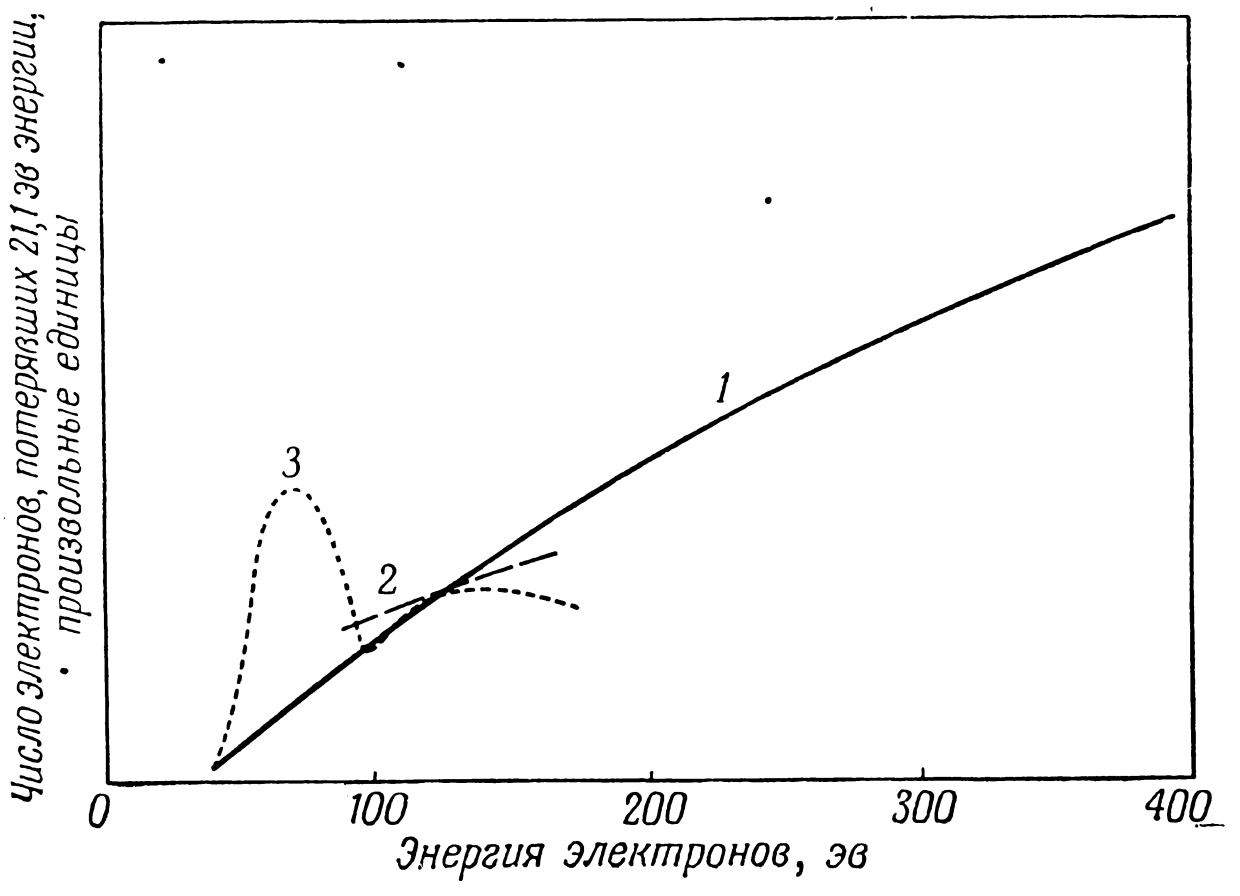
Наиболее подробные измерения энергии, теряемой электронами при неупругих столкновениях, провели Уиддингтон с сотрудниками [133—138], пользуясь методом отклонения в магнитном поле. На фиг. 56 приведена схема прибора Уиддингтона, позволявшего анализировать электроны, рассеянные только на малые углы.

Электроны, выходящие из катода F, ускорялись, проходя через диафрагму H_1 в заполненную газом камеру C. Пройдя далее через диафрагму H_2 с диаметром 0,145 *мм*, электроны через щель S, расположенную на расстоянии 8,5 *мм* от диафрагмы H_2, попадали в откачиваемую камеру K. Эта камера помещалась в магнитном поле, силовые линии которого направлены

перпендикулярно плоскости чертежа. Поле создавалось магнитом B. В поле пучок электронов разделялся на ряд пучков, соответствующих различным значениям энергии электронов. Изменение энергии электронов обусловливалось неупругим рассеянием с возбуждением молекул рассеивающего газа в различные состояния. После поворота на 180° пучки электронов регистрировались фотопластинкой P. Для экранировки катода F и камеры рассеяния C от действия магнитного поля анализатора скоростей использовался железный цилиндр A. С помощью этого метода исследовались H_2, He, Ne и Ar.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ В ПРЕДЕЛАХ ЗАДАННОГО УГЛА

На фиг. 57 приведена зависимость от начальной энергии электронов величины $q = \int_0^{\theta_0} I_s(\theta) \sin\theta d\theta$ $(\theta_0 \to 0)$, соответствующей переходу $1^1S - 2^1P$ в гелии в том виде, как это получили Вомер [132], Ван-Атта [131] и Уиддингтон и Тэйлор [135, 136]. Угол θ_0 был меньше 10°. В отличие от характера изменения полного эффективного сечения возбуждения этого уровня



Фиг. 57. Вероятность рассеяния электронов в He на малые углы после возбуждения уровня 2^1P.
1 — данные Уиддингтона и Тэйлора; *2* — данные Ван-Атта; *3* — данные Вомера.

величина q с увеличением энергии электронов продолжает возрастать. Это объясняется тем, что с ростом энергии возрастает доля электронов, рассеянных на небольшие углы (см. гл. 3, § 3, п. 7).

Уиддингтон и Пристли [137] исследовали поведение в гелии электронов, энергия которых соответствует потерям 59,25 *эв*. Интенсивность пучка таких электронов была настолько велика, что ее нельзя было отнести за счет электронов, испытавших последовательно три неупругих столкновения, каждое из которых сопровождалось бы потерей 21,2 *эв* (что соответствует возбуждению состояния 2^1P). Уиддингтон и Пристли объясняли потерю в 59,25 *эв* двойным возбуждением атома гелия, сопровождающимся переходом электрона в состояния $2p$. Такое объяснение в настоящее время считается достаточно обоснованным (см. гл. 3, § 3, п. 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Compton, van Voorhis, Phys. Rev., **26,** 436 (1925).
2. Jones, Phys. Rev., **29,** 822 (1927).
3. Smith, Phys. Rev., **36,** 1293 (1930).
4. Smith, Phys. Rev., **37,** 808 (1931).
5. Tate, Smith, Phys. Rev., **39,** 270 (1932).
6. Bleakney, Phys. Rev., **34,** 157 (1929).
7. Bleakney, Phys. Rev., **35,** 1 180 (1930).
8. Bleakney, Phys. Rev., **36,** 1303 (1930).
9. Bleakney, Smith, Phys. Rev., **49,** 402 (1936).
10. Liska, Phys. Rev., **46,** 169 (1934).
11. Smyth, Proc. Roy. Soc., **102A,** 283 (1922).
12. Hippel, Ann. d. Phys., **87,** 1035 (1928).
13. Ditchburn, Arnot, Proc. Roy. Soc., **123A,** 516 (1929).
14. Funk, Ann. d. Phys., **4,** 149 (1930).
15. Lawrence, Phys. Rev., **28,** 947 (1926).
16. Nottingham, Phys. Rev., **55,** 203 (1939).
17. Hughes, van Atta, Phys. Rev., **36,** 214 (1930).
18. Hertz, Zs. f. Phys., **18,** 307 (1923).
19. Kingdon, Phys. Rev., **21,** 408 (1923).
20. Langmuir, Phys. Rev., **33,** 954 (1929).
21. Haupt, Phys. Rev., **38,** 282 (1931).
22. Nielsen, Phys. Rev., **37,** 87 (1931).
23. McFadden, Phys. Rev., **55,** 797 (1939).
24. Womer, Phys. Rev., **38,** 454 (1931).
25. Stevenson, Hipple, Phys. Rev., **62,** 237 (1942).
26. Compton, Allison, X-rays in Theory and Experiment, New York, 1933 (см. перевод: Комптон, Аллисон, Рентгеновские лучи, теория и эксперимент, М.-Л., 1941).
27. Webster, Hansen, Duveneck, Phys. Rev., **43,** 839 (1933).
28. Pockman, Webster, Kirkpatrick, Harworth, Phys. Rev., **71,** 330 (1947).
29. McCue, Phys. Rev., **65,** 168 (1944).
30. Webster, Clark, Hansen, Phys. Rev., **37,** 115 (1931).
31. Bothe, Handbuch d. Phys., **24,** 1927.
32. Neher, Phys. Rev., **37,** 655 (1931).
33. Kovarik, McKeehan, Phys. Rev., **6,** 426 (1915).
34. Wagner, Phys. Rev., **35,** 98 (1930).
35. Chylinski, Phys. Rev., **42,** 393 (1932).
36. Williams, Proc. Roy. Soc., **130A,** 310 (1930).
37. Clark, Phys. Rev., **48,** 30 (1935).
38. Smick, Kirkpatrick, Phys. Rev., **67,** 153 (1945).
39. Ross, Phys. Rev., **28,** 425 (1926).
40. Webster, Pockman, Kirkpatrick, Phys. Rev., **44,** 130 (1933).
41. Huizinga, Physica, **4,** 317 (1937).
42. Parratt, Phys. Rev., **50,** 1 (1936).
43. Shaw, Parratt, Phys. Rev., **50,** 1006 (1936).
44. Milatz, Ornstein, Physica, **2,** 355 (1935).
45. Woudenberg, Milatz, Physica, **8,** 871 (1941).
46. Hanle, Schaffernicht, Ann. d. Phys., **6,** 905 (1930).
47. Bricout, Journ. de Phys. et le Radium,) , 88 (1928).
48. Fischer, Zs. f. Phys., **86,** 646 (1933).
49. Thieme, Zs. f. Phys., **78,** 412 (1932).
50. Haft, Zs. f. Phys., **82,** 73 (1933).
51. Lees, Proc. Roy. Soc., **137A,** 173 (1932).
52. Ornstein, Lindeman, Zs. f. Phys., **80,** 525 (1933).

53. Ornstein, Lindeman, Vreeswijk, Physica, **2,** 540 (1935).
54. Ornstein, Lindeman, Zs. f. Phys., **63,** 8 (1930).
55. Elenbaas, Zs. f. Phys., **59,** 299 (1930).
56. Hanle, Zs. f. Phys., **56,** 94 (1929).
57. Lees, Skinner, Proc. Roy. Soc., **137A,** 186 (1932).
58. Michels, Phys. Rev., **36,** 1362 (1930).
59. Hanle, Zs. f. Phys., **65,** 512 (1930).
60. Herrmann, Ann. d. Phys., **25,** 143 (1936).
61. Milatz, Woudenberg, Physica, **7,** 697 (1940).
62. Christoph, Ann. d. Phys., **23,** 51 (1935).
63. Loveridge, Thesis, Univ. of California, 1931.
64. Brode, Rev. Mod. Phys., **5,** 257 (1933).
65. Michels, Phys. Rev., **38,** 712 (1931).
66. Ornstein, Baars, Proc. Amst. Acad., **34,** 1259 (1931).
67. Larchè, Zs. f. Phys., **67,** 440 (1931).
68. Crozier, Phys. Rev., **31,** 800 (1928).
69. Hanle, Zs. f. Phys., **54,** 848 (1929).
70. Ornstein, Lindeman, Oldeman, Zs. f. Phys., **83,** 171 (1933).
71. Ostensen, Phys. Rev., **34,** 1352 (1929).
72. Schaffernicht, Zs. f. Phys., **62,** 106 (1930).
73. White, Phys. Rev., **28,** 1124 (1926).
74. Strohmeier, Zs. f. Phys., **107,** 409 (1937).
75. Fuhrmann, Ann. d. Phys., **34,** 625 (1939).
76. Mitchell, Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge.
77. Рождественский, Ann. d. Phys., **39,** 307 (1912).
78. Рождественский, Записки Оптического ин-та, Л., 2, № 13 (1921).
79. Ladenburg, Rev. Mod. Phys., **5,** 243 (1933).
80. Hylleraas, Zs. f. Phys., **106,** 395 (1937).
81. Bates, Damgaard, Phil. Trans. Roy. Soc., **242A,** 101 (1949).
82. Фабрикант, Цирг, ДАН СССР, **16,** 263 (1937).
83. Mohler, Journ. Res. Bur. Stand., **9,** 493 (1932).
84. Krebs, Zs. f. Phys., **101,** 604 (1936).
85. Фабрикант, Буташева, Цирг, ДАН СССР, **14,** 423 (1937).
86. Ladenburg, Zs. f. Phys., **48,** 15 (1928).
87. Kopfermann, Ladenburg, Zs. f. Phys., **48,** 26, 51 (1928).
88. Kopfermann, Ladenburg, Zs. f. Phys., **65,** 167 (1930).
89. Ladenburg, Levy, Zs. f. Phys., **65,** 189 (1930).
90. Schön, Ann. d. Phys., **28,** 649 (1937).
91. Kruse, Zs. f. Phys., **109,** 312 (1938).
92. Killian, Phys. Rev., **35,** 1238 (1930).
93. Фабрикант, ДАН СССР, **25,** 663 (1939).
94. Клярфельд, ДАН СССР, **25,** 658 (1939).
95. Клярфельд, ЖТФ, **5,** 913 (1938).
96. Druyvestyn, Penning, Rev. Mod. Phys., **12,** 87 (1940).
97. Penning, Physica, **5,** 286 (1938).
98. Harries, Hertz, Zs. f. Phys., **46,** 177 (1927).
99. Maier-Leibnitz, Zs. f. Phys., **95,** 499 (1935).
100. Seiler, Zs. f. Phys., **83,** 789 (1933).
101. Brattain, Phys. Rev., **34,** 474 (1929).
102. Латышев, Лейпунский, Zs. f. Phys., **65,** 111 (1930).
103. Dorrestein, Physica, **9,** 433 (1942).
104. Dorrestein, Physica, **9,** 447 (1942).
105. Skinner, Appleyard, Proc. Roy. Soc., **117A,** 224 (1928).
106. Skinner, Proc. Roy. Soc., **112A,** 642 (1926).

107. Ellett, Foote, Mohler, Phys. Rev., **27,** 31 (1926).
108. Eldridge, Olson, Phys. Rev., **28,** 1511 (1926).
109. Quarder, Zs. f. Phys., **41,** 674 (1927).
110. Steiner, Zs. f. Phys., **52,** 516 (1928).
111. Hanle, Quarder, Zs. f. Phys., **54,** 819 (1929).
112. Smit, Physica, **2,** 104 (1935).
113. Bullard, Massey, Proc. Roy. Soc., **130A,** 579 (1931).
114. Arnot, Proc. Roy. Soc., **130A,** 655 (1931).
115. Hughes, McMillen, Phys. Rev., **39,** 585 (1932).
116. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **138A,** 229, 469 (1932).
117. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **142A,** 320, 647 (1933).
118. Hughes, Rojansky, Phys. Rev., **34,** 284 (1929).
119. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **12,** 529, 837 (1932).
120. Gagge, Phys. Rev., **44,** 808 (1933).
121. cMillen, Phys. Rev., **46,** 983 (1934).
122. Childs, Massey, Proc. Roy. Soc., **141A,** 473 (1933).
123. Childs, Massey, Proc. Roy. Soc., **142A,** 509 (1933).
124. Dymond, Phys. Rev., **29,** 433 (1927).
125. Tate, Palmer, Phys. Rev., **40,** 731 (1932).
126. Lenard, Ann. d. Phys., **8,** 149 (1902).
127. Franck, Hertz, Verh. d. Phys. Ges., **16,** 457 (1914).
128. Franck, Hertz, Zs. f. Phys., **17,** 409 (1916).
129. Vetterlein, Ann. d. Phys., **35,** 251 (1939).
130. Arnot, Baines, Proc. Roy. Soc., **151A,** 256 (1935).
131. van Atta, Phys. Rev., **38,** 876 (1931).
132. Womer, Phys. Rev., **45,** 689 (1934).
133. Jones, Whiddington, Phil. Mag., **6,** 889 (1928).
134. Roberts, Whiddington, Phil. Mag., **12,** 962 (1931).
135. Whiddington, Taylor, Proc. Roy. Soc., **136A.** 651 (1932).
136. Whiddington, Taylor, Proc. Roy. Soc., **145A,** 465 (1934).
137. Whiddington, Priestley, Proc. Roy. Soc., **145,** 462 (1934).
138. Whiddington, Woodroofe, Phil. Mag., **20,** 1109 (1935).
139. Lee, Proc. Roy. Soc., **173A,** 569 (1939).
140*. Anderson, Goldstein, Phys. Rev., **102,** 933 (1956).
141*. Cochet, Compt. Rend., № 25 (1955).
142*. Пенкин, Палладин, Изв. АН СССР, серия физич., **19,** № 1 (1955).
143*. Rüde, Zs. f. Phys., № 3 (1954).
144*. Weiss, Bernstein, Phys. Rev., **103,** 1253 (1956).
145*. Stier, Barnett, Phys. Rev., **103,** 896 (1956).
146*. Hagstrum, Phys. Rev., **104,** 317 (1956).
147*. Harrower, Phys. Rev., **102,** 340 (1956).

Глава 3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С АТОМАМИ

В предыдущих главах рассматривались эффективные сечения столкновений электронов с атомами, полученные с помощью различных экспериментальных методов. Эти данные, естественно, носят разрозненный характер и должны быть дополнены рассмотрением теоретических методов. Прежде всего для этого необходимо создать теорию, которая бы удовлетворительно согласовалась с результатами экспериментов. Если, однако, не удастся найти метода расчета, который давал бы значения эффективных сечений, согласующиеся со всей совокупностью экспериментальных данных, важно все же определить, при каких условиях справедливы те или иные теоретические методы. Решение такой задачи позволит найти условия, при которых значения эффективных сечений могут быть вычислены, что особенно важно, когда затруднительны экспериментальные измерения. Например, может потребоваться значение эффективного сечения возбуждения электронами атомов кислорода. В этом случае вследствие молекулярного строения газообразного кислорода при экспериментальных измерениях возникают большие трудности.

В общем, как это мы увидим, для упругих столкновений создана вполне удовлетворительная теория. То же самое можно сказать и о неупругих столкновениях, если относительные потери энергии малы. Однако никакой сколько-нибудь точной теории не существует для столкновений, в которых эти потери велики.

§ 1. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Даже если рассматривать ядро как фиксированный силовой центр, то столкновение электрона с простейшим атомом, по существу, представляет собой проблему трех тел. Однако оказывается возможным решать эту задачу путем ряда последовательных приближений, причем уже первое из них дает хорошее описание многих наблюдаемых явлений, а каждое последующее приближение дает возможность распространить это описание на все более широкий круг экспериментальных фактов.

В первом приближении внутренняя структура атома не учитывается; атом рассматривается как силовой центр, который не испытывает возмущающего действия ударяющего электрона. Такая модель, естественно, исключает возможность рассмотрения неупругих столкновений, однако для упругого рассеяния она приводит к удивительно точным результатам в широком диапазоне энергий электронов и углов рассеяния.

Более высокие приближения учитывают электронную структуру атома. Учитываются также интерференционные эффекты, возникающие при упругом рассеянии благодаря возможности перемены местами ударяющего и находившегося в атоме электронов; этот обмен нельзя наблюдать, поскольку электроны неразличимы. Может быть предложен способ вычисления вероятностей неупругих столкновений в предположении, что они происходят срав-

нительно редко. Если не делать такого предположения, то необходимо учесть взаимодействие между неупругим и упругим рассеяниями. Так, если при столкновении имеется большая вероятность обмена энергии между электроном и атомом, то может случиться, что вслед за процессом возбуждения последует обратный процесс возврата энергии электрону прежде, чем окончится процесс столкновения. Такое „двойное столкновение" с одинаковым обменом энергией будет наблюдаться как упругое рассеяние.

В этой главе излагается квантовая теория столкновений электронов с атомами скорее с физической, чем с математической точки зрения. Насколько это окажется возможным, мы будем обращать внимание на физическую достоверность получающихся формул и избегать подробных математических доказательств [1]).

§ 2. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ

1. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ СТАТИЧЕСКИМ ПОЛЕМ АТОМА

В первом приближении атом рассматривается как источник центрального рассеивающего потенциала $V(r)$, который представляет собой обычный потенциал на расстоянии r от ядра невозмущенного атома. Если $\rho(r)$ — плотность заряда атомных электронов на расстоянии r от ядра с зарядом $Z\varepsilon$, то

$$V(r) = -\frac{Z\varepsilon^2}{r} + 4\pi\left[\frac{1}{r}\int_0^r \rho(r')\,r'^2\,dr' + \int_r^\infty \rho(r')\,r'\,dr'\right]. \tag{3.1}$$

Функция $\rho(r)$ может быть точно рассчитана для водорода, при этом

$$V(r) = -\varepsilon^2 e^{-2r/a_0}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{a_0}\right), \tag{3.2}$$

где $a_0 = \hbar^2/m\varepsilon^2$ — радиус первой боровской орбиты. Для других атомов $\rho(r)$ может быть определена приближенно с помощью метода хартриевского самосогласованного поля [1] или с помощью несколько более совершенного метода Фока [1], в котором учитываются эффекты обмена электронов в атоме. Потенциал удобно представить в виде

$$V(r) = -\frac{Z_p\varepsilon^2}{r}, \tag{3.3}$$

где Z_p — эффективный заряд ядра, потенциал которого является функцией r. Вообще Z_p спадает экспоненциально при больших r, так что в соответствии с квантовой теорией эффективное сечение рассеяния, обусловленное средним атомным полем, будет конечным (см. гл. 1, § 2).

Таблицы функции Z_p, или плотности электронного заряда, из которого можно вычислить Z_p, существуют для следующих атомов и ионов [2]): H^-, H, He, Li, Li^+, Be, Be^+, Be^{++}, B, B^+, B^{++}, B^{+++}, C, C^+, C^{++}, C^{+++}, C^{4+}, N, N^{++}, N^{+++}, N^{4+}, O^-, O, O^+, O^{++}, O^{+++}, O^{4+}, F^-, F, F^{4+}, Ne, Na^-, Na, Na^+, Mg^{++}, Al^+, Al^{+++}, Si^{++}, Si^{+++}, Si^{4+}, Cl^-, Cl, Ar, K^-, K, K^+, Ca, Ca^+, Ca^{++}, Sc^{++}, Sc^{+++}, Ti^{4+}, Ti^{5+}, Cr, Cr^{++}, Fe, Ni, Cu^+, Zn, Ga, Ga^+, Ga^{++}, Ge, Ge^{++}, As, As^+, As^{++}, As^{+++}, Br^-, Br, Kr, Rb^+, Ag^+, Cs^+, W, Hg, Hg^+.

---

[1]) Существенным дополнением к материалу, изложенному в этой главе, является превосходный обзор Месси (см. стр. 571), который следует рекомендовать читателю для ознакомления с состоянием основных вопросов к настоящему времени.—*Прим. ред.*

[2]) Полный перечень работ по расчету атомных полей приведен в статье Хартри [2].

С другой стороны, для тяжелых атомов может быть использована статистическая модель Томаса — Ферми [1]. В этом случае

$$V(r) = -\frac{Z\varepsilon^2}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right),$$

где $\mu = 0{,}885 Z^{1/3} a_0$. Для функци φ имеются таблицы [3].

2. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ СИЛОВЫМ ЦЕНТРОМ

Полное эффективное сечение. Рассмотрим частицу с массой m и скоростью v, которая движется к силовому центру в таком направлении, что в отсутствие отклонения она прошла бы на расстоянии p от этого центра. Величина p называется параметром столкновения. В соответствии с классической теорией частица будет обязательно отклонена, если только сила отклоняющего центра на всем протяжении ее пути не равна нулю. При рассмотрении проблемы с точки зрения квантовой теории естественно ввести вероятность $\alpha(p)$ того, что частица с параметром столкновения, имеющим значение, лежащее между p и $p+dp$, испытает *поддающееся измерению* отклонение. Эффективная площадь столкновения выразится в этом случае в виде

$$Q_0 = 2\pi \int_0^\infty \alpha(p) p\, dp. \tag{3.4}$$

При рассмотрении других квантовых преобразований удобно переписать это уравнение, заменив параметр столкновения моментом количества движения. Момент количества движения частицы J относительно центра силы равен mvp, поэтому

$$Q_0 = \frac{2\pi}{m^2 v^2} \int_0^\infty J\beta(J) dJ, \tag{3.5}$$

где β теперь выражает вероятность того, что частица, момент количества движения которой лежит между J и $J+dJ$, испытает отклонение, поддающееся наблюдению. Теперь мы должны учесть тот факт, что в соответствии с квантовой теорией момент количества движения относительно силового центра квантуется так, что

$$J = \{l(l+1)\}^{1/2}\hbar. \tag{3.6}$$

Вследствие этого интеграл (3.5) превращается в сумму

$$Q_0 = \left(\frac{\pi\hbar^2}{m^2 v^2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} (2l+1)\gamma(l) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2l+1)\gamma(l); \tag{3.7}$$

здесь $k = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны падающей частицы, а

$$\gamma(l) = \beta[\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar].$$

Теперь необходимо рассмотреть, что же представляет собой вероятность $\gamma(l)$. Легко видеть, что в волновой теории величина $\gamma(l)$ может быть в точности равна нулю при условиях, для которых в классической теории она была бы равна единице. Для простоты рассмотрим рассеяние потенциалом, имеющим вид

$$\begin{aligned} V(r) &= D, \quad r < a, \\ &= 0, \quad r > a, \end{aligned} \tag{3.8}$$

где D — постоянная величина. Прежде всего разберем лобовое столкновение, для которого $l = 0$; в этом случае нет сомнения, что по классической теории $\gamma(0) = 1$.

В квантовой теории движение частиц, испытывающих лобовые столкновения, описывается волновыми пакетами с длиной волны $\lambda = h/mv$ снаружи ($r > a$) и $\lambda = h/(m^2v^2 - 2Dm)^{1/2}$ внутри рассеивающей области. На границе $r = a$ два волновых пакета с различной длиной волны должны плавно сопрягаться. Чтобы удовлетворить этому условию при сохранении конечного значения амплитуды в центре (при $r = 0$), необходимо при $r > a$ изменить фазу по отношению к той, которая существовала бы в отсутствие рассеивающего потенциала. Это изменение фазы, обусловленное рассеивающим потенциалом, может наблюдаться в бесконечности, и только оно указывает на присутствие рассеивающего потенциала. Напомним теперь, что принципиально невозможно сосчитать число периодов между рассеивающим потенциалом и наблюдателем, поэтому не может быть замечен фазовый сдвиг, равный целому кратному 2π. При этих условиях рассеивающий потенциал не вызывает никакого поддающегося наблюдению эффекта от действия частиц с нулевым моментом количества движения, так что для них $\gamma(0) = 0$. Так будет в тех случаях, когда действие рассеивающего потенциала сводится к добавлению или исключению целого числа волн.

На основании сказанного выше следует ожидать, что $\beta(0)$ будет периодической функцией фазового сдвига η_0, вызванного рассеивающим потенциалом. Период этой функции определяется волной де-Бройля для потока частиц с нулевым моментом количества движения. Эта величина при перемене знака должна обращаться в нуль, никогда не быть отрицательной, а максимальное значение ее должно быть равно единице. Простейшей функцией, удовлетворяющей этим условиям, является $\sin^2 \eta_0$, причем точный расчет показывает, что выбор такой функции правилен. Аналогичным образом, $\gamma(l) = \sin^2 \eta_l$, где η_l — фазовый сдвиг для волн с моментом количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$. При этом мы приходим к выражению

$$Q_0 = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) \sin^2 \eta_l, \tag{3.9}$$

в которое, однако, следует еще ввести множитель 4. Один множитель 2 возникает в результате следующего. Если фазы η_l велики при l, принимающих значения от 0 до некоторого большого числа l_0, то следует ожидать, что классическая и квантовая формулы должны соответствовать друг другу. Для этого требуется, чтобы среднее значение $\gamma(l)$ между 0 и l равнялось единице, а не $^1/_2$.

Второй множитель 2 появляется за счет чисто волнового эффекта. Вследствие диффракции на краях эффективная площадь рассеяния волн, соответствующая твердому сферическому препятствию с радиусом a, равна не πa^2, а $2\pi a^2$. Этот эффект, который обсуждается в гл. 7, § 3, п. 2, добавляет второй множитель 2 и в итоге мы получаем [1])

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sum (2l+1) \sin^2 \eta_l. \tag{3.10}$$

Хотя понятие фазового сдвига как фактора, определяющего вероятность отклонения, было введено для потенциальной функции с резкой границей, однако не возникает никаких трудностей при пользовании им для полей, спадающих плавно и достигающих нуля лишь в бесконечности, например для статического поля атома.

Изменение фазового сдвига в зависимости от энергии и момента количества движения [4]. По классической теории отклонение частицы с

---

[1]) Доказательство этого результата см. в работе [4].

параметром столкновения p от действия рассеивающего потенциала будет малым, если

$$V(p) \ll \frac{1}{2} mv^2,$$

где $^1/_2\ mv^2$ — кинетическая энергия частицы. Это положение можно выразить в форме, соответствующей квантовой трактовке. Параметр столкновения, соответствующий моменту количества движения J, равен $p = J/mv$. Можно ожидать, что $\sin^2 \eta_l$ будет малым при таких значениях l, для которых

$$V\left(\frac{J}{mv}\right) \ll \frac{1}{2} mv^2,$$

где $J = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$ — квантованный момент количества движения, отвечающий данному значению l, т. е.

$$V(r_0) \ll \frac{1}{2} mv^2, \tag{3.11}$$

причем

$$kr_0 \approx \{l(l+1)\}^{1/2}. \tag{3.12}$$

Это условие является именно тем соотношением, которое должно применяться в квантовой теории; его надо понимать так, что вследствие неопределенности характеристики положения при волновом рассмотрении под r_0 следует подразумевать все значения r в области вблизи $\{l(l+1)\}^{1/2}/k$.

Прежде чем перейти к рассмотрению этого условия, для вычисления значения Q представляет интерес выяснить, как оно выражается в терминах, характеризующих волны де-Бройля. В классической теории, если момент количества движения относительно центра сил равен J, параметр столкновения будет *обязательно* равен J/mv. Согласно квантовой теории, параметр столкновения скорее всего будет иметь значение J/mv, но существует также конечная вероятность того, что он имеет и иное значение. Это обстоятельство находит отражение в форме функций амплитуды вероятности в случае пренебрежимо малого рассеивающего потенциала. Эти функции определяются соотношением f_l/r, где

$$\frac{d^2 f_l}{dr^2} + \left\{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} f_l = 0, \tag{3.13}$$

а в центре, т. е. при $r = 0$, $f_l = 0$. Член $l(l+1)/r^2$ появляется следующим образом. В уравнении Шредингера на его месте находится член $2mV/\hbar^2$, где V — потенциальная энергия. Если вместо V подставить энергию центробежной силы $J^2/2mr^2$ с $J = \{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, то этот член превратится в $l(l+1)/r^2$, что мы и видим в уравнении (3.13).

Форма функций f_l/r показана на фиг. 58 для значений $l = 0, 1, 2, 3$. Основная их особенность заключается в том, что при увеличении l положение первого максимума приближается к значению $\{l(l+1)\}^{1/2}/k$.

Теперь можно видеть, как возникает условие (3.11) для малых фазовых сдвигов. Чтобы при данном значении l ввести добавочную половину волны, т. е. вызвать фазовый сдвиг, равный $^1/_2\pi$, рассеивающий потенциал должен быть достаточно большим, чтобы существенно повлиять на длину волны, по крайней мере в месте первого максимума r_0, где $r_0 \approx \{l(l+1)\}^{1/2}/k$. Чтобы произвести такой эффект в какой-либо точке, потенциал $V(r)$ в ней должен быть сравним с кинетической энергией $^1/_2 mv^2$, т. е. $V(r_0)$ должен быть сравним или быть больше $^1/_2 mv^2$. Если условие (3.11) выполнено, то это не так, и большого фазового сдвига не получится.

Теперь мы можем найти количественную зависимость η_l от изменения энергии и момента количества движения. Сначала рассмотрим случай рас-

сеивающего потенциала вида

$$V(r)=\frac{C}{r^s}.$$

При этом для малых значений условие (3.11) сводится к

$$\frac{C}{r_0^s}\ll E,$$

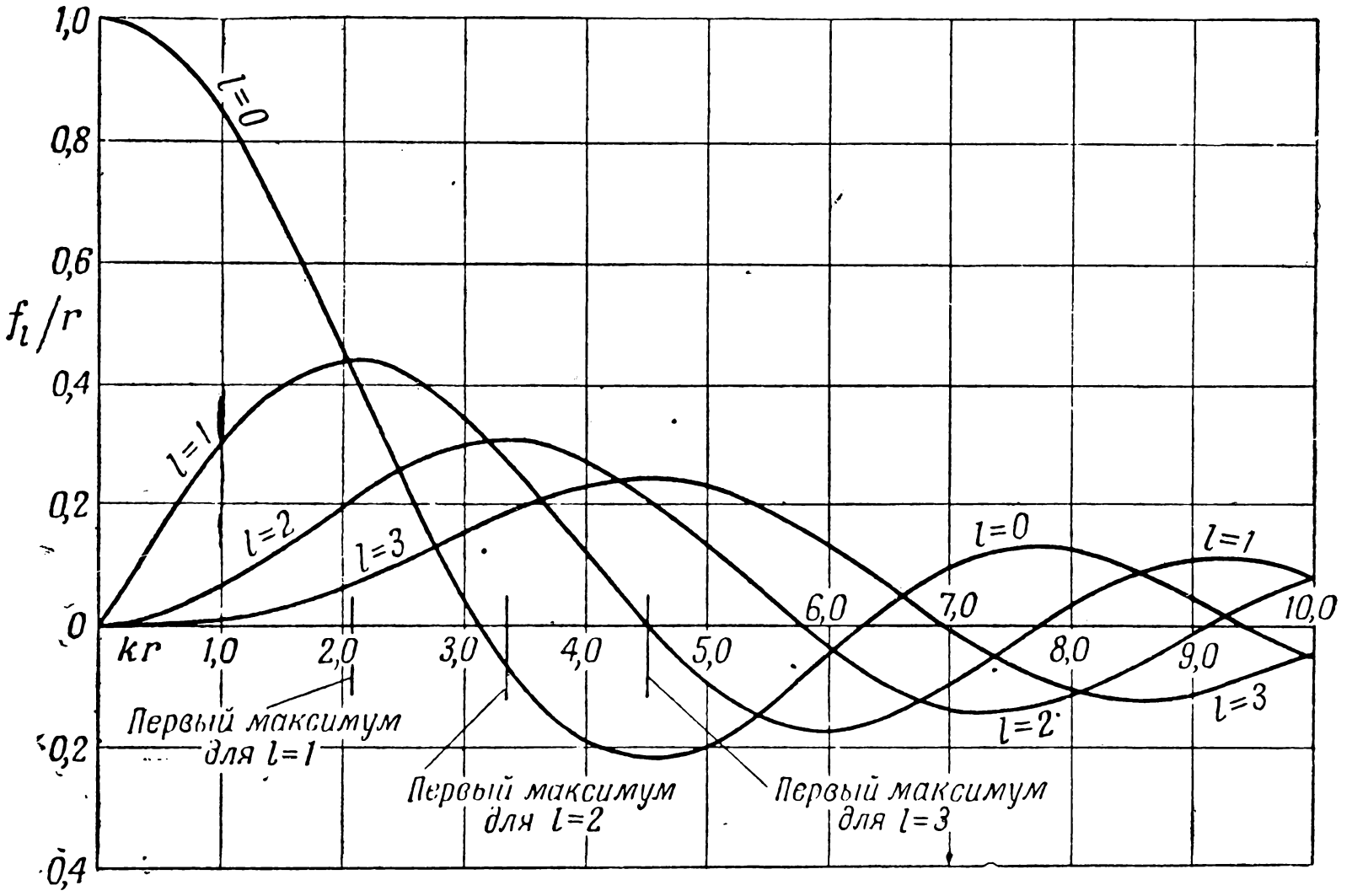
где E — кинетическая энергия. Отсюда следует, что

$$r_0\gg\left(\frac{C}{E}\right)^{1/s},$$

т. е.

$$l\gg E^{1/2-1/s}C^{1/s}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}=l_0. \qquad (3.14)$$

Этот результат приводит к тому, что при $s>2$ все фазы, за исключением, может быть, фазы нулевого порядка, при стремлении к нулю кинетической



Фиг. 58. Функция амплитуды вероятности $\frac{f_l(r)}{r}=\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2}J_{l+1/2}(kr)$ для пренебрежимо малого рассеивающего потенциала ($l=0, 1, 2, 3$).
В каждом случае отмечено положение первого максимума.

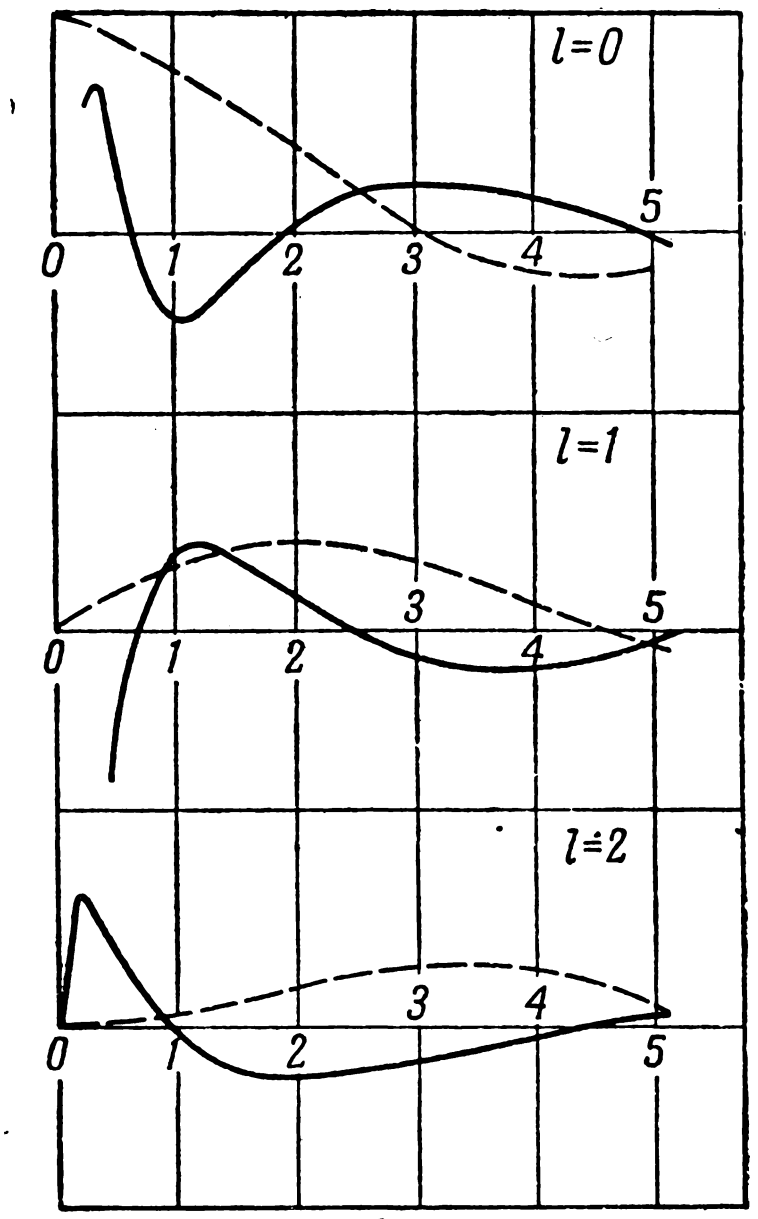
энергии также должны стремиться к нулю. Из этого следует также, что при данной кинетической энергии все фазы с l, много большими l_0, будут малы и что чем больше величина E, тем больше должно быть число фаз, которые следует учесть при суммировании ряда (3.10). Для очень малых значений кинетической энергии важна только фаза нулевого порядка и эффективное сечение рассеяния принимает простой вид

$$Q_0=\frac{4\pi}{k^2}\sin^2\eta_0.$$

Эти выводы остаются справедливыми и для рассеивающего потенциала спадающего экспоненциально, как это имеет место в случае атомного поля.

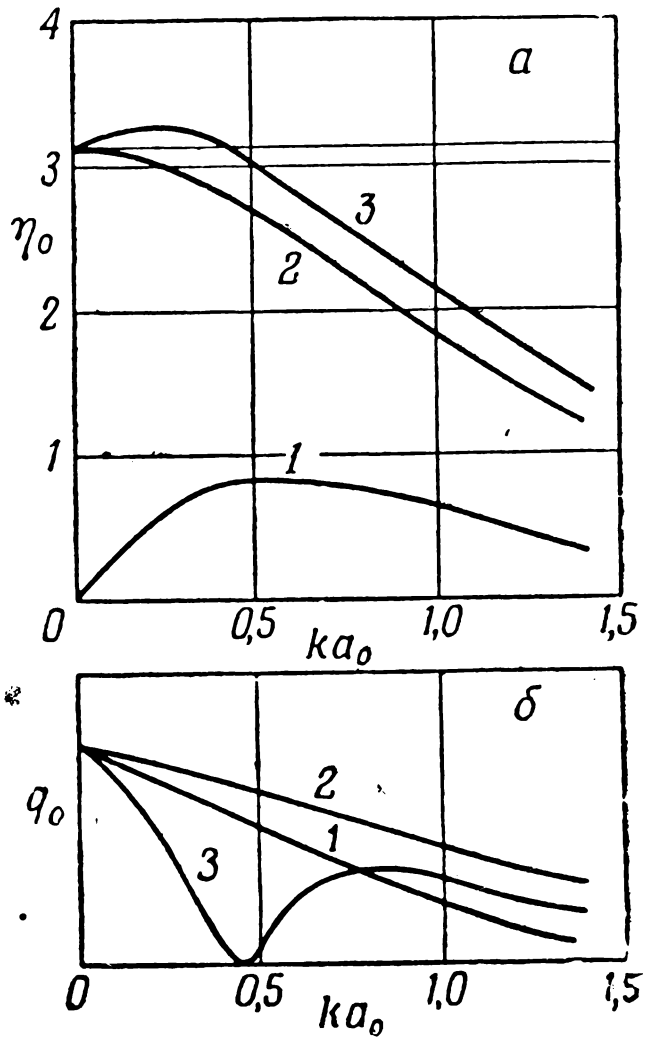
Теперь перейдем к вопросу, важному при рассмотрении рассеяния притягивающими потенциалами, такими, как потенциалы атомов. Если $\sin\eta_l$ мал, то каждый отдельный момент количества движения вносит лишь малый вклад

в рассеяние. Дело обстоит так не только тогда, когда η_l близко к нулю, но и тогда, когда оно почти равно целому кратному π, скажем, $s\pi$. То, что в качестве предела фазы при малых скоростях мы выбираем нуль или $s\pi$, в значительной степени условно. Однако существует такой вариант выбора этого предела, который при теоретическом рассмотрении обладает рядом преимуществ. Несмотря на то, что при выполнении условия (3.11) амплитуда



Фиг. 59. Радиальные волновые функции ($l=0$, 1, 2) для Kr при $ka_0=1$ (13,54 *эв*), показывающие, как рассеивающее поле вводит дополнительные нули.

Сплошная кривая — волна, изменившаяся под действием поля; *пунктирная* — плоская волна.



Фиг. 60. *а* — типичный вид зависимости фазы η_0 от энергии электронов.

Кривая *1* относится к полю, которое недостаточно велико, чтобы вызвать появление дополнительного нуля, поэтому в этом поле не существует стационарного *s*-состояния. Таким образом, в пределе при стремлении к нулю скорости фаза η_0 также стремится к нулю. Кривые *2* и *3* относятся к полям, достаточно сильным, чтобы ввести один добавочный нуль; в этих полях существует одно стационарное *s*-состояние, и фаза η_0 в каждом случае стремится к π, причем для кривой *2* — снизу, а для кривой *3* — сверху.

б — изменение соответствующих эффективных сечений q_0 в зависимости от энергии электронов.

Кривые *1*, *2* и *3* относятся к тем же самым условиям, что и соответствующие кривые фиг. *а*.

волновой функции частиц с l-ым порядком момента количества движения будет мала в пределах рассеивающего поля (за исключением особых случаев, которые будут отмечены ниже), величина поля может быть настолько большой, что в волновой функции появятся дополнительные нули. Эта возможность иллюстрируется фиг. 59, где сравниваются плоские волновые функции для $l=0$, 1 и 2 с соответствующими функциями для движения в поле атома криптона. Такое положение может возникнуть даже при предельно низких скоростях. Ввиду этой возможности естественно определить фазу η_l так, чтобы она стремилась к целому кратному s величины π, где s — число нулей, вводимых полем в волновую функцию для частиц с нулевой скоростью. При этом получается то преимущество, что в пределе для столкновений с очень быстрыми электронами фаза, определенная таким образом, будет стремиться к нулю. Объясняется это тем, что при увеличении энергии число дополнительных нулей будет постепенно уменьшаться. Еще одно преимущество заключается в том, что при этом условии для фиксированной

скорости электронов и заданном поле атома η_l является монотонно уменьшающейся функцией l. Такого результата следует ожидать, поскольку с увеличением l уменьшается эффективное проникновение в поле, а следовательно, и влияние, вызывающее искажение волны. Это обстоятельство используется в п. 4.

На фиг. 60,*а* приведены в соответствии с таким условием типичные формы изменения фазы η_0 с энергией электрона. Аналогичное поведение характерно для фазовых сдвигов и для других значений l. В качестве примера могут служить также фиг. 62 и 64 (стр. 103—104), которые иллюстрируют изменение фазовых сдвигов для полей некоторых атомов.

Интересно отметить связь между рассеивающей способностью поля и уровнями энергии связи, которые в нем могут существовать [4]. Если при рассмотренном выше условии фаза $\eta_l \longrightarrow s\pi$ при скорости, стремящейся к нулю, то существует s-уровней энергии связи с моментом количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$. Отмеченные особые случаи возникают тогда, когда самый верхний энергетический уровень исчезает при нулевой энергии. В этом случае волновая функция в области рассеивающего потенциала уже не будет малой, а, напротив, очень большой, и соответствующая величина $\sin^2\eta_l$ уменьшается медленней со скоростью электронов. Действительно, если $l=0$, то она стремится к пределу, равному единице при малых скоростях, что приводит к бесконечно большому значению эффективного сечения. Этот резонансный эффект резко выражен на узком участке и в большинстве приложений для атомов им можно пренебречь.

Отталкивающий рассеивающий потенциал, поскольку он увеличивает локальную длину волны, не может привести к добавлению каких-нибудь новых волн, а приводит лишь к исчезновению некоторых из тех, которые могли бы существовать в области его действия. В пределе при низких скоростях электронов, поскольку невозмущенная длина волны бесконечно велика, нет волн, которые можно было бы отбросить и в соответствии с нашим условием все фазы стремятся к нулю. Это соответствует тому, что в отталкивающем поле никаких уровней энергии связи существовать не может.

„Классическое" приближение для фазы η_l. Чтобы проверить, способна ли рассмотренная теория объяснить некоторые из основных свойств эффективных сечений, полученных экспериментально, необходимо иметь удобный метод оценки фазовых сдвигов, получающихся в конкретном атомном поле. Такая оценка может быть сделана, если учесть, что, за исключением случаев очень малых энергий электронов, потенциал $V(r)$ в пределах длины волны изменяется мало.

На фиг. 58 приведен общий характер амплитудной функции для данного момента количества движения при отсутствии рассеивающего потенциала. Число длин волн между центром рассеяния и точкой на большом расстоянии R от него определяется выражением R/λ, где λ — постоянно. Если λ изменяется, то мы можем определить локальную длину волны λ_a, существующую между r и $r+dr$, так что

$$\lambda_a = \frac{h}{\left[2m\left\{E - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\right]^{1/2}}.$$

При этих условиях число длин волн будет равно

$$\int_{r_1}^{R} \frac{dr}{\lambda_a}.$$

В качестве нижнего предела r_1 может быть взято наибольшее расстояние, при котором $1/\lambda_a$ становится равным нулю. Это равносильно пренебрежению

малым вкладом от той части волны, которая существует в пределах области, определяемой классическим параметром столкновения.

При наличии рассеивающего потенциала число длин волн изменится и в том же самом приближении будет равно

$$\int_{r_2}^{R} \frac{dr}{\lambda'_a},$$

где

$$\lambda'_a = \frac{h}{\left[2m\left\{E - V - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\right]^{1/2}},$$

а r_2 — наибольшее расстояние, при котором $1/\lambda'_a$ становится равным нулю.

Фазовый сдвиг равен разности числа волн между центром рассеяния и бесконечно удаленной точкой, умноженной на 2π, так что приближенно

$$\eta_l = \int_{r_2}^{\infty}\left\{k^2 - \frac{2mV}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}^{1/2}dr - \int_{r_1}^{\infty}\left\{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}^{1/2}dr. \qquad (3.15)$$

При таком приближении в фазовом сдвиге будет содержаться число полупериодов, кратное π, что соответствует нашему условию.

Так получается благодаря тому, что вывод формулы основан на вычислении фактически существующего числа волн, при наличии поля и без него.

Это приближение может быть выведено более строго методом Джеффриса [5] с помощью приближенного решения дифференциального уравнения 2-го порядка, аналогичного уравнению (3.13). Этот метод очень полезен при изучении рассеяния электронов атомами, так как в большинстве случаев дает по крайней мере очень хорошую оценку величины рассматриваемой фазы. Ясно, что для $l = 0$ формула (3.15) непригодна, поскольку не существует нулевых значений r_1 или r_2. Однако более точное приближение, предложенное Лангером [6], в котором $l(l+1)$ в уравнении (3.15) заменено на $(l+{}^1/_2)^2$, можно использовать даже при $l = 0$.

Если фаза мала, то следует пользоваться более точным приближением, предложенным Моттом [7],

$$\eta_l = -\frac{4\pi^3 m}{kh^2}\int_0^{\infty} V(r)\{J_{l+1/2}(kr)\}^2 r\,dr, \qquad (3.16)$$

где $J_{l+1/2}(kr)$ — обычная функция Бесселя.

В тех случаях, когда необходима бóльшая точность, фазы могут быть вычислены с помощью численного решения соответствующего дифференциального уравнения. Обсуждение этого и других методов приводится в гл. VII работы [4].

3. ПРИМЕНЕНИЕ К ВЫЧИСЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ АТОМАМИ

В гл. 1, § 4 приводятся экспериментально измеренные полные эффективные сечения рассеяния электронов различными атомами [1]). Здесь мы увидим,

[1]) В работе голландских физиков Берхюза и др. [93] приведены новые расчеты фактора атомного рассеяния для 23 элементов. Здесь были использованы методы Хартри и Хартри — Фока, причем вычислялся вклад индивидуальных орбитальных электронов. Данные получены в интервале значений $\sin\theta/\lambda$ от 0 до 1,3 для атомов в нормальном и ионизованном состоянии. Состояние ионизации, за исключением области очень малых значений $\sin\theta/\lambda$, сказывается мало. Существенное влияние на результаты расчета оказывает учет лектронного обмена.— *Прим. ред.*

как можно понять характерные особенности этих результатов. Обсуждение будет основано на формуле для эффективного сечения упругого рассеяния

$$Q_0 = \sum q_l,$$

где

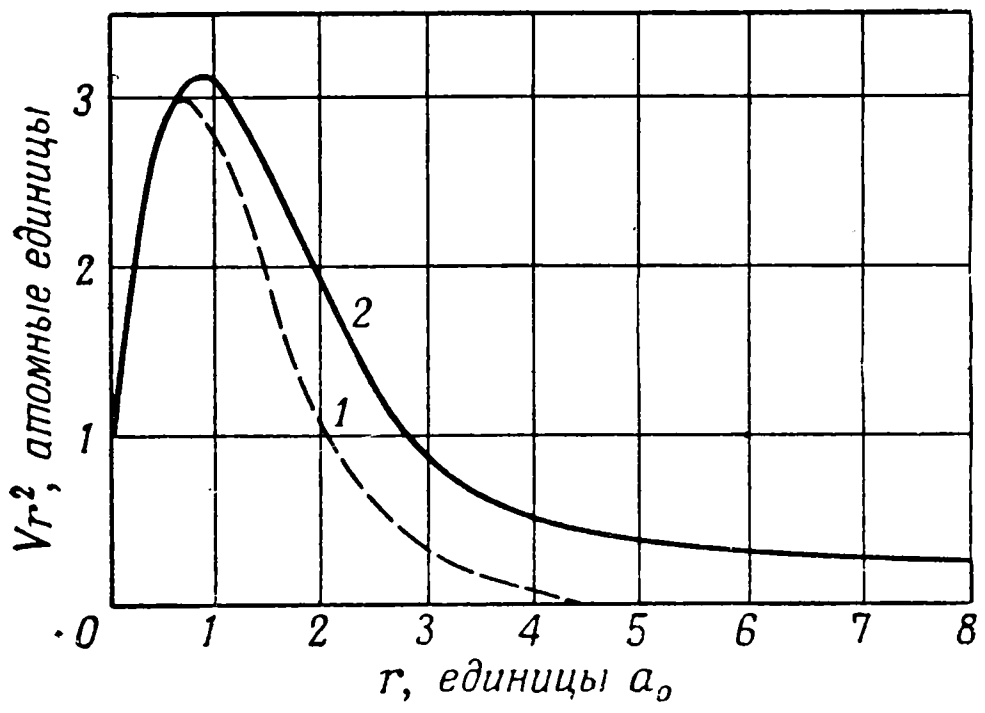
$$q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\eta_l,$$

и обычно называется парциальным сечением l-го порядка.

Эффект Рамзауэра — Таунсенда. Рассмотрим сначала поведение очень медленных электронов. Если энергия достаточно мала, то единственной существенной фазой будет η_0, при этом

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\eta_0.$$

Когда $k \longrightarrow 0$, $\eta_0 \longrightarrow s\pi$, где s — обычно целое число, определяемое интенсивностью атомного поля. Для слабого поля $s=0$ и изменение η_0 в зависимости от k имеет вид кривой *1* на фиг. 60,*а*. С увеличением энергии электронов фаза η_0 достигает максимума, который, однако, меньше π, поскольку поле недостаточно велико, чтобы ввести добавочную половину волны даже при нулевой энергии. Соответствующие кривые зависимости q_0 от k для этого случая показаны на фиг. 60,*б*. Предел q_0 при малых скоростях будет конечным, так как $\sin\eta_0$ стремится к нулю так же, как и k. Поскольку $\sin\eta_0$ при более высоких энергиях никогда не равен нулю, то эффективное сечение также никогда не равно нулю. Ясно, что в этом случае эффекта Рамзауэра — Таунсенда не существует.



Фиг. 61. Зависимость для поля, принятая Хольцмарком при расчете рассеяния электронов в Ar.

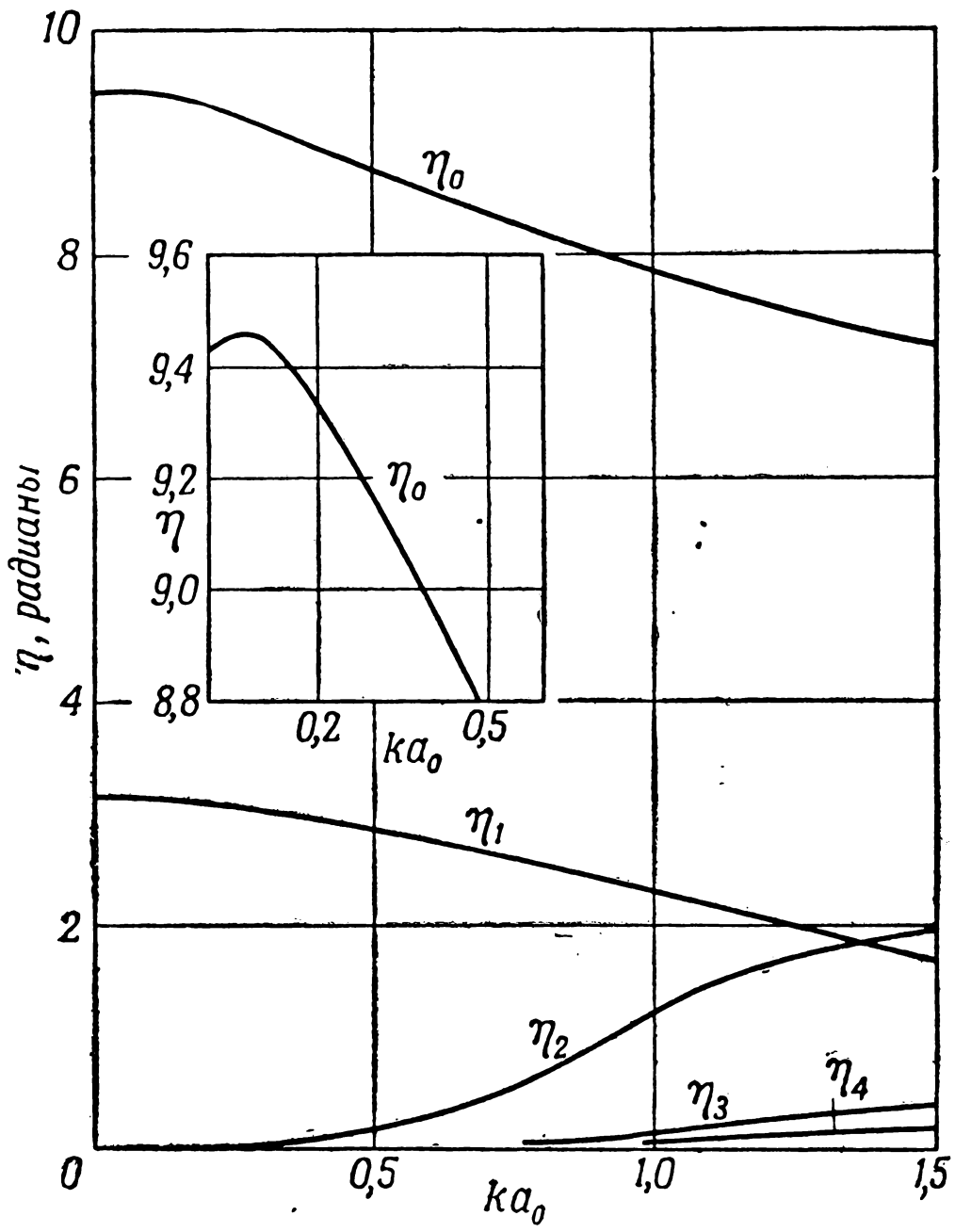
1 — хартриевское поле; *2* — хартриевское поле с учетом поляризации. Величины, отложенные по осям, выражены в атомных единицах.

В более сильных полях, для которых $s=1$, изменение η_0 в зависимости от k может иметь вид кривой *1* (или *2*), показанной на фиг. 60,*а*. Сечение q_0, соответствующее кривой *2*, никогда не равно нулю, за исключением особого случая, когда оно исчезает, при $k \longrightarrow 0$. С другой стороны, как это видно на кривой *3*, q_0 достигает значения π при конечной энергии электронов, и изменение q_0 в зависимости от k имеет форму, типичную для эффекта Рамзауэра — Таунсенда. Такая же возможность существует и в случаях, когда $s=2$ или более. Эффективное сечение становится равным нулю, потому что для данной энергии рассеивающий потенциал имеет как раз такое значение, которое необходимо, чтобы ввести в области своего действия *целое* число дополнительных волн.

Еще одним условием проявления эффекта Рамзауэра — Таунсенда, которое не следует упускать из виду, является требование, чтобы при $q_0=0$ вклады в Q от других парциальных сечений q_1, q_2 и т. д. были пренебрежимо малыми.

Подробное обоснование, подтверждающее эти положения, получено Хольцмарком [8], который для рассеяния электронов атомами аргона рассчитал фазовые сдвиги путем точного численного решения соответствующих дифференциальных уравнений. Он нашел, что рассеивающий потенциал, определяе-

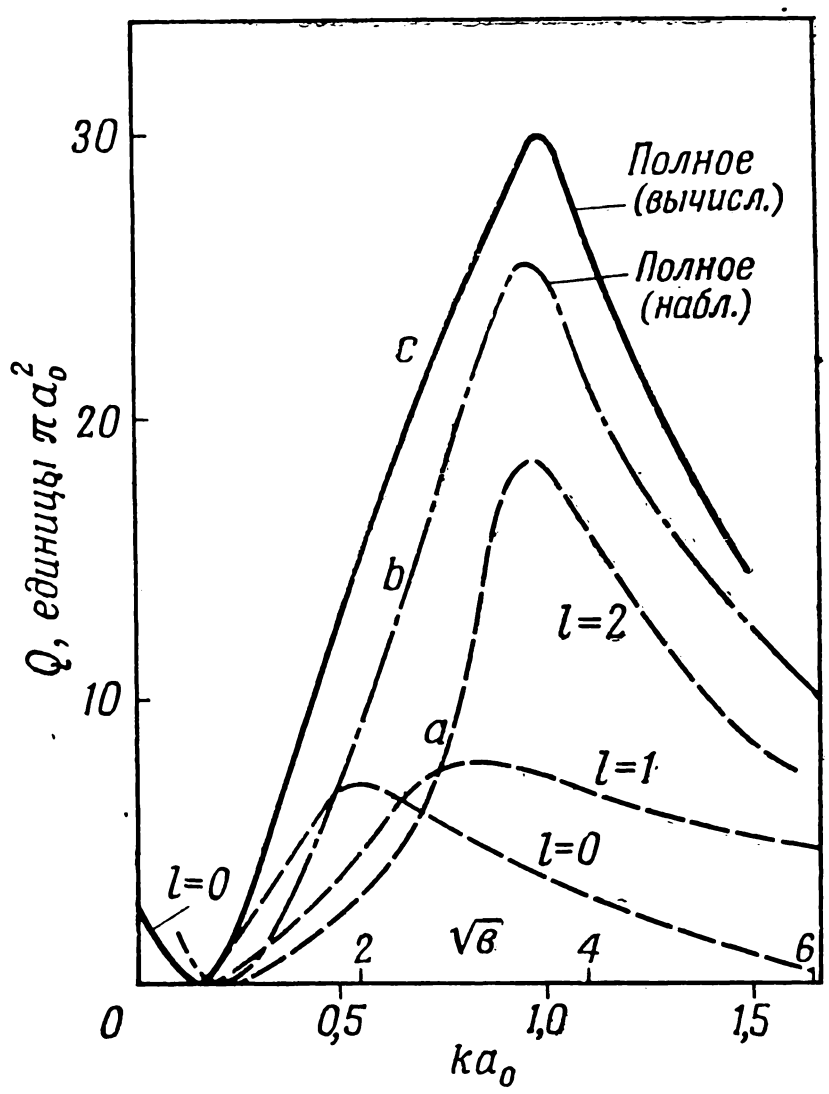
мый хартриевским полем, не приводит к эффекту Рамзауэра — Таунсенда, тогда как модификация этого поля путем введения поляризационной поправки дает хорошее согласие с экспериментальными результатами. На фиг. 61 показано изменение поля, обусловленное этой поправкой. Такая модификация, по существу, представляет собой поправку к приближению, при котором считается, что поле атома не возмущено падающим электроном. Она была получена при предположении, что введение поляризации вызывает дополнительное притяжение, которое на большом расстоянии r от атома спадает, как $\alpha\varepsilon^2/2r^4$, где α — поляризуемость атома аргона (= 10,819 атомн. ед.). Кривая зависимости этого поля от r плавно сливается с кривой для немодифицированного поля, так что на расстоянии от ядра порядка $0{,}6a_0$ поляризацией можно пренебречь.



Фиг. 62. Фазы, вычисленные для Ar с использованием поля „с поляризацией", соответствующего фиг. 61.

Здесь ясно видно, что изменение η_0 в зависимости от энергии электронов подобно случаю *3* на фиг. 60, *а*. При энергии, равной нулю, η_0 стремится к 3π.

Фазовые сдвиги в этом поле, рассчитанные Хольцмарком, показаны на фиг. 62, и, как это видно из фиг. 63, подстановка их в формулу (3.10) приводит к эффекту Рамзауэра — Таунсенда. Из фазовых сдвигов следует, что для аргона $s = 3$.



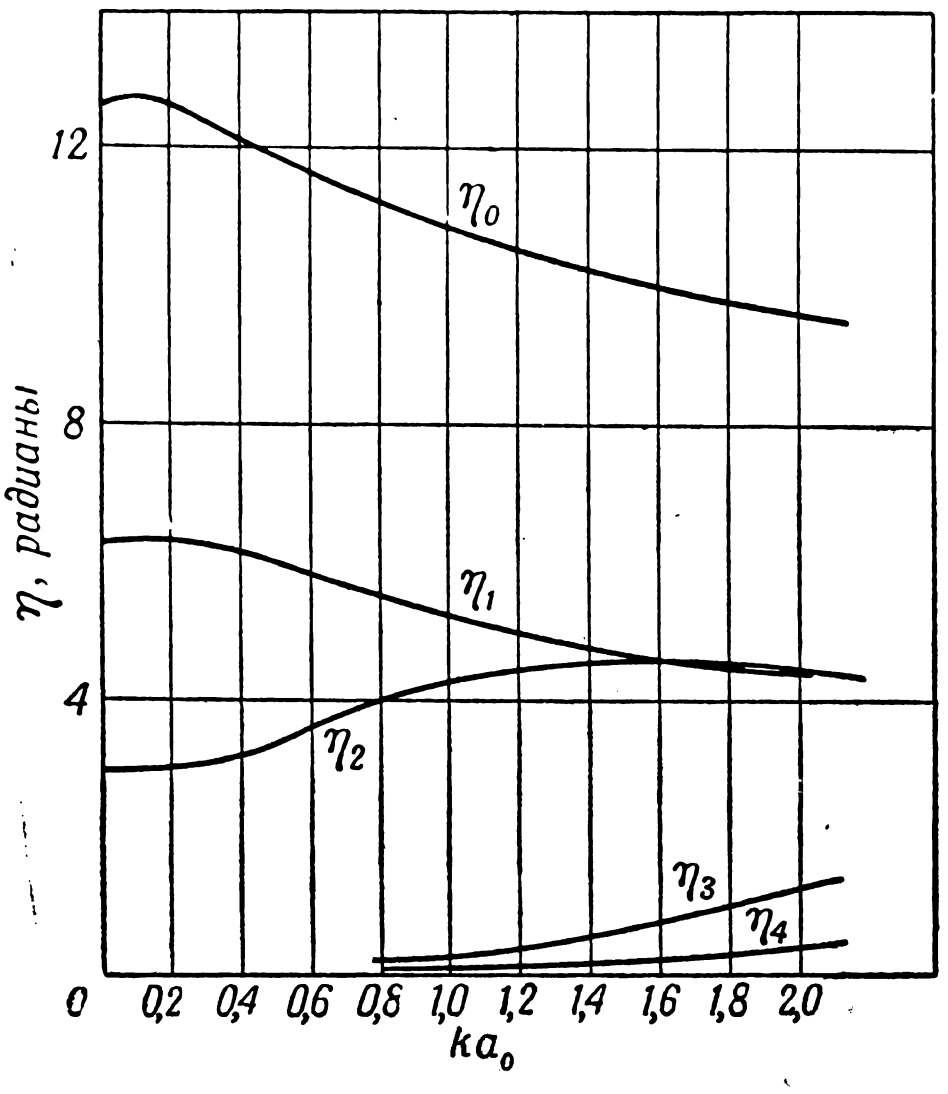
Фиг. 63. Парциальные и полное эффективные сечения упругого рассеяния в Ar, вычисленные с использованием фаз, приведенных на фиг. 62.

Как следует из изменения η_0, а следовательно, и q_0 в зависимости от энергии электронов здесь должен существовать эффект Рамзауэра. Крутой максимум на кривой полного эффективного сечения упругого рассеяния для электронов с энергией примерно 13 *эв* обусловлен фазой η_2, которая при этой энергии проходит через значение $\pi/2$. *а* — парциальные эффективные сечения при $l = 0, 1, 2$; *b* — полное расчетное эффективное сечение; *c* — результаты, полученные экспериментально.

Теперь представляет интерес рассмотрение вклада от парциальных эффективных сечений высших порядков. Эти сечения при минимуме Рамзауэра — Таунсенда очень малы, однако, как видно из фиг. 62, при более высоких энергиях становятся существенными сначала q_1, а затем и q_2. Максимум эффективного сечения, наблюдаемый при энергии электронов примерно в 13 *эв*, возникает главным образом за счет q_2. Фазовые сдвиги высших порядков не дают заметных индивидуальных эффектов, поскольку для любых энергий атомное поле недостаточно велико, чтобы вызвать большое изменение фазы волн, связанных с моментами количества движения, соответствую-

щими $l > 2$. Отметим, что, как и следует ожидать, парциальное эффективное сечение 2-го порядка доминирует тогда, когда соответствующий фазовый сдвиг η_2 почти равен $\pi/2$.

Сходство в характере зависимостей для аргона, криптона и ксенона. Причина того, что при рассеянии на атомах тяжелых инертных газов также наблюдается эффект Рамзауэра — Таунсенда, может заключаться в квазипериодическом характере изменения эффективного сечения q_0 с изменением атомного номера рассеивающего атома.

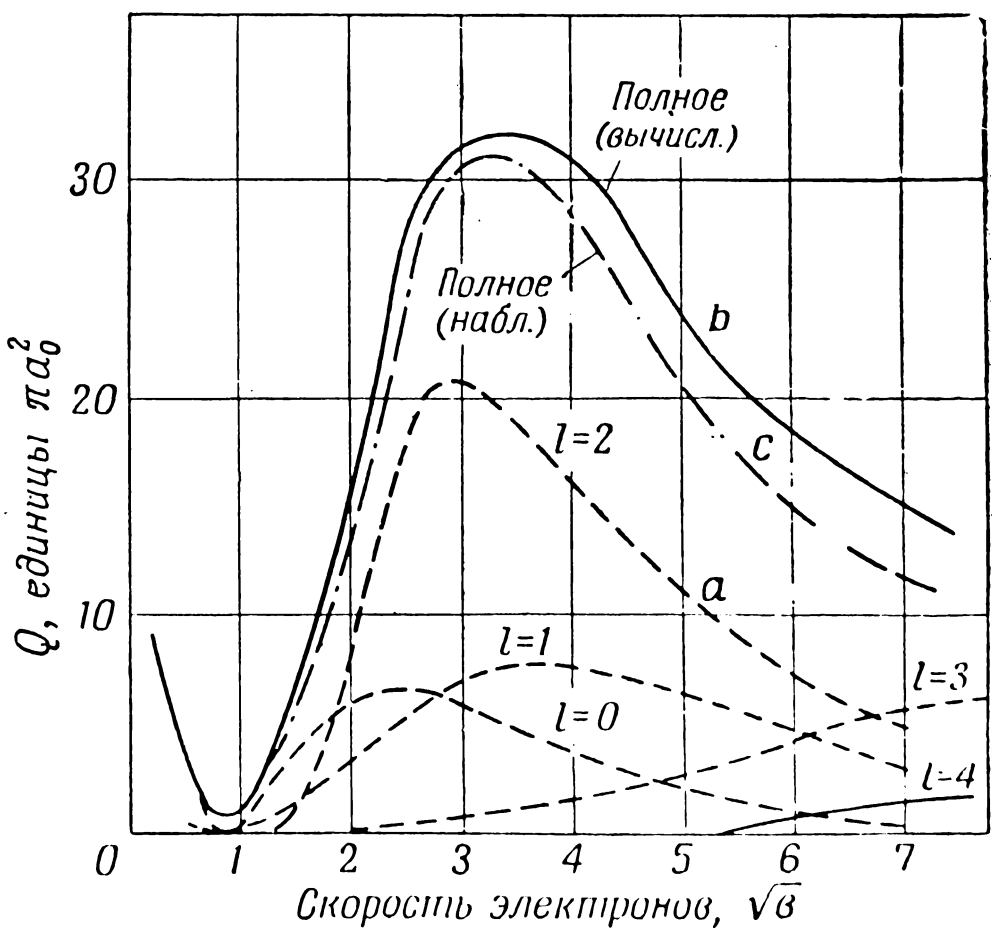


Фиг. 64. Фазы, вычисленные для Kr с помощью хартриевского поля с поляризационной поправкой.

При нулевой энергии η_0 стремится к 4π. Примечательно, что фазы η_0, η_1 и η_2 примерно равны соответствующим фазам для Ar (см. фиг. 62) с добавлением угла π (для перехода от ka_0 к $\sqrt{\text{вольт}}$ следует соответствующее значение умножить на 3,68).

При переходе от аргона к криптону атомное поле становится сильнее как раз настолько, что при столкновении с электронами малых энергий в области действия поля добавляется целая волна. Это приводит к увеличению сдвига фазы нулевого порядка на угол π, но эффективное сечение q_0 при этом не меняется. Точно так же при переходе от криптона к ксенону сдвиг фазы нулевого порядка снова увеличивается на угол π. Такое объяснение подтверждается подробными вычислениями, проделанными Хольцмарком [9] для криптона; в этом случае он использовал хартриевское поле, модифицированное введением поляризационной поправки. Полученные им фазовые сдвиги приведены на фиг. 64, а соответствующие парциальные эффективные сечения — на фиг. 65.

Аргон, криптон и ксенон имеют сходные эффективные сечения не только для медленных электронов; такое сходство наблюдается в более широком диапазоне энергий. Так, для всех трех газов существует максимум эффективного сечения в области 13 *эв*. Это сходство объясняется периодическим характером изменения $\sin^2\eta_2$ при переходе от одного из этих газов к другому. Из фиг. 63 видно, что максимум для аргона обусловлен максимумом парциального сечения 2-го порядка при $\eta_2 = \pi/2$. Для криптона при той же самой энергии электронов фазовый сдвиг η_2 почти равен $^3/_2\,\pi$ (см. фиг. 64), а для ксенона он, по-видимому, близок к $^5/_2\pi$.



Фиг. 65. Парциальные и полное эффективные сечения упругого рассеяния в Kr, вычисленные по фазам, приведенным на фиг. 64.

a — парциальные эффективные сечения для $l = 0, 1, 2, 3, 4$; *b* — расчетное полное эффективное сечение; *c* — экспериментально измеренное полное эффективное сечение.

Следует отметить еще один пункт, относящийся к тем фазовым сдвигам высшего порядка, которые достигают максимума, превышающего $^1/_2\pi$. Для аргона таким сдвигом будет η_2 (см. фиг 62), для криптона η_3 (см. фиг. 64), а для ксенона, по-видимому, η_4. Эти результаты играют важную роль при рассмотрении углового распределения рассеянных электронов (см. п. 4).

Свойства неона и гелия. Отмеченное сходство в зависимостях для ксенона, криптона и аргона не распространяется на более легкие инертные газы неон и гелий. Причина заключается в том, что при переходе, скажем, от аргона к неону фазовый сдвиг для медленных электронов не достигает целого периода. В действительности, по-видимому, молекула метана создает среднее рассеивающее поле, которое вызывает фазовый сдвиг η_0, отличающийся от сдвига для аргона примерно на угол π, и, таким образом, метан становится четвертым членом серии, предшествующим аргону (см. гл. 4, § 3, п. 2 и фиг. 103).

Поле неона недостаточно интенсивно, чтобы вызвать фазовый сдвиг, равный $\pi/2$ в волнах любого порядка, за исключением нулевого (η_0) и 1-го (η_1), а более слабое поле гелия не может вызвать такого сдвига даже в волне 1-го порядка.

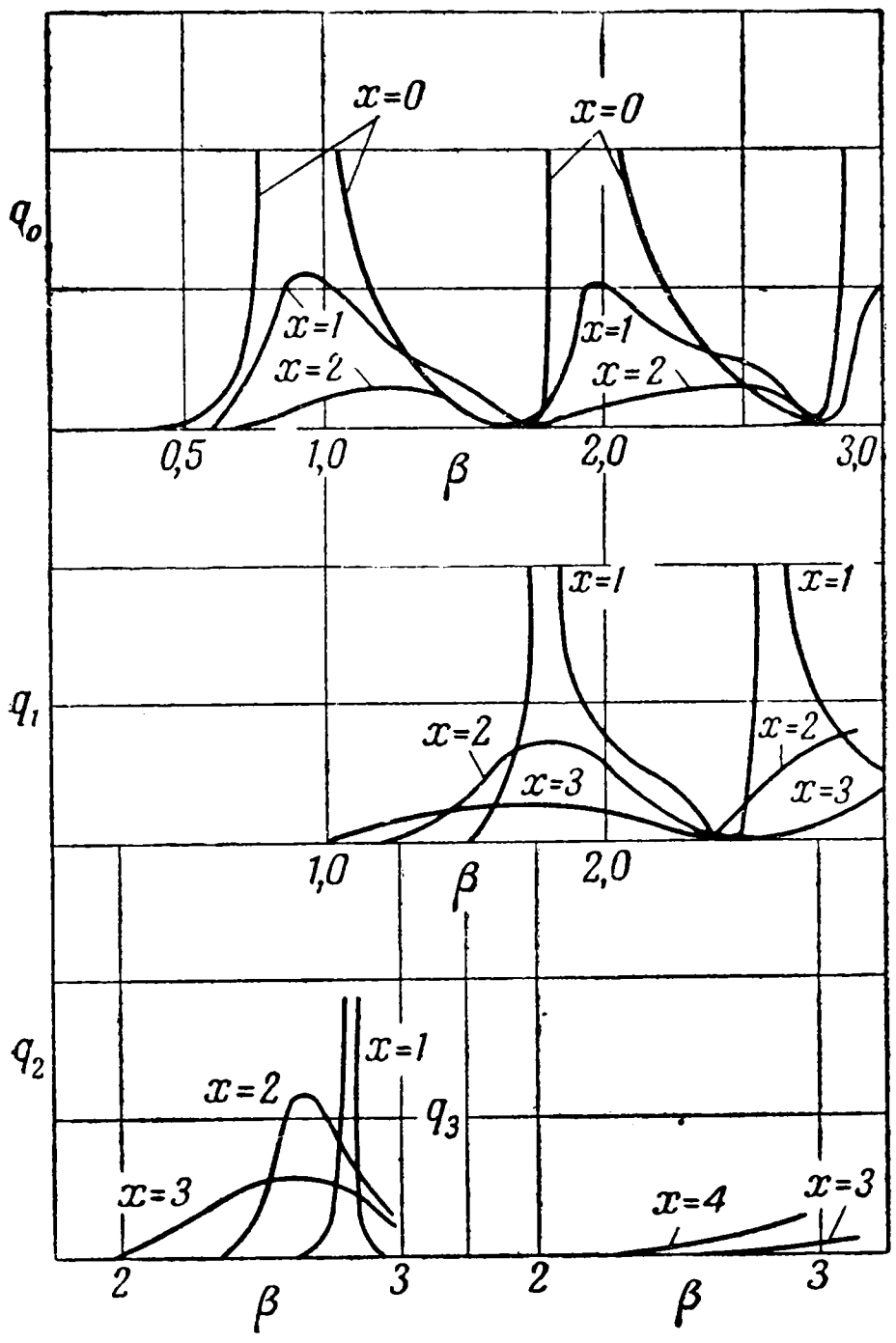
Таким образом, для эффективностей образования фазовых сдвигов полями атомов инертных газов мы имеем следующее:

Таблица 7

В пределе для очень малых скоростей	$\eta_0 \to 3\pi$, 4π, 5π сверху соответственно для Ar, Kr, Xe, наклон $d\eta_0/dk$ уменьшается в таком же порядке. Эффект Рамзауэра — Таунсенда. $\eta_0 \to \pi$, 2π — снизу соответственно для He и Ne. Эффект Рамзауэра — Таунсенда отсутствует
В максимуме эффективного сечения	$\eta_2 \to {}^1/_2\pi$, ${}^3/_2\pi$, ${}^5/_2\pi$ для Ar, Kr, Xe соответственно. Такой эффект в He и Ne отсутствует
Фазовые сдвиги наивысших порядков, достигающие значения $^1/_2\pi$.	η_2, η_3, η_4 соответственно для Ar, Kr, Xe η_0, η_1 соответственно для He и Ne

Большие значения эффективных сечений для щелочных металлов. Среди экспериментально измеренных значений эффективных сечений обращает на себя внимание очень большая величина сечения тяжелых атомов щелочных металлов при крайне малых скоростях электронов. Так, из фиг. 5 (стр. 16) видно, что эффективное сечение для натрия при энергии электронов 3 *эв* достигает величины $400\,\pi a_0^2$. Длина волны λ, соответствующая этой энергии, равна $44a_0$. Максимальное значение парциального эффективного сечения q_l, $(2l+1)\lambda^2/\pi$ будет, следовательно, равно $(2l+1)\,(44/\pi)^2\pi a_0^2$. Чтобы объяснить такое большое значение эффективного сечения для натрия, достаточно предположить, что при данной энергии парциальное сечение q_1 практически достигает максимальной величины, т. е. η_1 примерно равно нечетному кратному значению $\pi/2$. Как видно из фиг. 62, для аргона η_1 равно $\pi - 0{,}25$ и вносит очень небольшой вклад в эффективное сечение. Однако у щелочных металлов атомные поля распространяются на значительно большие расстояния, чем у аргона, и поэтому при малых энергиях электронов фазовый сдвиг 1-го порядка намного больше.

Сходство в характере зависимостей для химически подобных атомов. Мы уже отмечали сходство в характере зависимостей эффективного сечения от скорости электронов для атомов тяжелых инертных газов. Это сходство между элементами с подобными химическими свойствами, т. е. между элементами, занимающими сходные места в периодической таблице, распространяется также на щелочные металлы и на триаду — цинк, кадмий, ртуть. В терминах квантовой теории столкновений это сходство для медленных электронов может быть объяснено тем, что фазовые сдвиги (η_0 и η_1), существенные при таких скоростях, при прохождении полного периода периодической таблицы изменяются на величину, почти кратную π. Как мы видели, такое положение справедливо в случае тяжелых инертных газов; это справедливо также для щелочных металлов и триады — цинк, кадмий, ртуть.



Фиг. 66. Парциальные эффективные сечения рассеяния электронов заданной энергии различными атомными полями.

($x = kr_0$) — пропорционально скорости электрона. Эффективные сечения квазипериодичны относительно величины $\beta[= (Zr_0/2a_0)^{1/2}]$ с периодом, равным единице.

Чтобы показать общий характер такой зависимости, Аллис и Морзе [10] вычислили эффективные сечения для атомного поля, определяемого зависимостью

$$V = Z\varepsilon^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right), \quad r \leqslant r_0,$$
$$= 0, \qquad r \geqslant r_0. \qquad (3.17)$$

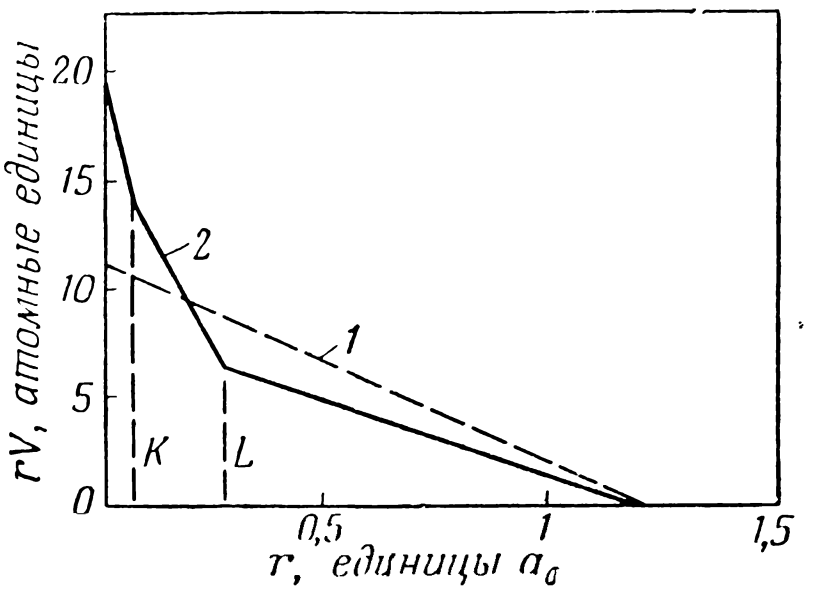
При таком поле можно сравнительно точно вычислить сдвиг фаз для различных значений Z и r_0. Определив величину $\beta = (Zr_0/2a_0)^{1/2}$, Аллис и Морзе показали, что при фиксированной величине $kr_0 (= x)$ парциальное эффективное сечение квазипериодично по отношению к β, причем период его равен единице. Примеры этого приведены на фиг. 66. Аллис и Морзе показали, что изменение β на единицу как раз соответствует прохождению через один полный период таблицы Менделеева. При этом наиболее удобный выбор значения β для различных атомов осуществляется ими с помощью способа, который будет изложен позже.

Правила Слетера [11] для определения атомных радиусов дают возможность непосредственно определить константу r_0, так как, согласно правилу Слетера, электроны любой оболочки эквивалентны отрицательно заряженной сферической поверхности с радиусом, равным среднему радиусу электронной оболочки. Эти оболочки в соответствии с определенными правилами, зависящими от квантовых чисел электронов оболочки, экранируют положительный заряд ядра. Из потенциальной энергии V, соответствующей такому распределению заряда, можно было также определить Z способом, приведенным ниже.

Из фиг. 67 показано, как это следует из правил Слетера, изменение rV с радиусом.

Аллис и Морзе апроксимировали это изменение пунктирной линией *1*, показанной на фиг. 67 и проведенной так, что ограниченная ею площадь равна площади, ограниченной кривой Слетера *2*. Отрезок, отсекаемый этой кривой на оси $r=0$, равен величине $Z\varepsilon^2$, входящей в уравнение (3.17). Найденные таким способом величины β для различных элементов приведены в табл. 8.

Из этой таблицы видно, что значение β между тяжелыми атомами в колонке периодической таблицы изменяется почти точно на единицу. Для легких атомов это изменение несколько отлично от единицы, что и следовало ожидать, поскольку зависимости для эффективных сечений гелия и неона не похожи на сечения тяжелых инертных газов. Литий также должен выпадать из серии щелочных металлов, однако измерений для него сделано не было.



Фиг. 67. Сравнение радиальной зависимости rV, принятой Аллисом и Морзе (*1*) с зависимостью, определяемой правилами Слетера (*2*).

Морзе [12] проделал такое же исследование, но с потенциалом, изменяющимся по закону

$$V=\frac{Z\varepsilon^2}{r}e^{-2r/r_0}, \tag{3.18}$$

определенным в терминах аналогичной пары параметров Z и r_0, но не имеющим определенной границы. Результаты, полученные с этим потенциалом, близки к результатам, полученным с помощью зависимости (3.17).

Таблица 8

Элемент	β	Элемент	β	Элемент	β
Литий	1,36	Цинк	3,77	Гелий . . .	0,77
Натрий	2,54	Кадмий . . .	4,78 *	Неон	1,73
Калий	3,51			Аргон . . .	2,68
				Криптон . .	3,66

* Величина β для кадмия Аллисом и Морзе не приводится. Она была найдена позже методом, описанным в их работах.

4. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГО РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Квантовая формула. До сих пор мы рассматривали лишь полное эффективное сечение упругих столкновений в терминах квантовой теории и не обращали внимания на угловое распределение рассеянных электронов. Между тем это распределение дает возможность еще раз строго проверить теорию.

В классической картине столкновения частица с определенным моментом количества движения испытывает вполне определенное отклонение относительно рассеивающего центра, однако по квантовой теории это будет не так.

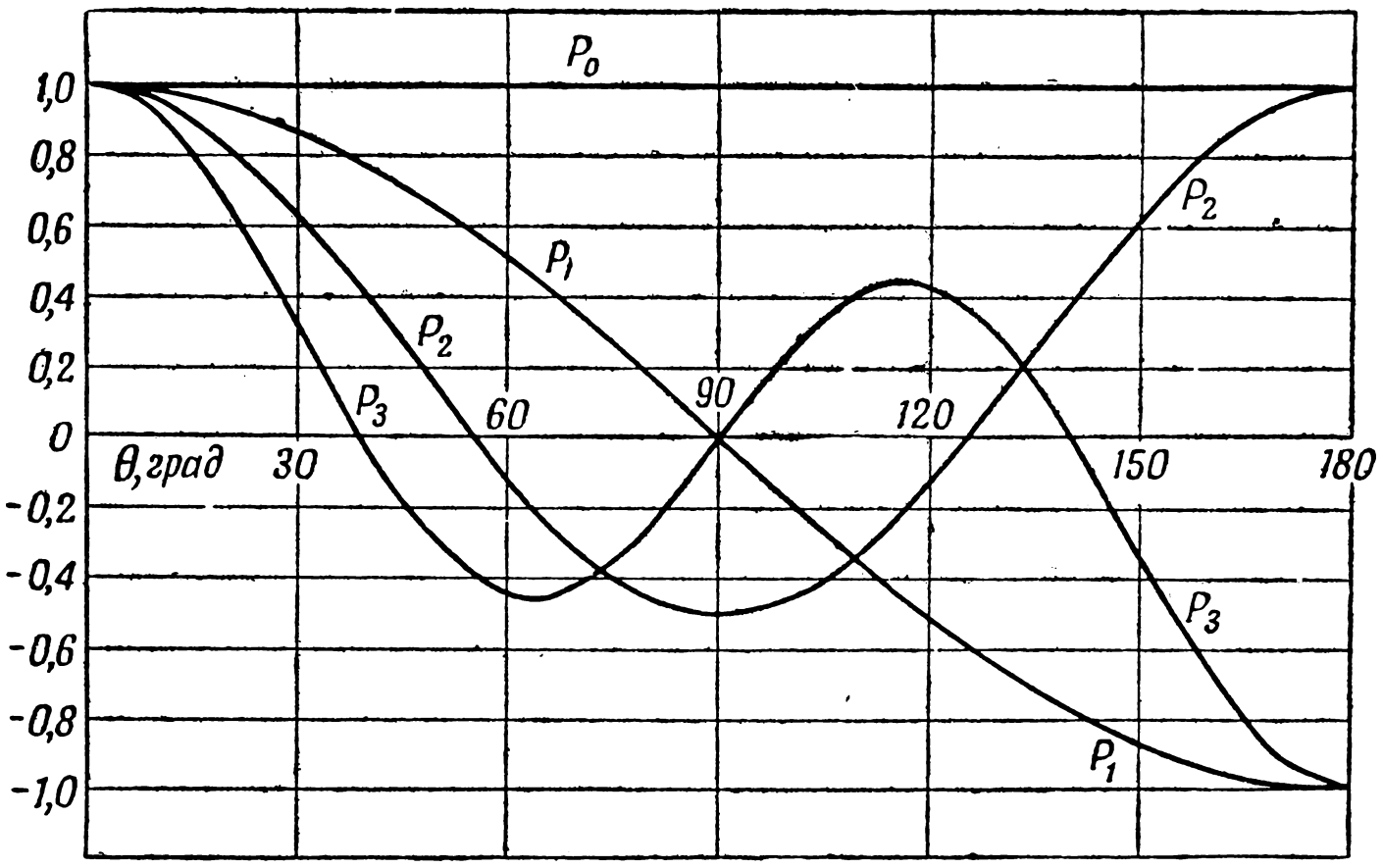
Каждому значению квантованного момента количества движения отвечает амплитудная функция, которая дает распределение соответствующей амплитуды рассеяния по углам (но не *интенсивности* рассеяния). Полная амплитуда рассеяния получается путем сложения вкладов, соответствующих отдельным моментам количества движения, причем каждый из них играет

определенную роль в рассеянии на *все* углы. В каждый такой вклад должен быть включен соответствующий весовой множитель, связанный с вероятностью того, что какое-либо отклонение произойдет.

Таким образом, вклад в амплитуду рассеяния между углами 0 и $0+d0$, отвечающий моменту количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, имеет вид

$$g(\eta_l)\,F_l(0),$$

где $F_l(\theta)$ — угловая функция, связанная с данным моментом количества движения, а весовой множитель $g(\eta_l)$ — мера вероятности того, что какое-либо



Фиг. 68. Зональные гармоники $P_l(\cos\theta)$ для $l=0,\ 1,\ 2,\ 3$.

отклонение произойдет. Весовой множитель стремится к нулю при η_l, стремящейся либо к нулю либо к целому кратному π, и имеет наибольшее влияние, когда η_l близко к нечетному целому кратному $\pi/2$.

Тогда полная амплитуда рассеяния будет

$$\sum_l g(\eta_l)\,F_l(\theta), \tag{3.19}$$

а интенсивность рассеяния

$$\left|\sum_l g(\eta_l)\,F_l(\theta)\right|^2.$$

Такая запись допускает возможность комплексного $g(\eta_l)$, как это и имеет место в действительности.

Так как амплитуда рассеяния получена суммированием вкладов, отвечающих отдельным моментам количества движения, то следует ожидать, что при некоторых обстоятельствах возникнут интерференционные эффекты, приводящие к максимумам и минимумам в угловом распределении.

Функции $F_l(\theta)$ являются зональными гармониками $P_l(\cos\theta)$, форма которых для $l=0,\ 1,\ 2,\ 3$ показана на фиг. 68. Отметим, что при $\theta=0$ все функции равны единице, а при $\theta=\pi$ они равны $(-1)^l$. Число нулей, через которые проходит функция в диапазоне от 0 до π, равно l.

Весовой множитель $g(\eta_l)$ может быть вычислен методами диффракционной теории, которая приводит к соотношению

$$g(\eta_l)=(2l+1)\{e^{2i\eta_l}-1\}.$$

Тогда для дифференциального эффективного сечения получим

$$I_0(\theta)=\frac{1}{4k^2}\left|\sum(2l+1)\{e^{2i\eta_l}-1\}\,P_l\cos(\theta)\right|^2. \tag{3.20}$$

Поскольку

$$\int_0^{\pi} P_l(\cos(\theta)\, P_m(\cos\theta)\, \sin\theta\, d\theta = \frac{4\pi}{2l+1}, \quad l = m,$$
$$= 0, \qquad l \neq m,$$

то можно показать, что

$$2\pi \int_0^{\pi} I_0(\theta) \sin\theta\, d\theta = Q_0.$$

Теперь можно получить некоторое представление относительно формы ожидаемого углового распределения медленных электронов при упругом рассеянии. Для очень малых энергий важно только η_0 и

$$I_0(\theta) = \frac{1}{4k^2} \left| \{e^{2i\eta_0} - 1\} P_0 \right|^2.$$

Из фиг. 68 видно, что $P_0(\cos\theta)$ равно единице для всех θ, так что при этих условиях угловое распределение должно быть изотропным.

С ростом энергии начинает играть большую роль фазовый сдвиг η_1, и распределение изменит свой вид за счет появления гармоники $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$. При $\eta_1 = {}^1/_2\pi$ угловое распределение будет в значительной степени определяться этой функцией, и в нем при 90° будет наблюдаться пологий минимум. Если атомное поле достаточно интенсивно, то при дальнейшем возрастании энергии фаза η_2 будет приближаться к ${}^1/_2\pi$, так что в этом диапазоне энергий на распределение будет сильно влиять гармоника $P_2(\cos\theta)$, дающая минимум при 60 и 120° и максимум при 90° (см. фиг. 68) и т. д. Не следует, конечно, ожидать, что всегда вклады от других моментов количества движения будут пренебрежимо малы, в действительности распределение, в основных чертах определяемое отдельными гармониками, в деталях обычно значительно сложнее.

Именно такой характер углового распределения и наблюдается экспериментально.

Угловое распределение при рассеянии медленных электронов атомами инертных газов. Из табл. 7, в которой собраны основные свойства атомов инертных газов, относящиеся к рассеянию, видно, что для рассеяния медленных электронов следует ожидать следующих основных форм угловых распределений:

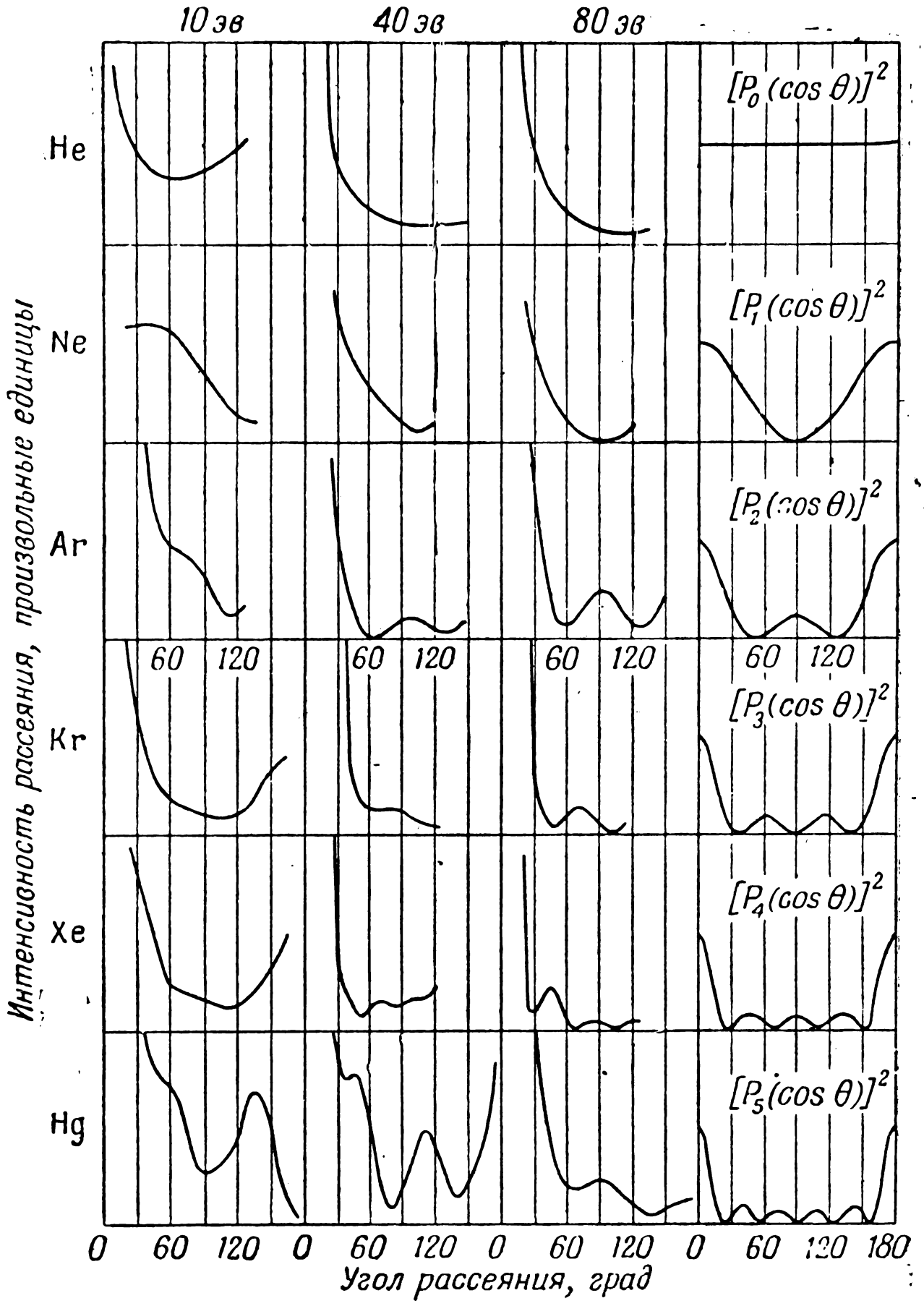
Гелий. Очень плавная, так как η_0 — единственная фаза, которая проходит через значение $\pi/2$, тогда как η_1 и все фазы высших порядков всегда малы.

Неон. Влияние η_1 должно быть заметным в образовании минимума при 90° для не слишком низких скоростей. Сколько-нибудь существенного влияния фаз высших порядков не ожидается.

Аргон. Рядом с максимумом эффективного сечения должно быть сильным влияние η_2 (см. табл. 7, которая указывает, что в этой области $\eta_2 \approx {}^1/_2\pi$). Таким образом, угловое распределение должно иметь минимумы при 60 и 120° и максимум при 90°.

Криптон. Возможно, что влияние гармоники $P_3(\cos\theta)$ существенно при энергиях начиная примерно с 50 *эв* и выше, для которых η_3 близко к ${}^1/_2\pi$ (см. фиг. 64). Так как вклад от η_2 также велик, по крайней мере при низших значениях энергии этого диапазона, то интерференция между этими двумя компонентами может значительно видоизменить распределение. Вблизи максимума эффективного сечения (10 *эв*) распределение должно в основном определяться значением $P_2(\cos\theta)$.

Ксенон. Здесь важную роль будет играть гармоника $P_4(\cos\theta)$, хотя наличие существенного вклада от фазовых сдвигов 2-го и 3-го порядков значительно усложняет картину.



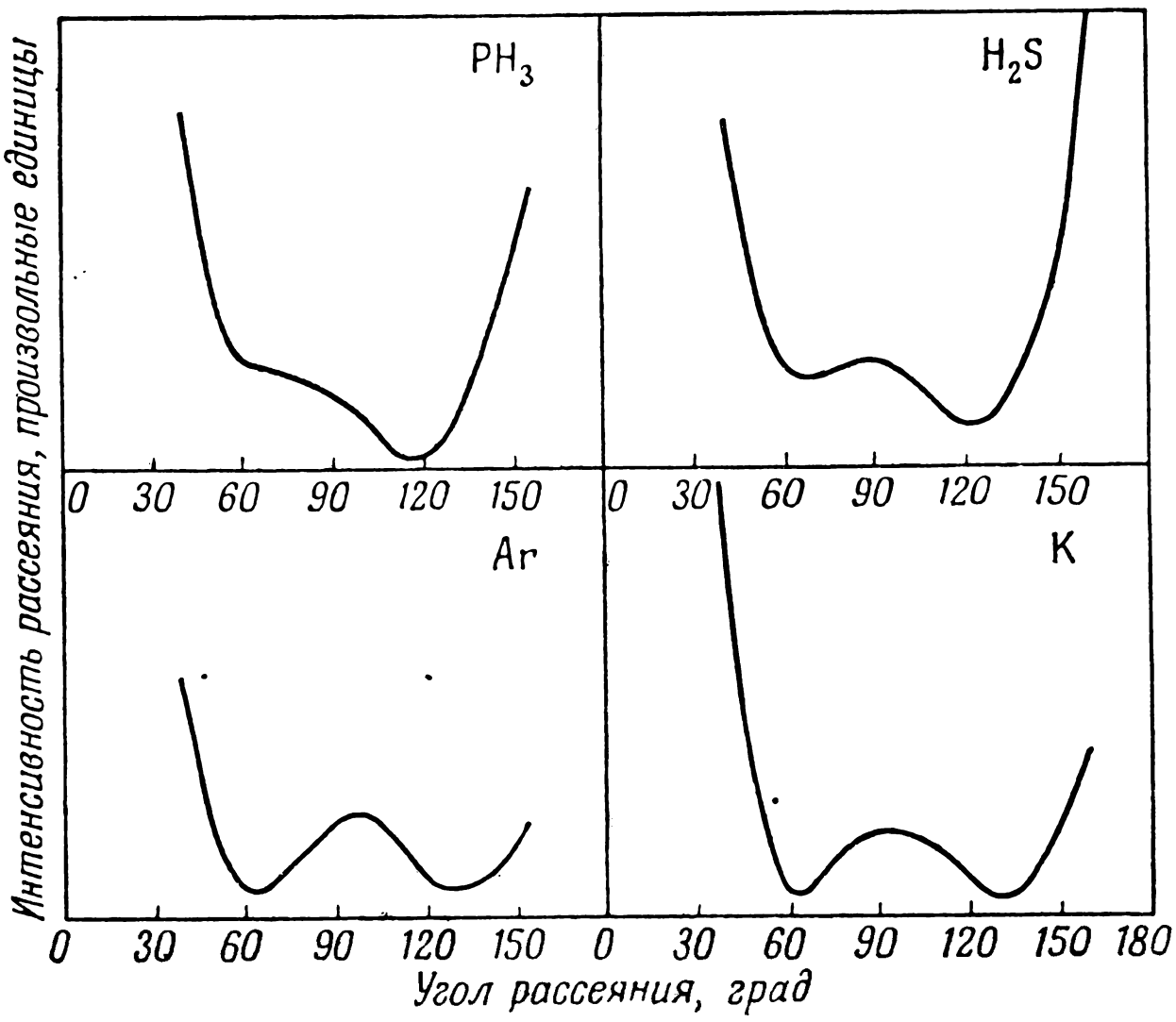
Фиг. 69. Наблюденное угловое распределение электронов с энергиями 10, 40 и 80 *эв*, упруго рассеянных на Ne, Ar, Kr, Xe и Hg, а также функция $\{P_l(\cos\theta)\}^2$, соответствующая доминирующей фазе η_l для каждого газа при энергии электронов 80 *эв*.

На фиг. 69 приведены наблюдаемые угловые распределения [13, 14, 21], которые показывают, что эти предположения в основном правильны. В этом отношении особенно интересны кривые, представляющие угловое распределение электронов с энергией 80 *эв*, рассеянных атомами He, Ne, Ar, Xe и Hg. Из сравнения этих кривых с кривыми, представляющими соответственно отдельные гармоники $(P_0)^2$, $(P_1)^2$, $(P_2)^2$, $(P_3)^2$ и $(P_4)^2$, совершенно ясно, что определяющий фазовый угол при переходе от гелия к ксенону последовательно изменяется от η_0 до η_4, как это и предсказывалось теорией.

По рассеянию электронов с энергией 80 *эв* можно проследить постепенное изменение атомного поля при переходе от фосфора к калию.

Мор и Николл [15] измеряли угловое распределение рассеяния таких электронов фосфином PH_3 и сероводородом H_2S. Благодаря сравнительно малому влиянию атомов водорода эти распределения характерны для атомов

фосфора и серы (см. гл. 4, § 2, п. 1). Мак-Миллен [16] измерял распределение рассеяния калием. Эти три кривые распределения, а также распределение для аргона приведены на фиг. 70. Хотя ясно, что для всех этих четырех элементов определяющей фазой является η_2, ее роль для серы и фосфора, несомненно, менее существенна, что вполне естественно, так как поля их атомов несколько слабее. Подобные соотношения существуют между азотом и неоном (доминирует η_1), между цинком, криптоном и бромом (доминирует η_3) и между иодом и ксеноном (доминирует η_4).



Фиг. 70. Сравнение экспериментальных угловых распределений упругого рассеяния электронов с энергией 80 *эв* на PH_3, H_2S, Ar и K.

Видно, что η_{12} является при этих энергиях наиболее существенной фазой во всех четырех случаях.

При энергии электронов 40 *эв* распределения для ксенона и криптона становятся уже более правильными; это указывает на то, что здесь соответственно фазы η_3 и η_4 играют меньшую роль. Для энергии электронов 10 *эв* эти фазы становятся уже несущественными, однако форма распределения указывает на то, что η_2 еще оказывает влияние. При этой энергии распределение для гелия почти приближается к изотропному, что говорит о том, что перестают оказывать влияние η_1 и фазы высших порядков.

В гл. 2, § 7, п. 3 отмечалось, что даже для электронов с очень малой энергией (0,5 *эв*) угловое распределение рассеяния на аргоне, криптоне и ксеноне далеко не изотропно (см. фиг. 47, стр. 82). На первый взгляд это выглядит довольно неожиданным, так как для таких электронов η_1, η_2 и все фазы высших порядков очень малы (см. фиг. 62 и 64). Однако следует напомнить, что в этом диапазоне энергий имеет место эффект Рамзауэра — Таунсенда. Как было показано в п. 3, этот эффект возникает вследствие того, что η_0 изменяется с энергией в соответствии с кривой *1* фиг. 60 и становится равным π при минимуме эффективного сечения. Следовательно, хотя η_1 и η_2 при 0,5 *эв* очень малы, их вклад в рассеяние не является пренебрежимо малым по сравнению с вкладом, соответствующим η_0. Таким образом, результирующее угловое распределение может быть характерным для рассеяния с существенными фазами 1-го или 2-го порядка, и, как это видно

из фиг. 47, действительно здесь η_2 должна играть относительно важную роль. Анизотропность угловых распределений при рассеянии электронов с очень малыми энергиями в аргоне, криптоне и ксеноне, таким образом, может рассматриваться как дополнительное подтверждение правильности объяснения эффекта Рамзауэра — Таунсенда, приведенного в п. 3. Чтобы предсказать характер угловых распределений при больших энергиях электронов, удобнее всего начать с рассмотрения случая очень больших энергий, для которого может быть использовано упрощающее приближение.

Угловое распределение для электронов большой энергии — приближение Борна. Когда энергия электронов настолько велика, что малы все фазы, для углового распределения можно вывести сравнительно простую формулу. Эта формула, известная как формула приближения Борна, находит широкое применение при решении многих задач (см., например, гл. 4, § 1). Хотя строго она справедлива для всех углов только при условии, что *все* фазы малы, тем не менее сохраняется достаточно хорошее приближение для малых углов даже тогда, когда некоторые фазы велики.

Принцип приближения заключается в том, что поскольку для электронов большой энергии искажение падающей волны полем атома мало, оно может рассматриваться как малое возмущение. Исходя из этого

$$I_0(\theta) = |f(\theta)|^2,$$

где

$$f(\theta) = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty V(r')\,\frac{\sin(2kr'\sin {}^1\!/_2\,\theta)}{2k\sin {}^1\!/_2\theta}\,r'\,dr', \tag{3.21}$$

а k, как и прежде, равно $mv/\hbar$, где v — скорость электрона. Эта формула может быть выведена следующим образом.

Запишем уравнение Шредингера для движения в поле с потенциалом V в виде

$$\nabla^2\psi + [k^2 - U(r)]\psi = 0, \tag{3.22}$$

где $U = 2mV/\hbar^2$. При отсутствии потенциала V падающий пучок электронов описывается плоской волной

$$\psi = Ae^{ikz} \tag{3.23}$$

и $v|A|^2$ дает поток электронов через 1 $см^2$ площади в 1 $сек$ в пучке, который направлен вдоль оси z. Действие потенциала сводится к рассеянию электронов. На большом расстоянии r от центра эти рассеянные электроны будут вести себя как расходящаяся сферическая волна

$$Ar^{-1}e^{ikr}f(\theta).$$

Тогда дифференциальное эффективное сечение будет $|f(\theta)|^2\,d\omega$, а для всего рассеянного потока получим

$$|A|^2 v\int\int |f(\theta)|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \tag{3.24}$$

Для приближенного вычисления $f(\theta)$ возьмем $U(r)$ настолько малым, чтобы рассеянная волна была невелика; тогда, считая произведение U на амплитуду рассеянной волны пренебрежимо малым, можно записать

$$U(r)\psi \approx U(r)e^{ikz}. \tag{3.25}$$

Теперь требуется решить уравнение

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = U(r)\,e^{ikz}, \tag{3.26}$$

которое при больших r принимает вид

$$\psi \sim e^{ikz} + r^{-1}\,e^{ikr}\,f(\theta).$$

Решение может быть легко получено методом функций Грина [4], что дает

$$f(\theta) = -\frac{2\pi m}{h^2}\int V(r')\,e^{2ikr'\sin\theta/2\cos\theta'}\,d\tau'. \tag{3.27}$$

Интегрируя это выражение по углам θ и φ, получаем уравнение (3.21). Для сравнения с точным выражением (3.19) функция $f(\theta)$ может быть разложена в ряд; причем оказывается [4], что в приближенной формуле выражение η_l, полученное из точной формулы, здесь заменено на

$$\zeta_l = -\frac{4\pi^3 m^2}{kh^2}\int_0^\infty V(r)\,\{J_{l+1/2}(kr)\}^2\,dr. \tag{3.28}$$

Можно показать [4], что когда η_l мало, оно может быть с хорошим приближением получено из уравнения для ζ_l [см. (3.16)].

Природа углового распределения для столкновений при больших энергиях. С ростом θ функция $f(\theta)$ монотонно спадает, не имея ни максимумов, ни минимумов. Чем выше энергия столкновения, тем резче становится угловое распределение. Чтобы это было яснее, удобно выражение для $f(\theta)$ преобразовать, записав потенциал $V(r)$ в виде

$$V(r) = -\frac{Z\varepsilon^2}{r} + \varepsilon^2\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}\,d\tau', \tag{3.29}$$

где первый член представляет потенциал ядра с зарядом $Z\varepsilon$, а второй — потенциал электронов, плотность которых на расстоянии r от центра ядра равна $\rho(r)$. Можно показать [4], что

$$f(\theta) = \frac{\varepsilon^2}{2mv^2}[Z - F(\theta)]\,\mathrm{cosec}^2\frac{1}{2}\theta, \tag{3.30}$$

где

$$F(\theta) = 4\pi\int_0^\infty \rho(r')\,\frac{\sin\left(2kr'\sin\frac{1}{2}\theta\right)}{2k\sin\frac{1}{2}\theta}\,r'\,dr' \tag{3.31}$$

и обычно называется атомным формфактором.

Функция $r^2\rho(r)$ стремится к нулю в начале координат и проходит через максимум, скажем, при $r = r_0$. Для таких энергий электронов, когда $kr_0\sin{}^1/_2\theta$ велико, $F(\theta)$ при $r' \approx r_0$ будет мало вследствие быстрых колебаний с частотой $\sin(2kr'\sin{}^1/_2\theta)$. В частности, $F(\theta) \longrightarrow 0$ при $k \longrightarrow \infty$. В этом случае

$$f(\theta) = \frac{Z\varepsilon^2}{2mv^2}\,\mathrm{cosec}^2\frac{1}{2}\theta,$$

и дифференциальное эффективное сечение $I_0(\theta)\,d\Omega$ сводится к известной формуле Резерфорда для рассеяния одиночным ядром (ядром, лишенным электронов)

$$I_0(\theta)\,d\Omega = \frac{Z^2\varepsilon^4}{4m^2v^4}\,\mathrm{cosec}^4\frac{1}{2}\theta\,d\Omega. \tag{3.32}$$

Однако, поскольку λ ограничена, $I(0)$ при $\theta=0$ будет стремиться к предельному значению, определяемому уравнением

$$I_0(0)=\frac{4m^2}{\hbar^4}\left[\int_0^\infty V(r')\,r'\,dr'\right]^2. \tag{3.33}$$

Этот предел не зависит от энергии электрона. Таким образом, при высоких энергиях распределение изменяется от некоторой постоянной величины, соответствующей $\theta=0$, до значения, которое изменяется при средних и больших углах θ как $(v\sin{}^1/_2\theta)^{-4}$. Поэтому с ростом энергии электрона форма углового распределения становится более резкой.

Если для атомного поля используется статистическая модель Томаса — Ферми (см. п. 1), то в зависимости от $Z^{-1/3}v\sin{}^1/_2\theta$ можно вычислить $I_0(\theta)Z^{-2/3}$ и получить в одной таблице функцию распределения, пригодную для всех атомов, к которым эта модель применима. Такая таблица приводится в гл. IX книги Мотта и Месси [4].

Для легких атомов статистическая модель дает не вполне точные результаты и в этом случае необходимо пользоваться хартриевским самосогласованным полем или полем Фока. Таблицы, содержащие $I_0(\theta)$, вычисленные таким способом, также приводятся в книге Мотта и Месси [4].

Для многих задач, в которых важно рассеяние быстрых электронов на малые углы, желательно для $I_0(\theta)$ иметь простую приближенную формулу. Приведем одну из полезных для этой цели формул [17, 18]

$$I_0(\theta)\sin\theta\,d\theta=\frac{4Z^2\varepsilon^4}{m^2v^4\gamma^2}\,d\theta\begin{cases}\theta^{-3}, & \theta>\theta_1,\\ \theta_1^{-3}, & \theta<\theta_1,\end{cases} \tag{3.34}$$

где $\gamma=(1-(v^2/c^2))^{-1/2}$ — поправочный релятивистский множитель. Угол отсечки θ_1 определяется экранированием заряда ядра атомными электронами. Из статистической модели Томаса — Ферми, справедливой для всех атомов, за исключением самых легких,

$$\theta_1\approx\frac{cZ^{1/3}}{180v\gamma}. \tag{3.35}$$

При $Z<6$ все же можно записать θ_1 в виде $cA/180v\gamma$, но A уже не равно точно $Z^{1/3}$. Более точные значения A могут быть получены с помощью хартриевских атомных полей. Эти значения сведены в табл. 9.

Таблица 9

Величины A, входящие в приближенную формулу для эффективного сечения упругого рассеяния

H	1,73	Li^+	1,81	N	2,15	F^-	2,68	Na^+	2,88
He	2,87	C	1,78	O	2,57	Ne	3,18	Al^{+++}	2,61

Справедливость приближения Борна может быть проверена на основании данных, полученных Юзом, Мак-Милленом и Уэббом [19] (см. гл. 2, § 7). Сравнение теоретических и экспериментальных результатов приведено на фиг. 71,*а*. Как видно, при высоких энергиях электронов совпадение результатов очень хорошее, но при меньших энергиях оно становится все хуже и хуже, причем могут быть выделены расхождения двух типов. При больших углах распределение более плавное, а при малых более крутое, чем расчетное.

На фиг. 71,*б* представлены аналогичные сравнения для аргона, криптона и ксенона при энергии электронов 800 *эв*. Наиболее интересно здесь то, что, хотя на значительной части углового распределения наблюдается хорошее соответствие, при углах, больших 60°, имеет место большое

расхождение. Для аргона оно имеет такую же форму, как и для гелия, причем наблюдаемое распределение имеет очень плавный характер, а для криптона и ксенона экспериментальные кривые имеют максимумы и минимумы.

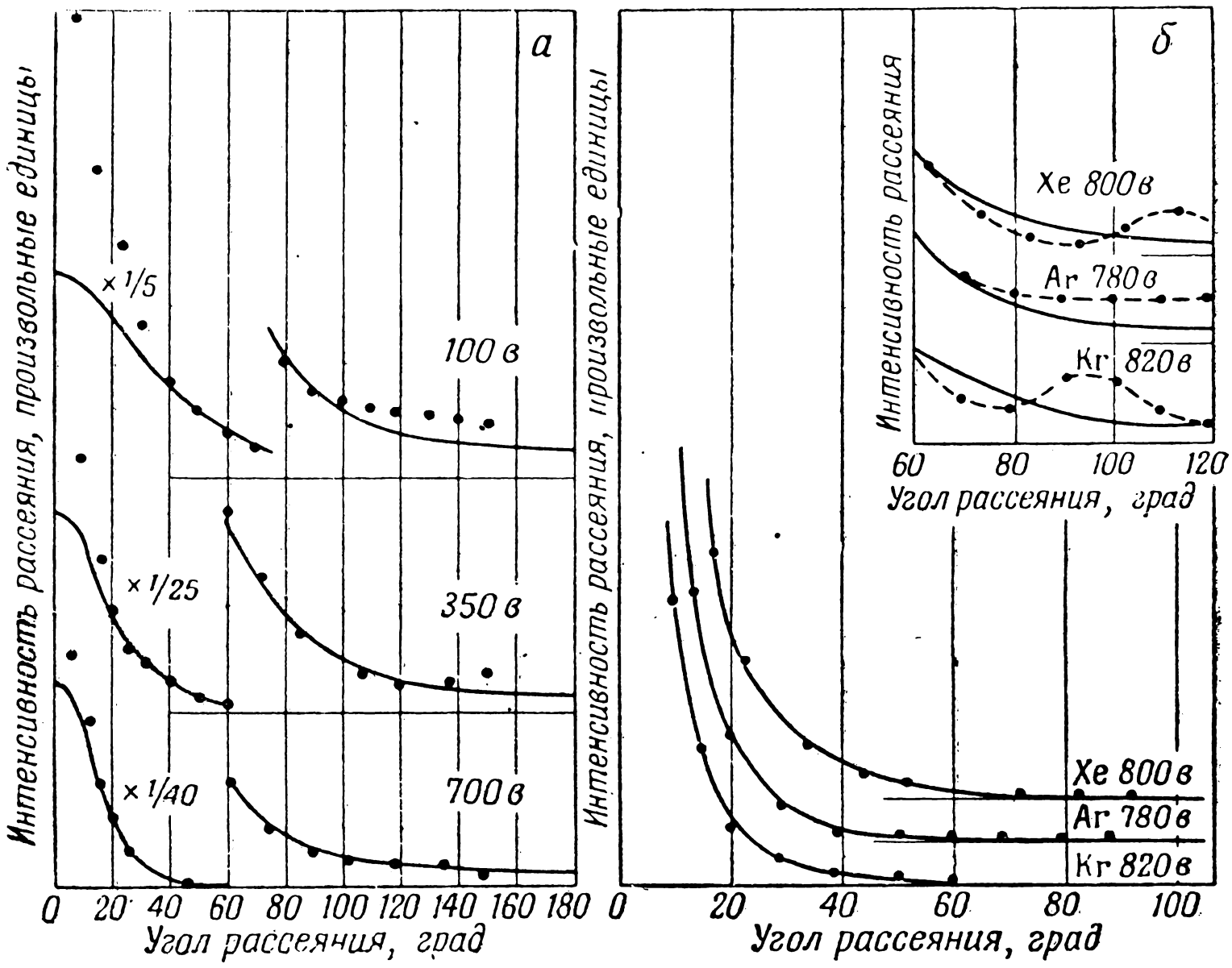
Нетрудно выяснить причину того, почему с уменьшением энергии электронов при больших углах возникают отклонения от приближения Борна. Для рассеянной амплитуды можно написать

$$f(\theta) = f_b(\theta) + \{f(\theta) - f_b(\theta)\}, \tag{3.36}$$

где

$$f(\theta) - f_b(\theta) = \sum (2l+1)\{e^{2i\eta_l} - 1 - 2i\zeta_l\} P_l(\cos\theta); \tag{3.37}$$

здесь η_l — точная величина фазы l-го порядка, а ζ_l — значение фазы [см. (3.28)], полученное из приближения Борна. При высоких энергиях η_l мало и



Фиг. 71. Сравнение наблюденного углового распределения рассеянных электронов с распределением, теоретически вычисленным на основании приближения Борна.

а — для He при энергиях электронов 100, 350 и 700 *эв*; *б* — для Ar, Kr и Xe при энергии электронов около 800 *эв*.

для всех l почти равно ζ_l. С уменьшением энергии первой фазы, которая становится слишком большой по сравнению со значением, полученным из (3.28), будет η_0. При этих условиях амплитуда определяется соотношением

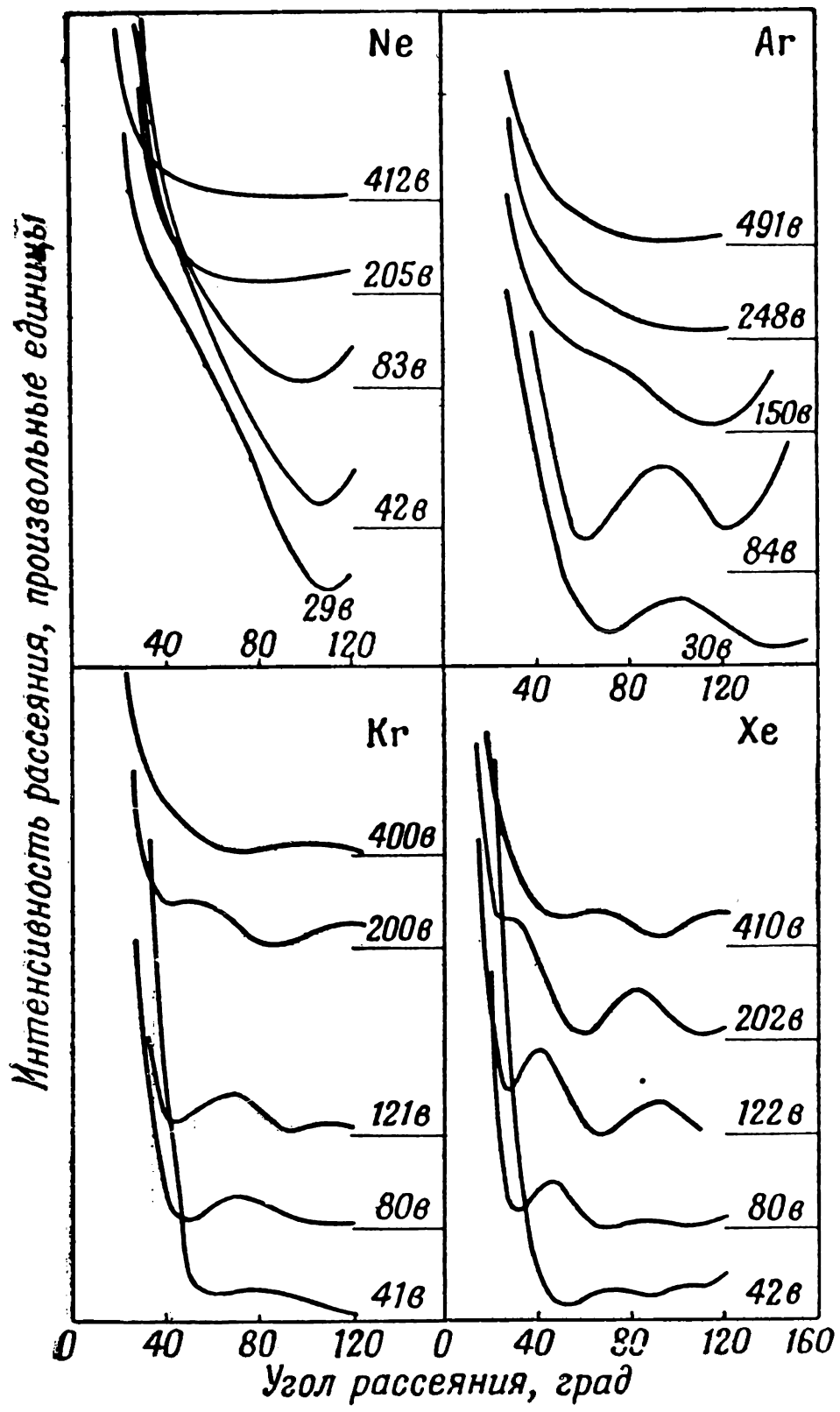
$$f(\theta) = f_b(\theta) + e^{2i\eta_0} - 1 - 2i\zeta_0; \tag{3.38}$$

значение $f_b(\theta)$ при больших углах очень мало, так что влияние дополнительного постоянного члена делает при этих углах форму распределения очень плавной. Это как раз то, что и наблюдается в гелии (см. фиг. 71, *а*) и аргоне (см. фиг. 71, *б*) для электронов с энергией 780 *эв*.

При дальнейшем уменьшении энергии, если рассеивающее поле достаточно велико, станет большим η_1, что приведет к появлению дополнительного поправочного члена в формуле для амплитуды $\{e^{2i\eta_l} - 2 - 2i\zeta_1\}\cos\theta$. Когда η_1 будет приближаться к $^1/_2\pi$, эта поправка будет преобладать над поправкой нулевого порядка и отклонение от приближения Борна в этом случае характеризуется функцией $P_1(\cos\theta)$ с минимумом около 90°. Это и

наблюдается в аргоне для электронов с энергией 500 *эв* и в неоне для электронов с энергией 200 *эв*.

Если атомное поле достаточно велико, то следующей фазой, которая приблизится к $^1/_2\pi$, будет η_2, и она определит характер распределения. Это можно заметить в аргоне для электронов с энергией 84 *эв* (фиг. 72). Здесь распределение имеет минимум при 60° и максимум при 90°, что характерно для $P_2(\cos\theta)$. При рассеянии в неоне электронов с различными энергиями этот член никакого влияния не оказывает (см. фиг. 69 или фиг. 46 и 47), так как фазовый сдвиг η_2 для атомов неона всегда мал. Точно так же никакого влияния фазовых сдвигов более высоких порядков, чем η_2, в аргоне не заметно, тогда, как например в криптоне, вполне отчетливо видно влияние η_3 для электронов с энергией 200 *эв*, а в ксеноне — для электронов с энергией 400 *эв* (см. фиг. 72). При низких энергиях (120 *эв*) в ксеноне существенной является фаза η_4, но никаких следов ее влияния на результаты, полученные для криптона, не видно.

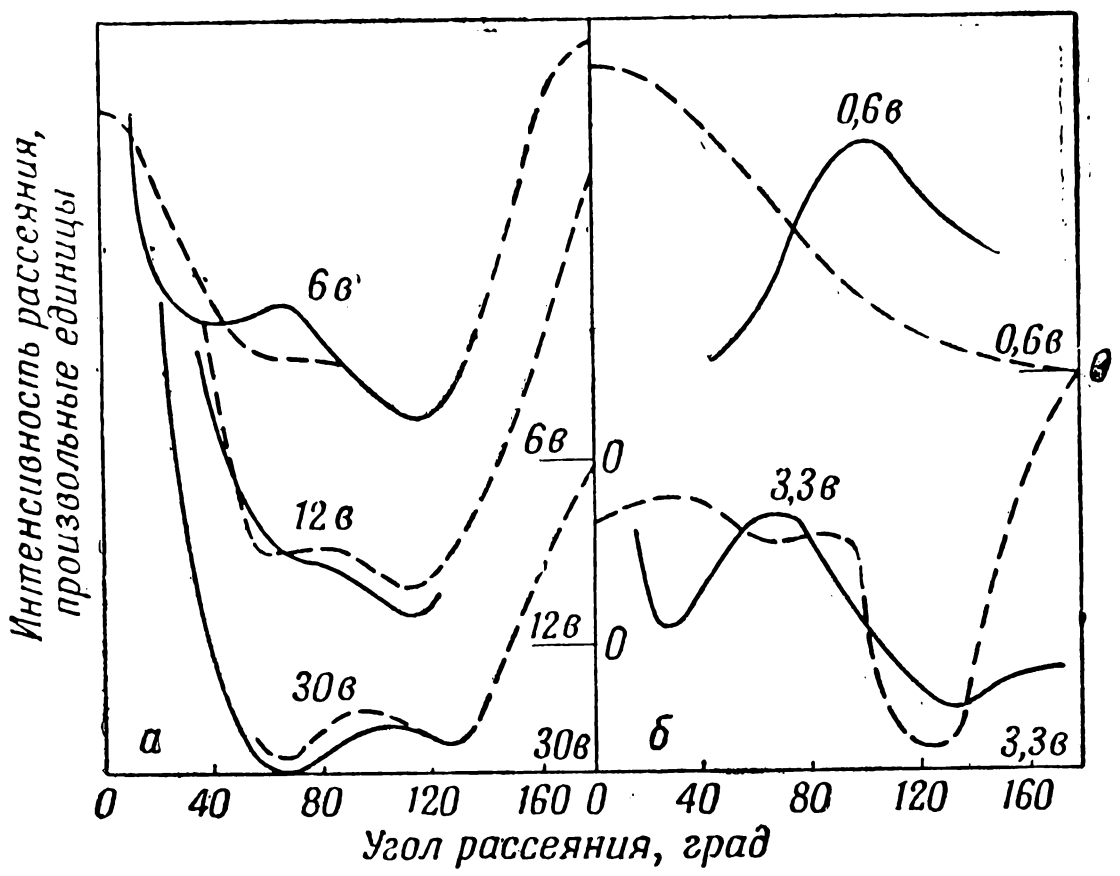


Фиг. 72. Экспериментально наблюденное угловое распределение электронов с энергиями 30—400 *эв* (рассеянных в Ne, Ar, Kr и Xe), показывающее, как изменяется форма распределения по мере того, как с уменьшением энергии становятся существенными гармоники высших порядков.

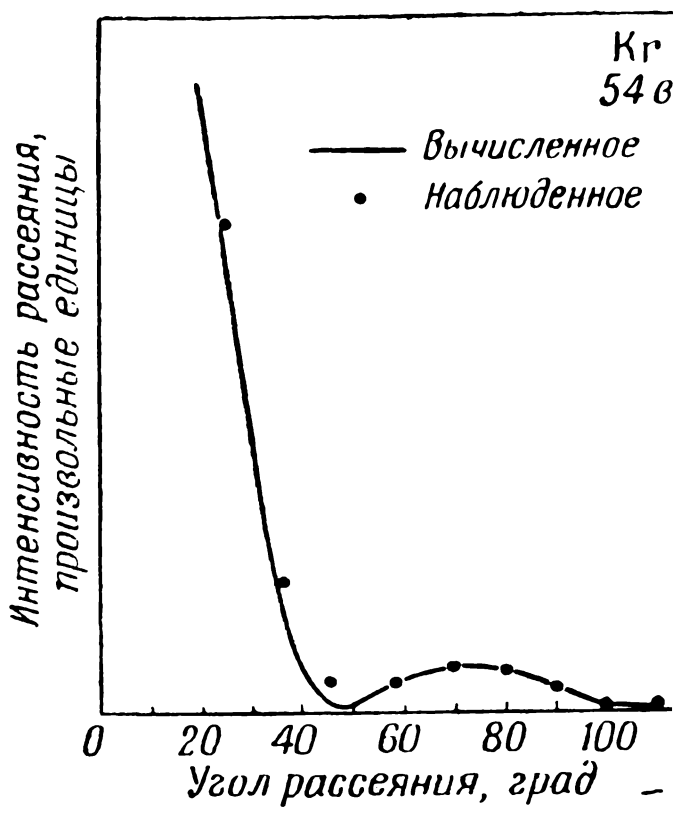
Отсюда ясно, что различные гармоники становятся эффективными поочередно в том же порядке как при увеличении энергии от самых малых величин, так и при уменьшении ее от самых высоких значений. Во втором случае эффект сводится к поправке, которая накладывается на плавно спадающее распределение, определяемое приближением Борна. Это объясняет явление, отмеченное в гл. 2, § 7, п. 3, заключающееся в том, что с ростом энергии диффракционная картина становится вначале более сложной, а при дальнейшем росте энергии она вновь сглаживается, проходя ту же самую последовательность изменений в обратном порядке. Максимальное усложнение определяется гармоникой самого высокого порядка, для которой фаза достигает величины $^1/_2\pi$. Чем тяжелее атом, тем этот порядок больше и, следовательно, тем сложнее диффракционная картина.

Результаты детальных расчетов угловых распределений и их сравнение с экспериментом. Расчеты углового распределения в аргоне и криптоне, выполненные с помощью точной формулы (3.19) и фазовых сдвигов, вычисленных Хольцмарком в его теории эффекта Рамзауэра — Таунсенда, дают результаты, сравнимые с экспериментально наблюдаемыми распределениями (см. гл. 2, § 7, п. 3), приведенными на фиг. 73 и 74. Видно, что в общем между кривыми имеется хорошее согласие, за исключением области самых низких энергий.

Вполне естественно, что теория не может дать хороших результатов н низких энергиях, поскольку, как указывалось выше (стр. 110), распределе



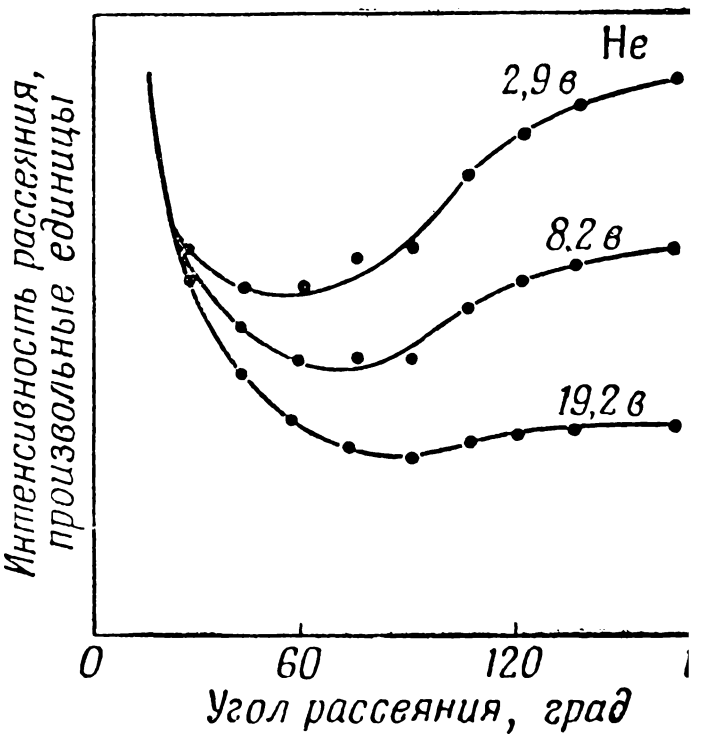
Фиг. 73. Сравнение наблюденного (*пунктирные* кривые) и вычисленного (*сплошные* кривые) угловых распределений медленных электронов при рассеянии на Ar.



Фиг. 74. Сравнение наблюдени и вычисленного угловых распр лений электронов с энергией 5 при рассеянии на Kr.

в области энергий, для которых проявляется эффект Рамзауэра — Таунсен зависит от относительных значений трех очень малых членов, связанн фазами η_0, η_1 и η_2. Чтобы правильно предсказать их значения, необходима очень точная теория.

Были выполнены также расчеты для ртути [20], цинка [21] и калия [16], в которых фазы вычислялись по приближенной формуле (3.15). Для ртути и калия было использовано немодифицированное поле Томаса — Ферми, тогда как для цинка использовалось поле Томаса — Ферми, видоизмененное на больших расстояниях так, чтобы оно согласовалось с величиной ионизационного потенциала. Исследованный диапазон энергий составлял: 135—812 *эв* для ртути, 20—122 *эв* для цинка и 5—150 *эв* для калия. Повсюду было получено хорошее согласие общего хода расчетного распределения с экспериментальным.



Фиг. 75. Наблюденное угл распределение медленных элек нов, рассеянных на He.

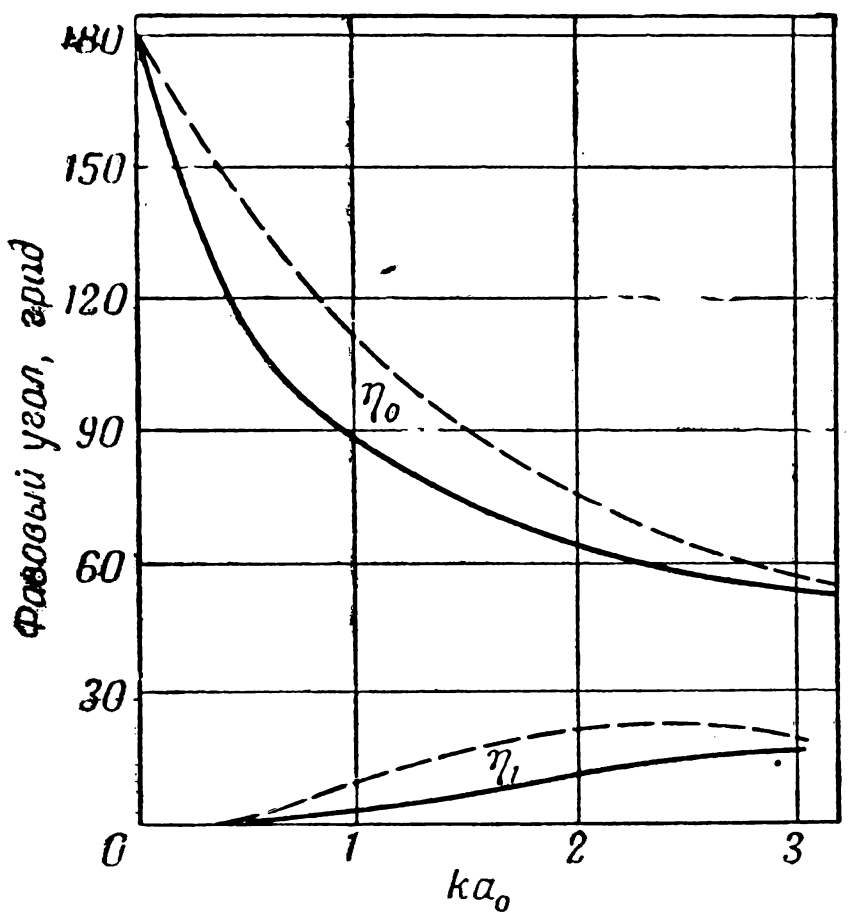
Сплошная **кривая – вычисленное;** ***точ*** **наблюденное.**

Наибольший интерес представляет сравнение результатов и данных теории рассеяния статическим полем для гелия. Фазы для рассеяния хартриевским полем гелия без учета поляризации рассчи Макдугал [22] с помощью точного численного интегрирования соответств щих дифференциальных уравнений. При этом для энергии ниже 10 *эв* все фа кроме η_0, оказались меньше 0,02 *радиан*, так что угловое распределе должно быть при этом совершенно изотропным. Однако эксперименталь данные показывают, что дело обстоит совершенно иначе (фиг. 75). Д для электронов с энергией 3 *эв* распределение имеет слабый минимум 60°, что указывает на ощутимое влияние фазы 1-го порядка. При ма углах интенсивность также спадает очень круто, даже для таких ма

энергий, как 3 *эв*. Чтобы объяснить эти расхождения, мы должны выйти за пределы приближения, справедливого для статического поля.

5. ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН И УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Одной из главных возможностей, которая должна быть рассмотрена при учете электронной структуры атома, с которым происходит столкновение, является возможность электронного обмена. Событием, не отличимым от упругого рассеяния, является столкновение, при котором падающий электрон занимает место атомного электрона, вылетающего из атома с энергией, равной энергии падающего электрона. В соответствии с квантовой теорией эффект прямого и обменного рассеяний может быть получен с помощью некоторой комбинации соответствующих амплитуд, но не интенсивностей. Поэтому может иметь место интерференция, а следовательно, и возможность как уменьшения, так и увеличения наблюдаемого рассеяния.



Фиг. 76. Влияние обмена на фазы η_0 и η_1 для He.

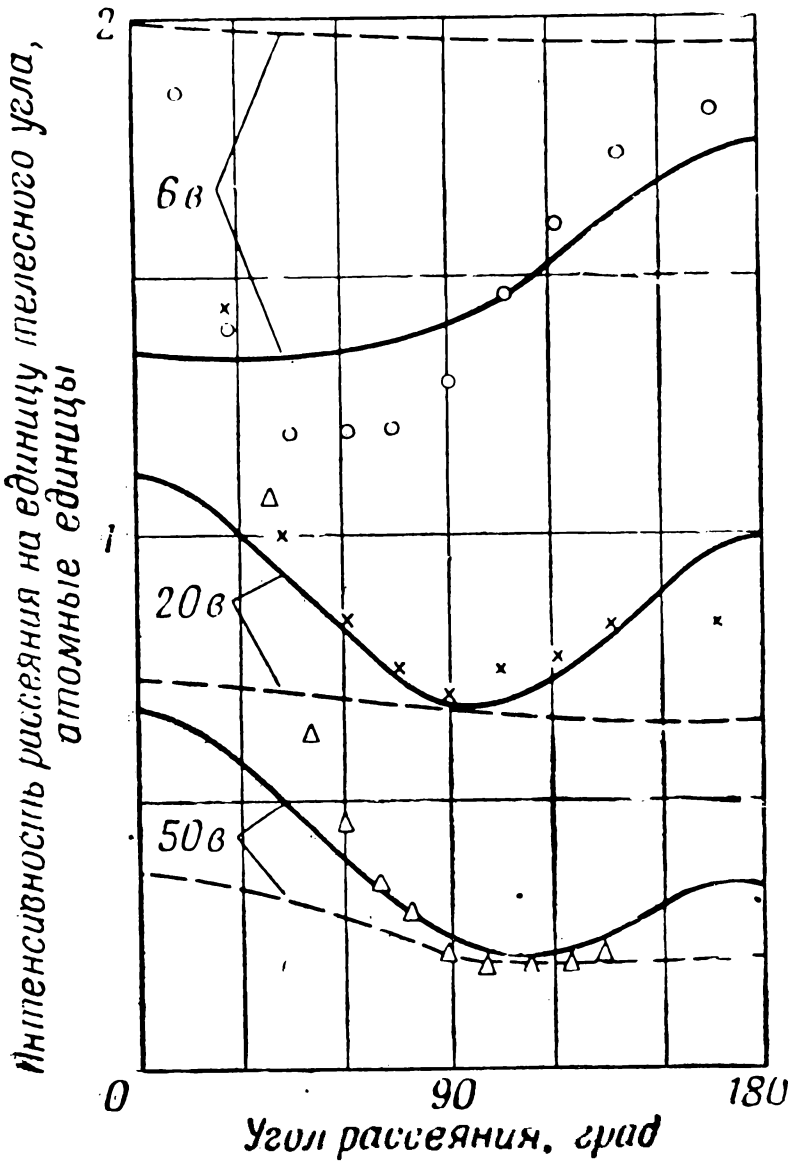
Сплошные кривые — без обмена; *пунктирные* — с обменом.

Обменные эффекты в рассеянии были впервые отмечены Оппенгеймером [23] в 1928 г.; в то время он предполагал, что эти эффекты могут объяснить эффект Рамзауэра — Таунсенда. Хотя теперь мы знаем, что это не так, все же интересно посмотреть, можно ли недочеты теории статического поля отнести за счет пренебрежения в ней обменом электронов. Этим вопросом впервые занимались Месси и Мор [24, 25], которые выяснили, что для гелия электронный обмен, по-видимому, становится существенным при энергиях электронов ниже 15 *эв*. Это как раз те энергии, для которых теория статического поля наиболее несовершенна (см. фиг. 75). Далее было показано, что эффект обмена, по-видимому, делает более существенным рассеяние 1-го порядка, как этого требует условие устранения расхождения для всех углов, кроме самых малых. Это положение было подтверждено точным численным анализом, выполненным Морзе и Аллисом [26], причем их расчет подтвердил, что учет обмена устраняет все существенные расхождения, за исключением расхождений при малых углах.

Поскольку мы пренебрегаем возможностью неупругих столкновений, то при вычислении рассеяния даже при учете обмена можно пользоваться формулами (3.10) и (3.19), причем фазы η_l остаются действительными. Однако в этом случае они вычисляются не из дифференциального, а из более сложного интегродифференциального уравнения. Это происходит потому, что эффект обмена не может быть представлен соответствующим изменением рассеивающего потенциала, которое не зависит от скорости электрона. Морзе и Аллис решили такое интегродифференциальное уравнение для гелия численным методом и получили новые значения фаз η_0 и η_1. На фиг. 76 эти значения сравниваются со значениями, полученными без учета обмена. При этом оказывается, что фаза нулевого порядка превышает значение $^1/_2\pi$ уже при энергиях электрона 10 *эв*, так что ее влияние на рассеяние уменьшается, а влияние фазы 1-го порядка возрастает. Такой расчет приводит к гораздо лучшему совпадению с экспериментально наблюдаемыми распределениями

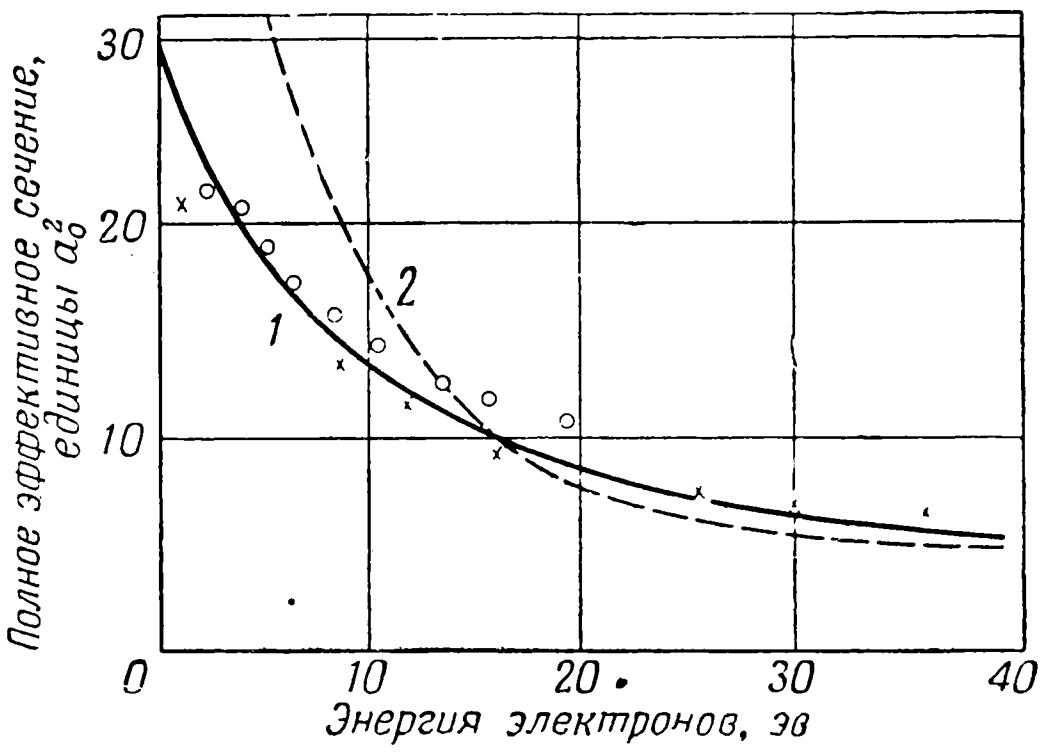
(фиг. 77). Соответствующее полное эффективное сечение по абсолютным значениям также очень хорошо согласуется с наблюдаемым эффективным сечением (фиг. 78).

Расхождение при малых углах продолжает оставаться и не может быть объяснено без допущения возможности неупругого рассеяния (см. § 3, п. 6), которое проявляется в дальнейшем искажении атомного поля, зависящем от скорости электрона.



Фиг. 77. Сравнение наблюденного углового распределения в He с распределениями, вычисленными с учетом и без учета обмена.

Экспериментальные точки: ○—6 *эв*, ×—20 *эв*, △—50 *эв*. Вычисленные кривые: *сплошная* — с учетом обмена; *пунктирная* — без учета обмена.



Фиг. 78. Сравнение наблюденного полного эффективного сечения столкновений в He (см. гл. 1, § 4) с эффективным сечением.

1 — вычисленное с учетом обмена; *2* — без учета обмена.

Для тяжелых атомов подробных расчетов, которые можно было бы сравнить с экспериментом, не делалось, хотя Бэйтс и Месси [27] при расчете рассеяния на атомарном кислороде включили и обменную и поляризационную поправки[1]). Морзе и Аллис высказали соображения, в силу которых эффект обмена, который растет пропорционально числу атомных электронов, становится для тяжелых атомов все менее существенным по сравнению с прямым рассеянием, которое возрастает как квадрат атомного номера. Тем не менее возможно, что расхождение в деталях распределений, наблюдающееся при сравнении результатов, полученных с помощью теории статического поля и измеренных экспериментально для электронов малой энергии, рассеянных на аргоне и криптоне, частично может быть объяснено пренебрежением обменом. Приведенное здесь теоретическое рассмотрение проводилось, насколько это оказывалось возможным, без учета неупругих столкновений, к рассмотрению которых мы переходим.

§ 3. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

1. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА

Рассмотрим методы расчета эффективных сечений для неупругого рассеяния. Хотя в этом случае нельзя построить столь же законченную теорию, как для упругих столкновений, все же и для этого случая может быть сделано многое. Лучше всего начать рассмотрение, исходя из приближения Борна, которое в действительности оказывается справедливым для несколько

[1]) См. примечание на стр. 101. — *Прим. ред.*

более широкой области, чем это можно было предполагать. Дифференциальное эффективное сечение возбуждения электроном атома из основного состояния в n-ое состояние в соответствии с приближением Борна можно написать в виде

$$I_{0n} = \frac{4\pi^2 m^2}{h^4} \frac{k_n}{k} \left| \int V_{0n}(\boldsymbol{r}') \{ e^{i(k\boldsymbol{n}_0 - k_n \boldsymbol{n}_0)\cdot \boldsymbol{r}'} \} d\tau' \right|^2, \tag{3.39}$$

где $2\pi/k$ и $2\pi/k_n$ — длины волн сталкивающегося электрона до и после столкновения соответственно; $\boldsymbol{n}_0$ и $\boldsymbol{n}_1$ — единичные векторы в направлении падения и рассеяния электрона; V_{0n} определяется соотношением

$$V_{0n}(r) = \varepsilon^2 \int \sum_1^N \frac{1}{r_{0s}} \psi_0(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) \psi_n^*(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) d\tau_1 \ldots d\tau_N, \tag{3.40}$$

где r_{0s} — расстояние от падающего электрона до s-го атомного электрона, а ψ_0 и ψ_n — соответственно волновые функции основного и n-го состояний атома. Таким образом, V_{0n} — энергия перекрестного взаимодействия между электроном и атомом, взятая по начальным и конечным значениям амплитудных функций атомных электронов.

Чтобы показать, как получена эта формула[1]), рассмотрим простейший случай столкновения с атомом водорода. Волновое уравнение такой системы имеет вид

$$\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r_1} + \frac{\varepsilon^2}{r_2} - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} \right) \right] \Psi = 0. \tag{3.41}$$

Здесь $E = E_0 + T$ — полная энергия, где E_0 — энергия основного состояния атома, а T — кинетическая энергия падающего электрона. Функция $\Psi(r_1 r_2)$ может быть представлена в виде

$$\Psi = e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1} \psi_0(r_2) + F_0(\boldsymbol{r}_1) \psi_0(r_2) + F_n(\boldsymbol{r}_1) \psi_n(\boldsymbol{r}_2), \tag{3.42}$$

где $e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1}$ — падающая волна, так что $k^2 = 2Tm/\hbar^2$, а F_0 — упруго рассеянная волна, причем обе они связаны с волновой функцией основного состояния атома ψ_0. Величина F_n представляет неупруго рассеянную волну, связанную с атомом, находящимся в n-ом состоянии с волновой функцией ψ_n. Ответственным за рассеяние является взаимодействие $\varepsilon^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right)$, которое предполагается настолько малым, что произведением как F_0, так и F_n на потенциал взаимодействия можно пренебречь.

Так как

$$\nabla_1^2 e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1} = -k^2 e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1},$$

$$\nabla_2^2 \psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_2} \right) \psi_0 = 0 \quad \text{и} \quad \nabla_2^2 \psi_n + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_n + \frac{\varepsilon^2}{r_2} \right) \psi_n = 0,$$

то, подставляя соответствующие значения в (3.41) и пренебрегая членами, которые считаем малыми, получаем

$$\psi_0(r_2) \{ \nabla_1^2 F_0 + k^2 F_0 \} + \psi_n(\boldsymbol{r}_2) \{ \nabla_1^2 F_n + k_n^2 F_n \} = \\ = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right) e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1} \psi_0(r_2), \tag{3.43}$$

где $k_n^2 = 2m(E - E_n)/\hbar^2$. Поскольку $\int \psi_0(r_2) \psi_n^*(\boldsymbol{r}_2) d\tau_2 = 0$, то, умножая обе части уравнения (3.43) на $\psi_n^*(\boldsymbol{r}_2)$ и интегрируя по $d\tau_2$, придем к уравнению

$$\nabla_1^2 F_n + k_n^2 F_n = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V_{0n} e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1}. \tag{3.44}$$

---

[1]) Более подробное обсуждение данного вопроса можно найти в гл. VIII, работы [4].

Это уравнение может быть решено точно таким же способом, как и уравнение (3.26), получающееся из приближения Борна для упругих столкновений; в результате найдем

$$Z_n \sim r_1^{-1} e^{ik_n r_1} f_n(\theta_1, \varphi_1), \tag{3.45}$$

где

$$f_n(\theta_1, \varphi_1) = \frac{8\pi m}{h^2} \int V_{0n}(\boldsymbol{r}') e^{i(k\boldsymbol{n}_0 - k_n \boldsymbol{n})\cdot \boldsymbol{r}} d\tau. \tag{3.46}$$

Дифференциальное эффективное сечение, измеренное в единицах отношения рассеянного потока к падающему, дается соотношением $|f_n(\theta)|^2 k_n/k$, а не $|f_n(\theta)|^2$, так как неупруго рассеянные электроны имеют скорость, отличающуюся в k_n/k раз от скорости падающих электронов.

При этом выводе мы в выражении (3.42) для ψ пренебрегаем всеми возбужденными состояниями, кроме n-го. Однако ясно, что в рамках нашего приближения это пренебрежение не будет влиять на возбуждение n-го состояния.

Выражение (3.39) для I_{0n} может быть упрощено путем интегрирования по координатам падающего электрона [28]. Это дает

$$I_{0n} = \frac{4\pi^2 m^2 e^4}{h^4} \frac{k_n}{k} \left| \frac{4\pi}{K^2} \int \psi_0 \left(\sum_1^N e^{i(k\boldsymbol{n}_0 - k_n \boldsymbol{n})\cdot \boldsymbol{r}_s} \right) \psi_n^* d\tau_1 \ldots d\tau_N \right|^2, \tag{3.47}$$

где $K^2 = k^2 + k_n^2 - 2kk_n \cos\theta$. Во многих случаях разбираемый переход можно рассматривать как переход, относящийся только к одному электрону, так что впредь суммирование по атомным электронам будем опускать.

2. ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИОНИЗАЦИИ

Выражение для эффективного сечения Q_{0n} возбуждения n-го состояния можно записать в виде

$$Q_{0n} = 2\pi \int I_{0n}(\theta) \sin\theta d\theta.$$

Переменную интегрирования θ удобнее заменить на K, так чтобы

$$Q_{0n} = \frac{2\pi}{kk_n} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} I_{0n}(K) K dK, \tag{3.48}$$

где

$$K_{\min} = k - k_n, \quad K_{\max} = k + k_n.$$

Поскольку $k^2 = k_n^2 + (2m/\hbar^2)(E_n - E_0)$, то для столкновений, при которых переход энергий мал,

$$K_{\min} = k - k_n \approx \frac{(k^2 - k_n^2)}{2k} = \frac{(E_n - E_0)\, m}{k\hbar^2}, \tag{3.49}$$

так как $k + k_n \approx 2k$.

Для столкновений такого рода может быть найдено приближенное выражение (см. [4], гл. XI). Функция I_{0n} с ростом K очень быстро спадает. Это можно показать следующим образом:

$$I_{0n}(K) = \frac{4m^2}{\hbar^4} \frac{k_n}{k} \frac{e^4}{K^4} |\varepsilon_n(K)|^2, \tag{3.50}$$

где

$$\varepsilon_n(K) = \int \psi_0 e^{iKz} \psi_n d\tau. \tag{3.51}$$

Этот интеграл, очевидно, будет очень малым, когда внутри области функций ψ_0, ψ_n совершается много осцилляций e^{iKz}, т. е. когда

$$K \gg \frac{Z}{a_0} = K_0, \tag{3.52}$$

причем Z — эффективный заряд ядра в основном состоянии, так что радиус орбиты основного состояния равен a_0/Z. Напротив, поскольку $Z^2\varepsilon^2/2a_0$ является энергией ионизации V_i нормального атома, то I_{0n} будет пренебрежимо малым, когда

$$K^2 \gg \frac{2mV_i}{\hbar^2} = K_0^2. \tag{3.53}$$

Чтобы приближенно оценить $\varepsilon_n(K)$, разложим в ряд

$$e^{iKz} = 1 + iKz + \ldots \tag{3.54}$$

Поскольку $\int \psi_0 \psi_n^* d\tau = 0$, то

$$\varepsilon_n(K) \approx iK \int \psi_0 z \psi_n^* d\tau,$$

$$= iKz_{0n}. \tag{3.55}$$

Это дает

$$I_{0n}(K) = \frac{4m^2}{\hbar^4} \frac{k_n}{k} \frac{\varepsilon^4}{K^2} |z_{0n}|^2. \tag{3.56}$$

Приближение, конечно, справедливо для $K < K_0$. Для бóльших значений K можно пренебречь величиной $I_{0n}(K)$, так что после подстановки выражений (3.49) и (3.53) для $K_{\min}$ и K_0 в (3.48) имеем

$$Q_{0n} \approx \frac{8\pi m^2 \varepsilon^4}{k^2 \hbar^4} |z_{0n}|^2 \int_{K_{\min}}^{K_0} \frac{dK}{K}$$

$$\approx \frac{4\pi m^2 \varepsilon^4}{k^2 \hbar^4} |z_{0n}|^2 \ln \frac{2mv^2}{E_n - E_0}. \tag{3.57}$$

Отсюда видно, что при высоких скоростях v сталкивающегося электрона, если z_{0n} не равно нулю, эффективное сечение спадает как $v^{-2} \ln v$. Если переход из основного состояния в n-ое состояние оптически разрешен, то $z_{0n} \neq 0$, если же такой переход запрещен, то z_{0n} становится равным нулю и в уравнение (3.54) необходимо ввести следующий член, который даст

$$\varepsilon_n(K) \approx K^2 (z^2)_{0n}$$

и

$$Q_{0n} \approx \frac{2\pi m^3 \varepsilon^4}{k^2 \hbar^6} |(z^2)_{0n}|^2 |E_0|. \tag{3.58}$$

Новый результат отличается от результата для оптически разрешенных переходов тем, что скорость спада при больших скоростях несколько выше; сечение в этом случае падает как v^{-2} вместо $v^{-2} \ln v$.

Для эффективного сечения ионизации также может быть найдено соответствующее выражение.

Сначала рассмотрим случай, когда волновое число $\varkappa$ вылетевшего электрона лежит в пределах между $\varkappa$ и $\varkappa + d\varkappa$, т. е. когда его энергия находится между $\varkappa^2\hbar^2/2m$ и $(\varkappa^2 + 2\varkappa d\varkappa)\hbar^2/2m$. Соответствующее эффективное сечение $Q_{0\varkappa} d\varkappa$ в этом случае находится тем же методом, который был использован выше и приближенно выражается формулой

$$Q_{0\varkappa} d\varkappa = \frac{4\pi m^2 \varepsilon^4}{\varkappa^2 \hbar^4} |z_{0\varkappa}|^2 \left(\ln \frac{2mv^2}{E_\varkappa - E_0} \right) d\varkappa. \tag{3.59}$$

Полное эффективное сечение ионизации Q_i определится как интеграл

$$Q_i = \int_0^{x_{max}} Q_{0x}\,dx.$$

Оно может быть приближенно оценено с помощью (3.59), что дает

$$Q_i = \frac{2\pi\varepsilon^4}{mv^2}\frac{c}{|E_0|}\ln\frac{2mv^2}{C}, \qquad (3.60)$$

где $c = \int |z_{0x}|^2\,dx$, а C — некоторое среднее значение между $E_x - E_0$, порядка E_0.

Таким образом, с ростом скорости падающих электронов эффективное сечение ионизации уменьшается так же, как и для возбуждения оптически разрешенных уровней.

Эти приближения очень удобны для столкновений с малыми удельными потерями энергии, но они не верны, если падающий электрон теряет значительную долю своей энергии. В этом случае должна быть сделана более точная оценка I_{0n} и Q_n[1]).

3. ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН ПРИ НЕУПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЯХ [23, 4]

В соответствии с формулой (3.47) вероятность возбуждения уровня с мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного уровня, для атома с пренебрежимо малым спин-орбитальным взаимодействием была бы равна нулю. Физически это вытекает из условия сохранения полного спина при столкновении, а математически — различными свойствами симметрии функций для состояний с разной мультиплетностью, вследствие чего интеграл в уравнении (3.47) в этом случае всегда равен нулю. Таким образом, для синглетного состояния гелия функция ψ симметрична относительно координат двух электронов, тогда как для триплетного состояния она антисимметрична.

Следует напомнить, однако, что должен сохраняться полный суммарный спин атома и падающего электрона, а не спин одного только атома. Формула (3.47) требует сохранения спина атомных уровней только потому, что в ней игнорируется возможность электронного обмена при столкновении.

Предположим, что полный спин электронов в начальном состоянии равен $s\hbar$, следовательно, мультиплетность будет $2s+1$. Спин падающего электрона $-{}^1/_2\,\hbar$, так что полный спин атома и падающего электрона будет иметь одно из двух значений $(s \pm {}^1/_2)\hbar$. Если возбуждается состояние атома с полным спином $s'\hbar$, то полный спин будет равен $(s' \pm {}^1/_2)\hbar$. Чтобы такое возбуждение оказалось возможным без изменения полного спина, $s' \pm {}^1/_2$ должно находиться в пределах $s \pm {}^1/_2$, т. е. $s' = s-1$, s или $s+1$. Таким образом, мультиплетность состояния может изменяться на ± 2, что может происходить только тогда, когда направление спина вылетающего электрона противоположно направлению спина падающего электрона; при этом, поскольку мы предполагаем, что взаимодействие спина с орбитальным моментом пренебрежимо мало, должен происходить обмен электронами, откуда следует, что спин падающего электрона при столкновении не может измениться на обратный. Обмен может происходить также между электронами с одинаковым спином, но в этом случае он не связан с изменением мультиплетности. Если же спин-орбитальным взаимодействием пренебречь нельзя, приведенные выводы необходимо изменить. Так будет в случае тяжелых атомов, таких, как например ртуть. При этих условиях мультиплетная классифика-

[1]) Ионизация медленными электронами с энергией, близкой к пороговой, рассматривается в работах [95] и [101].— *Прим. ред.*

ция в терминах полного спина (L — S-связи) уже не является достаточным приближением для двухэлектронной системы, например такой, как внешняя оболочка атома ртути, а это означает, что некоторые триплетные состояния содержат примесь синглетных состояний, и наоборот. В этом случае формула (3.47) при переходах из синглетного в триплетное состояние уже не приведет к нулевому значению сечения (см. п. 5), поскольку либо одна, либо обе функции ψ_0 и ψ_n не будут полностью симметричными или антисимметричными относительно пространственных координат обоих электронов.

Оказывается возможным учесть эффект электронного обмена со степенью точности, сравнимой с точностью приближения Борна. Для этого $f_n(\theta)$ в формуле (3.46) следует рассматривать как амплитуду, непосредственно внесенную рассеянием. Она представляет собой среднюю энергию перекрестного взаимодействия между электроном и атомом, усредненную по начальтому и конечному значениям волновых функций такой системы. Этими волновыми функциями соответственно являются $\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\,e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}$ и $\psi_n(\boldsymbol{r}_2)\,e^{ik\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}_1}$. Следует ожидать, что амплитуда $g_n(\theta)$, соответствующая обмену, может быть представлена аналогичным выражением, в котором начальная волновая функция та же, что и выше, а в волновой функции конечного состояния электроны 1 и 2 поменялись местами так, что она превратилась в $\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\,e^{ik_n\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}_2}$.

Это обстоятельство действительно имеет место. Для столкновений электронов с атомами водорода амплитуда, соответствующая обмену, имеет вид [4]

$$g_n(\theta)=\frac{2\pi m\varepsilon^2}{h^2}\int\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_{12}}\right)\psi_0(r_2)\,\psi_n^*(r_1)\,e^{i\,(k\boldsymbol{n}_0\cdot\,\boldsymbol{r}_1\,-\,k_n\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}_2)}\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad (3.61)$$

Необходимо отметить, что в этом случае вклад от взаимодействия с ядром ε^2/r_1 не равен нулю; это следует считать недостатком такого приближения [4][1]). Тем не менее пренебрежение этим членом не является справедливым, поскольку видоизменение формулы, в результате которого этот член исчез бы, изменило бы также и вклад от межэлектронного взаимодействия. До тех пор пока не найдена более удовлетворительная формула, лучше всего сохранить этот член, соответствующий взаимодействию с ядром. При этом возникает следующий вопрос, должен ли этот член записываться как ε^2/r_1 или как ε^2/r_2. Этой трудности не возникает, если волновые функции ψ_0 и ψ_n являются точными решениями волнового уравнения для атома, поскольку тогда оба члена приводят к одному и тому же результату [29]. Если же существуют только приближенные решения для ψ_0 и ψ_n, то результаты будут различными. В этом случае нет рецепта — что лучше выбрать, первоначальное взаимодействие ε^2/r_1 или последующее ε^2/r_2 или же нечто среднее между ними.

Полная амплитуда рассеяния получается путем линейной комбинации f и g, определяемой числом электронов и мультиплетностью входящих сюда состояний. Так, для атома водорода, в котором не может быть изменения мультиплетности, $|f_n|^2$ в выражении для I_{0n} заменится на

$$\frac{1}{4}|f_n+g_n|^2+\frac{3}{4}|f_n-g_n|^2. \qquad (3.62)$$

С другой стороны, для гелия, основное состояние которого синглетно, в результате возбуждения может получиться либо синглетное, либо триплетное состояние. В первом случае изменения мультиплетности не происходит и $|f_n|^2$ заменяется на $|f_n-g_n|^2$, во втором случае, который возможен только благодаря обмену электронов, $|f_n|^2$ заменяется на $3|g_n|^2$. При этом

[1]) См. также работу [94], где приводится несколько иной метод расчета. — *Прим. ред.*

g_n определяется из

$$g_n(\theta) = \frac{2\pi m\varepsilon^2}{h^2}\iiint\left(\frac{2}{r_1} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}}\right)\psi_0(r_2, r_3)\,\psi_n^*(r_1, r_3)\,e^{i(kn_0\cdot r_1 - k_n n\cdot r_2)}\,d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \tag{3.63}$$

Здесь, как и ранее, если ψ_0 и ψ_n являются точными решениями волнового уравнения для гелия, то не существенно, берется ли взаимодействие в виде (3.63) или в виде соотношения, в котором электроны 1 и 2 поменялись местами. Это справедливо также и в том случае, когда для ψ_0 и ψ_n используется самосогласованное хартриевское приближение, причем разность энергий между состояниями берется из того же самого приближения. Для других приближений, таких, как приближения, полученные вариационным методом или методом Хартри — Фока, замена 1 на 2 невозможна. Последнее обстоятельство вызывает серьезную трудность в применении этих формул к многоэлектронным атомам и уже для гелия приводит к некоторой неопределенности. Этот вопрос, а также другие аспекты приближенной теории электронного обмена будут обсуждаться дальше, в п. 5[1]).

Для удобства в дальнейшем приближение, в которое входит $g_n(\theta)$, определяемое из уравнения (3.63), будем называть приближением Борна — Оппенгеймера в отличие от приближения Борна, в котором величиной $g_n(\theta)$ пренебрегают.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ВЕЛИЧИНЫ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ

Ввиду трудностей, связанных с разработкой точного метода расчета эффективных сечений неупругих столкновений, было бы важно иметь некую общую формулу, позволяющую установить верхний предел величины эффективного сечения. Хотя этого сделать нельзя, если нет основания считать, что момент количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ относительно центра силы находится в сравнительно узком интервале, все же оказывается возможным сделать некоторую оценку предельного значения парциального эффективного сечения от действия, обусловленного электронами с определенным моментом количества движения. Аналогия с классической теорией указывает, что такой предел должен существовать.

Вклад в эффективное сечение dQ от частиц с моментом количества движения относительно центра сил со значениями, лежащими между J и $J+dJ$, так же как и в (3.5), будет

$$dQ = \frac{2\pi J\,dJ}{m^2v^2},$$

где m — масса, а v — скорость электрона. Принимая во внимание, что момент количества движения квантуется так, что $J\,dJ = (2l+1)\hbar$, можно ожидать, что в квантовой теории dQ заменится на

$$q_l = \frac{\pi(2l+1)\,p(l)}{k^2},$$

где $k = mv/\hbar$, а $p(l)$ — фактор вероятности процесса, который соответственно не может быть больше единицы. Это соотношение дает основание полагать, что максимальное эффективное сечение для электронов с моментом количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ должно быть равно $\pi(2l+1)/k^2$, однако при этом следует учесть также эффект дифракции на краях.

---

[1]) В работе [100], в частности, указывается на возможность более точного учета влияния электронного обмена на рассеяние при применении приближения Борна к проблеме трех тел. — *Прим. ред.*

Детальный разбор этой проблемы (см. [4], гл. VIII) показывает, что эти пределы будут следующими:

а) максимально возможное парциальное эффективное сечение неупругих столкновений равно $\pi(2l+1)/k^2$;

б) когда этот максимум достигнут, парциальное эффективное сечение упругих столкновений также должно быть равно $\pi(2l+1)/k^2$;

в) максимально возможное парциальное эффективное сечение для всех столкновений равно $4\pi(2l+1)/k^2$; в этом случае неупругие столкновения отсутствуют.

Эти пределы неприменимы в тех случаях, когда существенными являются несколько парциальных сечений. Именно такой случай имеет место при непосредственном возбуждении атома электронными ударами. С другой стороны, как будет видно из дальнейшего, обменный вклад, если он вообще велик, определяется падающим электроном, обладающим одним или чаще двумя определенными значениями моментов количества движения. В таких случаях, как это будет видно в п. 5, предел $\pi(2l+1)/k^2$ представляет эффективную возможность проверки.

5. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ; СПРАВЕДЛИВОСТЬ ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА [30]

Для понимания ряда различных физических явлений, а также для теории электрического разряда в газах и ее применения к таким практическим задачам, как конструирование специальных источников света и ионных источников, необходимо знание величины эффективных сечений различных процессов неупругих столкновений электронов с атомами. Исчерпывающее понимание спектра полярных сияний, вероятно, должно дать нам много важных сведений, касающихся верхних слоев атмосферы. Прежде чем это понимание станет возможным, необходимы надежные данные относительно эффективных сечений возбуждения кислорода и азота [31]. В солнечной короне главную долю излучения составляет свечение сильно ионизованных атомов, таких, как Fe^{14+}, возбуждаемых электронами [32]. Без надежной информации относительно эффективных сечений для столкновения такого рода немыслима полная теория короны. Процессы возбуждения электронным ударом играют важную роль и в других астрофизических явлениях, происходящих, например, в газовых туманностях [33].

В редких случаях может быть выполнено непосредственное измерение эффективных сечений, необходимых для разъяснения явлений, аналогичных перечисленным. Уже из гл. 2, § 4 и 5, должны быть ясны трудности, которые возникают в каждом отдельном случае при измерении абсолютных значений эффективных сечений возбуждения. Эти трудности резко возрастают, когда, например, требуется измерить сечения возбуждения таких систем, как атомарного водорода или какого-либо ионизованного атома. Поэтому очень важно иметь в распоряжении теоретические методы оценки эффективных сечений для различных процессов неупругих столкновений между электронами и нейтральными или ионизованными атомами. Поскольку такие методы всегда носят приближенный характер, необходимо располагать средствами для проверки результатов теоретических предсказаний. Проведем сравнение результатов вычислений, основанных на приближениях Борна и Борна — Оппенгеймера, с различными экспериментальными результатами, полученными методами, описанными в гл. 2.

Такое сравнение должно дать полезные сведения относительно применимости этих приближений, причем все же остаются некоторые неопределенности, которые должны быть выяснены в процессе дальнейших исследований.

Некоторые общие свойства эффективных сечений неупругих столкновений. Прежде чем приступить к подробному рассмотрению, приведем основные свойства неупругих столкновений, большинство которых достаточно надежно обоснованы как экспериментально, так и теоретически; примеры обоснования будут приведены ниже. Эти свойства следующие:

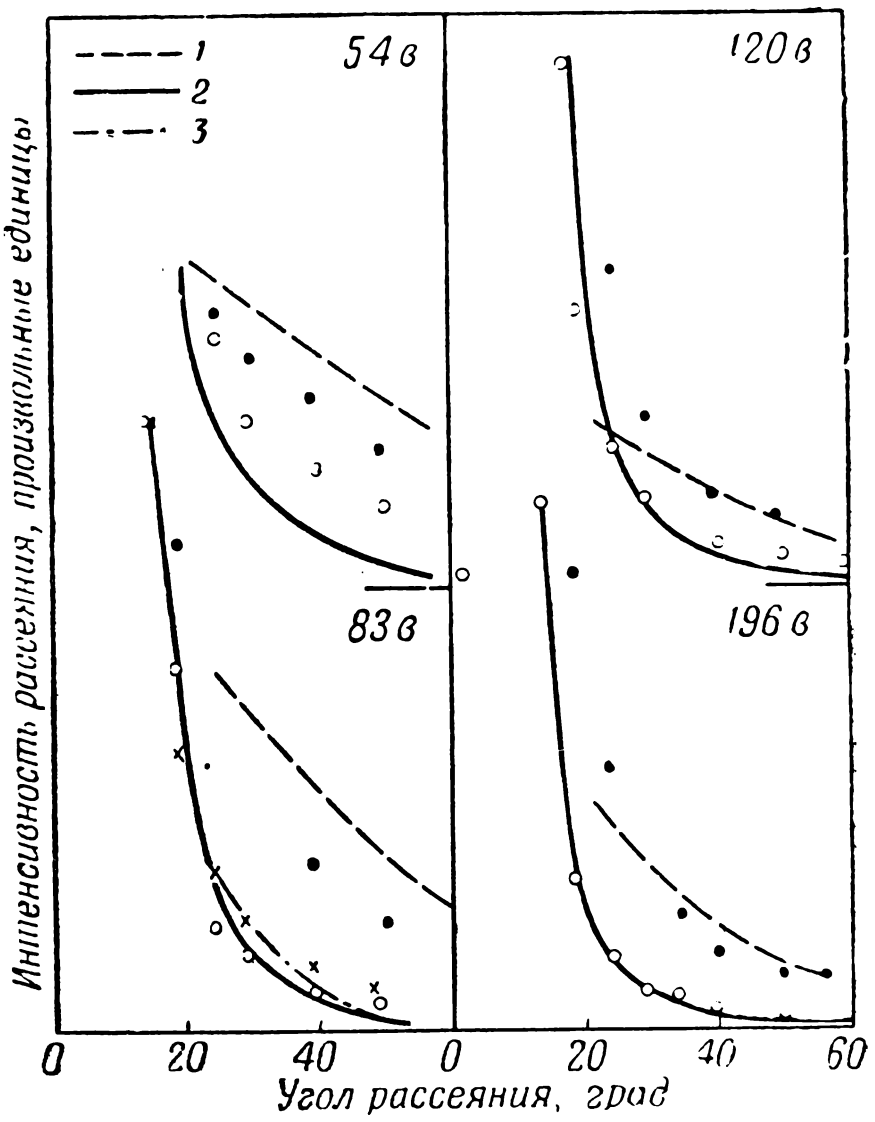
а) При энергиях, много больших, чем порог возбуждения, все эффективные сечения неупругого рассеяния падают с ростом энергии электрона E. Для оптически разрешенных переходов спад идет как $E^{-1}\ln E$ (см. п. 2), а для переходов, оптически запрещенных, но проходящих без изменения мультиплетности,— как E^{-1}. Спад идет гораздо быстрее для переходов, содержащих изменение мультиплетности (см. фиг. 80—85).

б) Эффективные сечения для переходов с изменением мультиплетности велики только при энергии электронов, лежащей в узком интервале вблизи порога возбуждения. Другими словами, обменная амплитуда g_n существенна только в этом диапазоне энергий (см. фиг. 82—84).

в) При энергиях электронов, для которых вероятность электронного обмена пренебрежимо мала, эффективные сечения оптически разрешенных переходов значительно больше, чем при других энергиях (табл. 10).

г) Относительно соотношений для эффективных сечений в области энергий, при которых важен электронный обмен, нет достаточно полных сведений, однако имеются некоторые указания, что в этом случае преобладают возбуждения, при которых не происходит изменения азимутального квантового числа атомных электронов (табл. 10).

д) В диапазоне энергий, для которых несуществен электронный обмен, угловое распределение рассеянных электронов с увеличением угла резко падает (фиг. 79).



Фиг. 79. Сравнение наблюденных и вычисленных угловых распределений для электронов, рассеянных при возбуждении уровней 2^1P и 3^1P, а также при упругом рассеянии.

1— упругое рассеяние, теоретические кривые (*черные точки* — наблюденные данные); *2*—2^1P — неупругое рассеяние, теоретическая кривая (*кружки*—наблюденные данные); *3*—3^1P — теоретическая кривая (*крестики* —наблюденные данные).

е) В тех случаях, когда преобладает электронный обмен, угловое распределение гораздо более изотропно.

Дифференциальные и полные эффективные сечения очень сильно зависят от того, является ли рассматриваемый переход оптически разрешенным, оптически запрещенным, но идущим без изменения мультиплетности, или оптически запрещенным и идущим с изменением мультиплетности. Поэтому удобно сравнение экспериментальных данных с теоретическими результатами, полученными из двух приближений, проводить в три этапа, в зависимости от того, к какой категории относится рассматриваемый переход — к первой, второй или третьей.

Применяя то или иное приближение для различных атомов, мы вынуждены для волновых функций атомных электронов пользоваться приближенными выражениями. Это приведет к ошибкам совсем другого характера, чем ошибки вследствие несовершенства самих приближений. Чтобы избежать

Таблица 10

Сравнение наблюденных и вычисленных значений * относительных эффективных сечений возбуждения атомов гелия электронами

Возбужденный уровень	Энергия электрона, *эв*											
	60			100			200			400		
	наблюденное *		вычисленное	наблюденное		вычисленное	наблюденное		вычисленное	наблюденное		вычисленное
	Тиме *	Лиз *		Тиме	Лиз		Тиме	Лиз		Тиме	Лиз	
2^1P	—	—	—	—	—	5,01	—	—	3,29	—	—	2,24
3^1P	1,06**	1,01**	1,90	1,22**	1,21**	1,48	1,00**	1,00**	1,00	0,64**	0,68**	0,62
4^1P	0,228	0,212	0,74	0,269	0,225	0,57	0,213	0,191	0,41	0,114	0,136	0,29
5^1P	—	0,035	0,39	—	0,045	0,30	—	0,033	0,22	—	0,025	0,16
2^1S	—	—	0,67	—	—	0,41	—	—	0,23	—	—	0,12
3^1S	—	—	0,15	—	—	0,09	—	—	0,06	—	—	0,03
4^1S	0,0069**	—	—	0,0048**	—	—	0,0031**	—	—	0,0020**	—	—
5^1S	0,0045	0,0014	—	0,0033	0,00105	—	0,0020	$0,0_378$	—	0,0012	$0,0_346$	—
6^1S	0,0023	$0,0_384$	—	0,00145	$0,0_367$	—	$0,0_374$	$0,0_335$	—	$0,0_351$	—	—
3^1D	—	—	—	—	—	0,024	—	—	0,013	—	—	0,027
4^1D	0,0087**	0,0038**	0,020	0,0062**	0,0034**	0,013	0,0036**	0,0024**	0,0072	0,0035**	0,0016**	0,0037
5^1D	0,0052	0,0023	0,011	0,0040	0,0024	0,0073	0,0021	0,0017	0,0040	0,00122	0,0011	0,0021
6^1D	0,0028	—	—	0,0020	—	—	0,00115	—	—	$0,0_370$	—	—
4^1F	—	—	—	—	—	$0,0_319$	—	—	$0,0_495$	—	—	$0,0_448$
2^3P	—	—	—	—	—	0,035	—	—	0,0033	—	—	$0,0_333$
3^3P	0,170**	0,0046**	0,03	0,057**	0,0011**	0,0057	0,0156**	0,0010	$0,0_38$	0,0069**	$0,0_33$	$0,0_31$
4^3P	—	—	—	—	—	0,0020	—	—	$0,0_325$	—	—	$0,0_429$
2^3S	—	—	0,03	—	—	0,013	—	—	0,003	—	—	0,001
4^3S	0,0011**	0,0013	—	0,0005**	$0,0_349$	—	$0,0_47$**	—	—	$0,0_41$**	—	—
5^3S	0,0028	$0,0_355$	—	0,0010	$0,0_317$	—	$0,0_324$	—	—	$0,0_314$	—	—
6^3S	$0,0_398$	—	—	$0,0_334$	—	—	$0,0_43$	—	—	—	—	—
3^3D	0,0047**	—	$0,0_37$	0,0029**	—	$0,0_315$	0,0016**	—	$0,0_421$	0,0012**	—	$0,0_528$
4^3D	0,0032	0,0028	—	0,0018	0,0026	—	$0,0_39$	0,0020	—	$0,0_35$	0,0013	—

* Цифры, приведенные как „наблюденные значения", получены из проведенных Лизом и Тиме измерений абсолютной интенсивности линии, для которой верхним энергетическим состоянием является соответствующий уровень. Затем эти интенсивности умножались на расчетный множитель, чтобы учесть влияние всех других переходов с этого уровня (см. гл. 2, § 4, п. 3).

** В величины, отмеченные двумя звездочками, введена поправка, учитывающая число состояний от уровня с наибольшей энергией (каскадная поправка). Величины без пометок такой поправки не имеют. В большинстве случаев каскадная поправка мала (см. табл. 4, стр. 54).

расхождений, возникающих в результате неточности знания волновых функций, мы будем уделять наибольшее внимание сравнению экспериментальных и теоретических данных для гелия, для которого волновая функция известна с хорошим приближением. Кроме того, будут рассмотрены некоторые дополнительные случаи, относящиеся к более сложным атомам, однако этим результатам придается меньшее значение.

Рассмотрим также имеющиеся довольно скудные данные относительно атомарного водорода, но в этом случае практические трудности настолько велики, что это обесценивает простоту теории.

Оптически разрешенные переходы. Оптически разрешенные переходы, о которых мы располагаем сведениями, могут быть классифицированы следующим образом:

а) Возбуждение *p*-состояний из *s*-состояний. Этот процесс происходит при возбуждении терма ^1P из основного состояния ^1S для гелия и для других атомов с внешней оболочкой, содержащей два электрона. Из таких атомов экспериментально наиболее полно исследованы атомы ртути.

б) Ионизация атомов с внешними *s*-электронами. Этот случай аналогичен первому случаю.

в) Возбуждение *s*- и *d*-состояний из *p*-состояний.

Этот процесс характерен для возбуждения всех инертных газов, кроме гелия.

г) Ионизация атомов с внешними *p*-электронами. То же, что случай *в*.

д) Ионизация внутренних оболочек атома. Сюда могут быть включены переходы, подобные случаю *в* (ионизация *K*- и L_{I}-оболочек) или *д* (ионизация оболочек L_{II} и L_{III}).

Возбуждение p-состояний из s-состояний. Наиболее определенные данные относительно неупругих столкновений такого типа получены при изучении оптического возбуждения гелия.

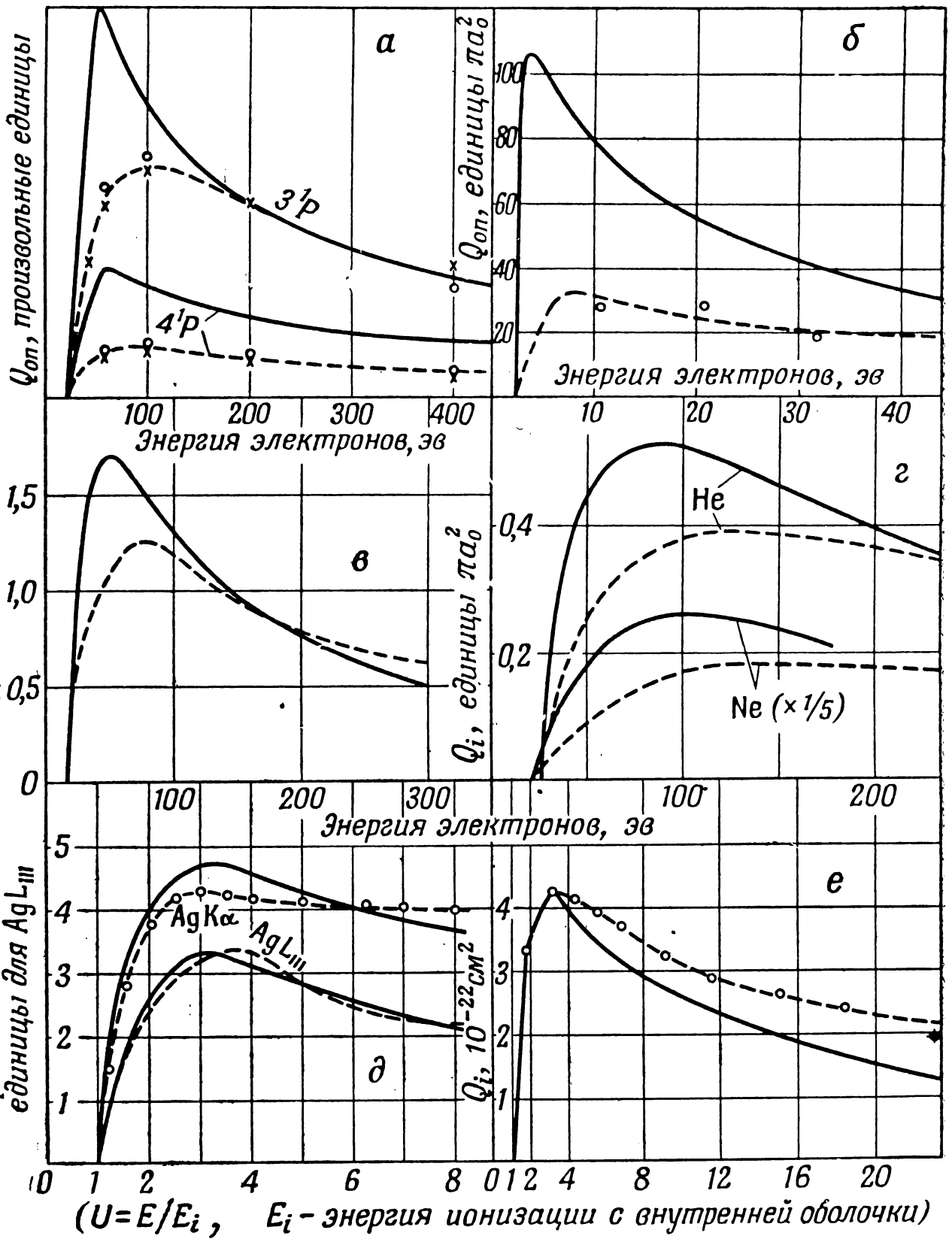
В гл. 2, § 4 изложены принципы и техника таких измерений, а в табл. 3 и 4 приведены эффективные сечения, полученные из наблюдений Тиме и Лиза. Как это будет видно, соответствие между двумя сериями данных об абсолютных величинах эффективных сечений не настолько хорошее, чтобы по ним можно было сколь-нибудь эффективно проверить теоретические расчеты. В табл. 10 приведены эффективные сечения в относительных единицах, причем за единицу принята абсолютная величина эффективного сечения возбуждения уровня 3^1P электронами с энергией 200 *эв*. Можно видеть, что эти две серии наблюдений согласуются между собой гораздо лучше при рассмотрении относительных величин эффективных сечений как для разных энергий при одинаковых возбуждениях, так и при возбуждениях на различные уровни.

Сначала проведем сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами, выполненными на основании приближения Борна, в котором электронный обмен не учтен. Эти расчеты были сделаны Месси и Мором [34], а позднее Бэйтсом, Фундаминским, Личем и Месси [30]. Для сравнения с экспериментальными данными в табл. 10 приведены теоретические значения в единицах эффективного сечения возбуждения уровня 3^1P электронами с энергией 200 *эв*. Видно, что для возбуждения уровня 3^1P, за исключением случая возбуждения электронами наименьшей энергии (60 *эв*), в котором расчетная величина более чем на 80% выше экспериментальной, наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Для обоих уровней 4^1P и 5^1P имеется только одна серия наблюдений, согласие с теорией здесь плохое, но изменение сечений с энергией носит примерно одинаковый характер. Возможно также, что эти экспериментальные данные (отнесенные к данным для уровня 3^1P) ненадежны, поскольку теория правильно

предсказывает отношение эффективных сечений для возбуждения уровней 2^1P и 3^1P электронами с энергией 83 *эв*, которое наблюдали Мор и Николл (см. гл. 2, § 7, п. 3).

Из фиг. 80, *а* ясно видно, что при уменьшении энергии электронов теоретические значения начинают отклоняться от экспериментальных.

Дальнейшие соображения о справедливости теории можно получить из сравнения расчетного углового распределения для электронов, рассеянных



(U = E/E$_i$, E$_i$ – энергия ионизации с внутренней оболочки)

Фиг. 80. Сравнение наблюденных (*пунктир*) и вычисленных (*сплошная*) эффективных сечений возбуждения.

а — оптически разрешенные переходы в He: ○ — данные Тиме, × — данные Лиза; *б* — оптически разрешенные переходы в Na: ○ — данные Кристофа (абсолютные величины), *пунктир* — данные Хафта (относительные величины); *в* — ионизация H_2; *г* — ионизация He и Ne; *д* — ионизация внутренних оболочек Ag; для Ag K_α абсолютные значения эффективных сечений определили Вебстер и его сотрудники, а для Ag L_{III} относительные значения эффективных сечений определил Мак-Кью; *е* — ионизация внутренней оболочки для Ni *K*; крестиком отмечено эффективное сечение, вычисленное с учетом релятивистской поправки.

атомами гелия после возбуждения уровней 2^1P и 3^1P с распределениями, которые наблюдали Мор и Николл (см. гл. 2, § 7, п. 3). Такое сравнение приведено на фиг. 79. Можно видеть, что до тех пор, пока энергия электронов превышает 80 *эв*, наблюдается хорошее совпадение. Ниже 80 *эв* постепенно становится более заметной тенденция к превышению наблюдаемой интенсивности над расчетной при больших углах рассеяния. Поскольку теория

предсказывает при малых энергиях электронов слишком большие величины эффективных сечений, расхождение при больших углах должно с избытком компенсироваться расхождением в другую сторону (теоретические величины слишком велики) при малых углах. В настоящее время для таких выводов нет никаких данных, подтверждающих или усиливающих их, хотя эти данные сыграли бы существенную роль в выяснении того обстоятельства, какие же дефекты теории наиболее существенны.

Некоторые сведения, касающиеся относительных величин дифференциальных эффективных сечений, были получены из опытов по измерению относительной интенсивности неупругих столкновений, ведущих к малым отклонениям (см. гл. 2, § 8). В этих наблюдениях были не вполне определенными геометрические соотношения, поэтому на их основании проверить теорию количественно нельзя. Однако измерения относительных эффективных сечений неупругого рассеяния на малые углы при возбуждении уровней 2^1P, 3^1P и 4^1P электронами с энергией 100 *эв*, которые выполнили Уиддингтон и Вудруф [35], хорошо согласуются с сечениями, вычисленными для нулевого угла рассеяния (экспериментальные отношения: 10:2,4:0,9, теоретические: 10:2,35:0,87). Точно так же для возбуждения уровня 2^1P [36—38] наблюдаемая зависимость эффективного сечения для отклонений на малые углы в функции энергии электрона, во всяком случае, не противоречит теории, хотя при этом результаты чрезвычайно чувствительны к выбору угла (см. табл. 13 и фиг. 57).

При возбуждении состояния $3P$ из основного состояния натрия проявляются общие свойства, вызывающие расхождение между теорией и экспериментом (см. фиг. 80,*а*). Минимальная энергия для этого процесса составляет 2,1 *эв*. Для электронов с энергией 11 *эв* эффективное сечение, рассчитанное Фундаминским [30], примерно в 3 раза больше сечения, полученного Христофом экспериментально [39], однако при больших энергиях теоретическое и экспериментальное эффективные сечения находятся в хорошем согласии (см. фиг. 80,*б*).

С другой стороны, функция возбуждения для трех квантовых уровней атомарного водорода, измеренная Орнштейном и Линдеманом (см. гл. 2, § 4, п. 3 и фиг. 27) во всем диапазоне энергий электронов (от 16 до 70 *эв*), хорошо согласуется с функцией, вычисленной с помощью приближения Борна. Ввиду этого довольно неожиданного результата было бы очень желательным провести дальнейшие исследования для атомарного водорода [1]).

Другими атомами, для которых проводились измерения полных эффективных сечений оптически разрешенных возбуждений уровней из S-состояния, были атомы ртути, кадмия и цинка. Во всех случаях дело осложняется наличием $j-j$-связи, а не $L-S$-связи, так что оказывается существенным переход из состояния ^1S в состояние $^3P_1$. По этой причине отложим рассмотрение сравнения теории с экспериментом и проведем его позднее (стр. 133). При энергиях электронов, значительно больших, чем порог возбуждения, ход процессов в точности такой же, как для перехода $^1S-{}^1P$, поэтому здесь представляет интерес отметить опыты, которые провели Мор и Николл по угловому распределению электронов, рассеянных парами ртути при переходе $6^1S-6^3P_1$. При малых углах, как это предсказывалось приближением Борна, угловое распределение оказалось очень крутым, однако при больших углах рассеяния оно имеет максимумы и минимумы, до неко-

[1]) Вычисления для неупругого рассеяния электронов атомами водорода и гелия выполнены в работе [99] с применением второго приближения Борна для случая медленных электронов, где показано, что в этом случае при рассеянии на большие углы второе приближение вносит больший вклад в дифференциальное сечение, чем первое. Приближение имеет смысл для оптически разрешенных переходов из возбужденного уровня в основной.— *Прим. ред.*

торой степени подобные тем, которые наблюдались при упругом рассеянии (см. фиг. 54). Невозможность с помощью приближения Борна предсказать угловое распределение при больших углах уже ранее указывалось применительно к гелию (см. стр. 130), хотя там она выражена менее отчетливо. Этот дефект теории совсем иного рода, чем тот, который приводит к переоценке значения эффективных сечений для электронов малых энергий (см. п. 6).

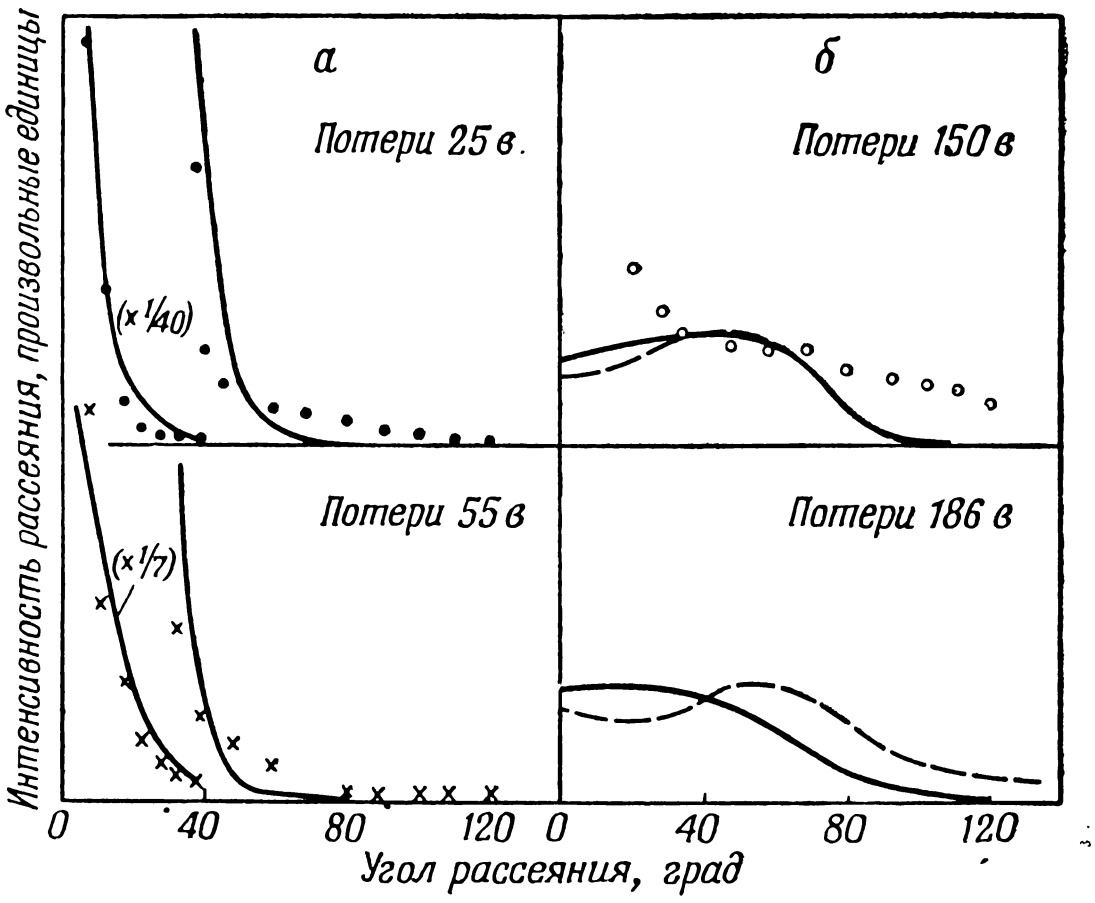
При энергиях падающих электронов, близких к порогу возбуждения, пренебречь электронным обменом уже нельзя. Хотя для оптически разрешенных переходов обменный интеграл g, свойства которого излагаются на стр. 135, настолько мал, что появление второго максимума на кривой эффективного сечения вблизи потенциала возбуждения маловероятно. Учет обмена увеличивает теоретическое эффективное сечение и, следовательно, приводит к еще более заметному расхождению с экспериментом при низких энергиях.

Ионизация атомов из внешних s-состояний. Особый интерес представляют данные по измерениям ионизационных эффективных сечений, поскольку они дают вполне надежные значения абсолютных величин, которые не могут быть с достаточной точностью получены для эффективных сечений возбуждения. Ранее мы получили очень важные результаты из данных по гелию. Теперь мы снова начнем со сравнения экспериментальных результатов с величинами, полученными с помощью приближения Борна, в пренебрежении обменом.

На фиг. 80,*г* приведено сравнение эффективного сечения ионизации для гелия, вычисленное Месси и Мором [34], с экспериментальными значениями (см. гл. 2, § 2). Легко видеть, что для данного случая положение точно такое же, как и для возбуждения $s-p$. При энергиях электронов больше 300 *эв* абсолютные величины находятся в хорошем согласии друг с другом, однако при меньших энергиях теоретически предсказанные значения по сравнению с экспериментальными становятся слишком большими. К такому же выводу приводит сравнение экспериментального и теоретического сечений ионизации для молекулярного водорода (см. фиг. 80,*в*). В этом случае молекула рассматривалась как бы состоящей из двух независимых атомов (ее ионизационный потенциал принимался, однако, отличным от атомного), поэтому этим результатам, может быть, не следует придавать слишком большого значения. Тем не менее этот случай также подтверждает основные выводы.

Анализ угловых распределений электронов, рассеянных после того, как они, произведя ионизацию, потеряли различные доли своей энергии, несколько более сложен, чем в случае возбуждения дискретных состояний. В результате акта ионизации образуются два свободных электрона. Хотя экспериментально невозможно отличить рассеянный электрон от выбитого из атома, однако для теоретического рассмотрения более быстрый из двух электронов может рассматриваться как рассеянный. Такая классификация тем точнее, чем бóльшая доля энергии приходится на этот электрон. Мор и Николл [40] (см. гл. 2, § 7, п. 2) наблюдали при столкновениях, сопровождающихся ионизацией, большое количество различных угловых распределений для электронов в широком диапазоне энергий. На фиг. 81 приведено сравнение данных, полученных из экспериментов для гелия, с расчетами Месси и Мора [34], причем была принята указанная выше классификация электронов на рассеянный и вылетевший из атома. Угловое распределение рассеянных электронов очень похоже на распределение, имеющее место при возбуждении уровня 2^1P, причем степень согласия с теорией носит точно такой же характер. Для достаточно медленных падающих электронов приближение Борна приводит к слишком малому рассеянию на большие углы. Энергия, ниже которой это расхождение становится заметным, тем выше, чем больше рассматриваемые потери энергии. Для электронов, выбитых из атома, распределение гораздо более близко к изотропному, что находится в полном согласии с теорией.

Никаких расчетов ионизации электронов с внешних *s*-состояний для других атомов не производилось, однако следует отметить, что для ртути при столкновениях, сопровождающихся ионизацией, угловое распределение рассеянных электронов с определенной энергией носит такой же характер, как и при возбуждении уровня 6^3P_1 (см. фиг. 54). При этом распределение выбитых электронов похоже, как и следовало ожидать из теории, на аналогичное распределение для гелия.



Фиг. 81. Сравнение наблюденного и вычисленного угловых распределений электронов с первоначальной энергией 200 *эв*, рассеянных при ионизующих столкновениях в He.

а — электроны, обладающие большей частью первоначальной энергии (рассеянные электроны); *б*—электроны, обладающие меньшей частью первоначальной энергии (испущенные электроны). *Сплошные* кривые — вычисленное распределение рассеянных электронов; *пунктирные* — вычисленное распределение испущенных электронов такой же энергии.

Никаких данных в отношении электронного обмена при столкновениях, приводящих к ионизации, нет. Можно предполагать, что благодаря таким столкновениям, при которых происходит электронный обмен, действительно могут существовать некоторые или даже все так называемые „ультраионизационные" потенциалы, наблюдаемые для таких атомов, как ртуть (см. гл. 2, § 2, п. 5). Это приводит к тому, что функции возбуждения должны быть резко выражены, что характерно для таких переходов. Накладываясь на монотонную ионизационную функцию, они могли бы привести к наблюдаемым нерегулярностям [1]).

Возбуждение s- и d-состояний из p-состояний. Ионизация атомов с внешними p-электронами. Подробные расчеты, результаты которых могут быть сравнены с экспериментом, проводились только для атомов неона. Хотя для такого сложного атома нельзя быть уверенным в том, что применявшаяся волновая функция достаточно точна (хартриевские функции самосогласованного поля), сравнение с экспериментом приводит к выводам, во всех отношениях подобным тем, которые приводились на стр. 129 и 131. В качестве примера на фиг. 80,*г* приведено сравнение экспериментального и расчетного полных эффективных сечений.

[1]) Другое возможное объяснение „ультраионизационных" потенциалов состоит в том, что они возникают при двойном возбуждении атомов ртути, причем полная энергия возбуждения больше энергии ионизации. В дальнейшем атом ионизуется в результате перехода без излучения (автоионизация).

Ионизация внутренних оболочек. В гл. 2, § 3 рассматривались методы измерения эффективного сечения ионизации внутренних оболочек. Как следует из этого рассмотрения, чтобы получить точные значения эффективных сечений ионизации K-оболочек серебра и никеля, потребовались специальные меры, причем абсолютные величины этих сечений известны с ошибкой меньше 5%.

Расчеты для этих, а также для целого ряда других случаев были выполнены Бархопом [41], который использовал приближение Борна и экранированные водородные волновые функции. Поскольку основное значение в матричных элементах, определяющих эффективные сечения, имеет область K-оболочки, использование в этом случае таких волновых функций вполне оправдано. Сравнение расчетов с экспериментальными данными обнаруживает довольно неожиданный результат: хорошее согласие результатов сохраняется вплоть до самых малых значений энергий электронов.

Из фиг. 80, *д* видно, что теоретические и экспериментальные абсолютные величины согласуются очень хорошо друг с другом во всем диапазоне энергий от E_0 до $5E_0$, где E_0 — энергия ионизации. Этот результат находится в резком противоречии с тем, который наблюдался при ионизации внешних электронов и в значительной мере подтверждается результатом сравнения экспериментального и расчетного относительных сечений ионизации L_{II}- и L_{III}-оболочек золота [1]) и L_{III}-оболочки серебра (см. фиг. 80, *д* и *е*). При увеличении энергии выше $5E_0$ скорость спада экспериментального эффективного сечения меньше расчетного. Однако следует ожидать, что при этих энергиях становится существенным релятивистский эффект.

Приблизительная оценка релятивистского эффекта [2]) была сделана для ионизации K-оболочки никеля электронами с энергией 200 *кэв;* при этом использовались релятивистские соотношения между энергией и моментом, в то время как волновая функция, входящая в выражение (3.47), не изменялась. Этот эффект увеличивает расчетное сечение как раз на величину, необходимую для достижения соответствия с экспериментальными значениями. На фиг. 80, *е* приведено эффективное сечение ионизации K-оболочки никеля с учетом релятивистской поправки.

До настоящего времени, однако, не проведено никаких вычислений значений эффективных сечений на основании более строгой релятивистской теории Дирака — Моллера (см. [4], гл. XV) взаимодействия двух электронов.

Аналогичным образом были проделаны приближенные расчеты с учетом релятивистского эффекта для ионизации K-оболочки ртути электронами с энергией до 800 *кэв*. При этих энергиях релятивистский поправочный коэффициент по отношению к теоретическому эффективному сечению доходит до 2,7 и результирующее расчетное сечение практически постоянно, а в диапазоне между 300 и 800 *кэв* даже слегка возрастает. Никаких экспериментальных данных, относящихся к этой области энергий, нет.

Краткий обзор сведений по оптически разрешенным переходам. Результаты, рассмотренные выше, можно коротко подытожить следующим образом:

а) Приближение Борна справедливо во всех тех случаях, когда энергия электрона больше $7E_0$, где E_0 — энергия возбуждения или ионизации.

б) В этом же диапазоне энергий приближение Борна приводит также к правильному угловому распределению рассеянных электронов и электронов, выбитых из атома (для ионизующих столкновений).

в) Для более низких энергий приближение Борна приводит к завышенным значениям эффективных сечений для всех случаев возбуждения или иони-

---

[1]) В действительности расчеты были выполнены для L_{II}- и L_{III}-оболочек ртути, однако для золота нельзя ожидать сколько-нибудь заметного отличия в форме кривых.

[2]) Авторы выражают благодарность д-ру Фундаминскому, проделавшему эти вычисления.

зации внешних электронных оболочек. Максимальная ошибка здесь порядка двух. Учет электронного обмена (приближение Борна — Оппенгеймера) обычно приводит к еще большему расхождению.

г) Для этих энергий отклонение истинного углового распределения от распределения, получающегося при пользовании приближением Борна при больших углах рассеяния, становится все более заметным. Для тяжелых атомов на распределении появляются максимумы и минимумы, напоминающие картину, наблюдающуюся в аналогичных случаях при упругом рассеянии. Эти отклонения имеют другой характер, чем те, которые отмечены в п. „в“, и приводят к расхождению при малых углах.

д) В случае ионизации внутренних оболочек приближение Борна дает хорошие результаты для всех энергий при условии, что в расчет введены поправки на релятивистские эффекты.

При рассмотрении значимости этих результатов необходимо отметить, что во всех разобранных случаях влияние электронного обмена оказывалось несущественным. Его учет приводил (если он вообще оказывал влияние) к несколько большим расхождениям.

Переходы с изменением мультиплетности. Как указывалось выше, в этих случаях возбуждение может происходить только в результате электронного обмена, если можно пренебречь связью между спином и орбитальным движением электрона, т. е. если превалируют условия $L-S$-связи [42]. Для тяжелых атомов связь близка к типу $j-j$, и может происходить непосредственное возбуждение некоторых уровней. Эта возможность будет рассматриваться ниже в связи с возбуждением атомов ртути. Сначала предположим, что возбуждение может происходить только посредством электронного обмена, и проверим, сможет ли при этом амплитуда обменных переходов, определяемая из выражения (3.63), удовлетворить условиям, которые необходимы для достаточно точного описания зависимостей для эффективного сечения.

Существует очень важное различие между амплитудами прямого f_n и обменного g_n переходов. В то время как первая из них составляется из малых вкладов от электронов с широким диапазоном квантованных моментов количества движения относительно атомных ядер, во второй основной вклад вносят столкновения, при которых падающий электрон обладает очень малым моментом количества движения. Таким образом, если при возбуждении нейтрального атома осуществляется переход, при котором азимутальное квантовое число активной орбиты изменяется от l до l', то падающие электроны с моментом количества движения, большим, чем $(l+l')\hbar$ [1]), будут вносить пренебрежимо малый вклад в эффективное сечение там, где это сечение вообще велико. Это положение имеет два важных следствия: первое — касающееся теории, второе — экспериментального метода.

Форма кривой углового распределения рассеянных электронов характеризует, сколько и какие именно из моментов количества движения вносят заметный вклад в эффективное сечение. При наличии многих моментов количества движения, каждый из которых вносит малый вклад, угловое распределение при увеличении угла рассеяния спадает очень резко. На такой характер зависимости уже указывалось ранее для оптически разрешенных переходов. С другой стороны, когда основные вклады вносятся небольшим числом моментов количества движения, угловое распределение значительно ближе к изотропному. Следовательно, опыты, где изучаются только те электроны, которые, вызвав возбуждение, испытывают малые отклонения (см. гл. 2, § 8 и гл. 4, § 5, п. 2), могут ввести в заблуждение при оценке значения отно-

---

[1]) Или более точно $\{(l+l')(l+l'+1)\}^{1/2}\hbar$.

сительных величин эффективных сечений возбуждения оптически разрешенных и интеркомбинационных переходов.

Важное теоретическое значение имеет возможность использования проверки по пределу (см. п. 4) применимости приближенного выражения для g_n. Если для f_n приближенное выражение (3.47) приводит к преувеличенному значению эффективного сечения, то маловероятно, что ошибка, распределяясь по многим моментам количества движения, будет настолько большой, что вклад от какого-нибудь конкретного момента количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ превысит максимально возможную величину $\pi(2l+1)/k^2$. Однако вполне вероятно, что в отношении g_n верхняя оценка может повести к значению, превышающему допустимый верхний предел для отдельного момента количества движения $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$. Действительно, как мы увидим далее, существует несколько случаев, в которых такое превышение имеет место.

В соответствии с приближенным выражением для g_n наиболее интенсивными обменными переходами будут те переходы, при которых не происходит изменения азимутального квантового числа активной орбиты. Таким образом, в соответствии с теорией для гелия наиболее интенсивными переходами будут переходы на уровни n^3S. В отношении таких переходов положение усложняется тем обстоятельством, что, для того чтобы исключить неопределенность, обусловленную выбором, какое из двух взаимодействий — исходное или конечное — должно быть использовано в уравнении (3.61) для получения лучшего приближения (см. п. 3), необходимо пользоваться очень точным выражением для волновых функций атома. Так, для самых интенсивных интеркомбинационных переходов в гелии $1^1S - 2^3S$ наиболее современные расчеты дают максимальное эффективное сечение, получающееся при энергии падающих электронов 23 *эв*, равное $0{,}2\,\pi a_0^2$ для случая исходного взаимодействия и $0{,}65\,\pi a_0^2$ для конечного взаимодействия [1]) [30]. В этом случае заметный вклад в сечение вносят только те электроны, которые до столкновения обладали нулевым моментом количества движения. Максимально возможное эффективное сечение неупругого рассеяния для электронов с энергией 23 *эв* равно $0{,}55\,\pi a_0^2$, поэтому ясно, что конечное взаимодействие при принятых волновых функциях приводит к слишком большому значению эффективного сечения. Это означает, что конечное взаимодействие не дает хорошего приближения. Можно сказать только одно, что для данного случая не существует удовлетворительной теоретической оценки эффективного сечения. В отношении других переходов в гелии проверка по пределу ничего не дает, так как расчетные эффективные сечения не превышают этого предела.

Вычисления, проделанные для двух других атомов, для такой проверки непригодны, так как они относились к переходам, при которых азимутальное квантовое число активной орбиты при переходе не изменялось. Так, Яманучи и др. [43] вычислили эффективные сечения возбуждения самых низких термов ^1D и ^1S атомарного водорода из состояния ^3P. Эти термы возникают из такой же конфигурации, что и основное состояние, поэтому изменения азимутального квантового числа здесь не происходит. Основные вклады в эффективное сечение вносятся падающими электронами с моментом количества движения $2^{1/2}\hbar$. Максимальное значение, к которому они приводят, во много раз превышает верхний предел для таких электронов, поэтому им не следует придавать реального значения. Несколько менее отчетливый, но все же достаточно определенный отрицательный результат получили Хэбб и Мензел [44] при расчетах эффективного сечения для возбуждения подобного типа иона O^{++}. В этом случае приближенные теоретические величины превышали предел

---

[1]) Исходные и конечные взаимодействия в том смысле, что соответствующие величины берутся как интегралы от энергии взаимодействия, взятые по волновым функциям исходного и конечного состояний системы (см. [4], гл. XI).— *Прим. ред.*

примерно вдвое. Несколько отличным случаем, в котором простое приближение приводит к неприемлемо большому значению эффективного сечения, является возбуждение состояния $^3\sum_u$ водорода из основного состояния $^1\sum_g$ (см. гл. 4, § 5, п. 2). В пределе для случая, когда атомы в молекуле далеко отстоят друг от друга, такое положение соответствует переходам без изменения азимутального квантового числа в каждом атоме; в обратном случае, когда расстояние между атомами в молекуле мало, это соответствует переходу $1^1S - 2^3P$ в гелии, который происходит с изменением этого числа на единицу. Для чисто атомных переходов представляется вероятным, что приближенная формула для g_n (как для конечного, так и для исходного взаимодействий) не приводит к превышению максимально возможного верхнего предела в тех случаях, когда происходит изменение азимутального квантового числа, однако до настоящего времени еще не выполнены все необходимые расчеты, обосновывающие это положение.

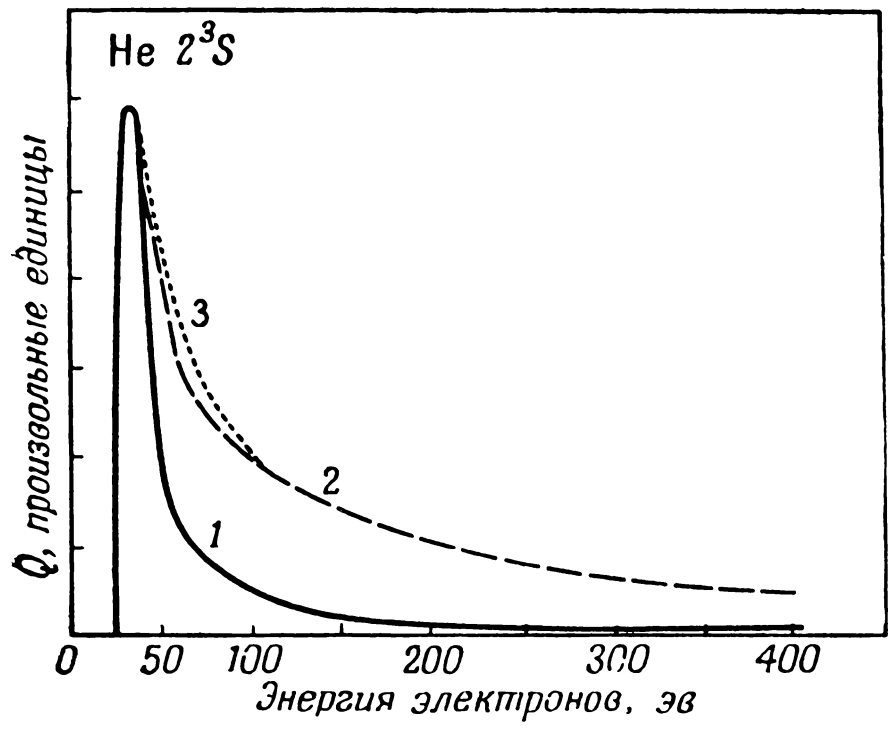
Хотя можно быть совершенно уверенным, что приближенные формулы дают неправильные результаты в тех случаях, когда они приводят к превышению предельно возможного максимума, остается открытым вопрос, будут ли эти функции вообще давать удовлетворительные результаты, если этот максимум и не превышен, и если будут, то при каких условиях? Важно решить также, можно ли считать, что в случае превышения предела действительная величина эффективного сечения приближается к этому пределу или, другими словами, существует ли какая-нибудь корреляция между несоразмерно большим эффективным сечением, полученным из оценки g_n, и большой величиной действительного эффективного сечения? На эти вопросы пролить свет могут эксперименты. Только таким путем может быть получен ответ на первый вопрос, однако можно надеяться, что в отношении второго теория внесет дальнейшие уточнения.

К сожалению, имеющиеся экспериментальные результаты (см. гл. 2, § 4) едва ли носят даже количественный характер и дают слишком мало сведений относительно абсолютных величин эффективных сечений для интеркомбинационных переходов. Более того, одни из наиболее полно изученных атомов — атомы ртути — настолько сложны, что использующиеся в теоретических расчетах волновые функции входят с довольно грубыми приближениями, а анализ результатов усложнен наличием $L - S$-связи. Как это будет видно дальше, пока никаких окончательных выводов, относящихся к большому кругу вопросов рассматриваемой проблемы, сделать нельзя.

Функцию возбуждения метастабильного уровня 2^3S гелия экспериментально получили Воуденберг и Милатц [45] (см. гл. 2, § 4, п. 4), а также Доррештейн [46] (см. гл. 2, § 5, п. 4). На фиг. 82 приведены их результаты, которые сравниваются с расчетной функцией (полученной в предположении исходного взаимодействия, которое приводит к максимальному эффективному сечению, меньшему предельно возможного значения). Основным здесь является наличие качественного согласия в форме изменения эффективного сечения в зависимости от энергии электронов. Как теория, так и эксперимент указывают на то, что для переходов, осуществляемых почти исключительно путем электронного обмена, при энергии, близкой к порогу возбуждения, эффективное сечение возрастает до максимума, а затем быстро падает при дальнейшем увеличении энергии. Оказывается, однако, что теоретическое эффективное сечение с ростом энергии электронов спадает слишком быстро. С другой стороны, из измерений Лиза и Тиме для функций возбуждения уровней гелия 4^3S и 5^3S (см. табл. 10) можно сделать косвенные выводы, подтверждающие теорию. Скорости спада эффективного сечения с ростом энергии, найденные обоими авторами для уровня 4^3S, почти одинаковы и очень хорошо согласуются в широком диапазоне энергий со скоростью спада для состояния 2^3S [34]. Сказанное выше иллюстрируется фиг. 83, на которой кривая Тиме для уровня 4^3S

нормирована так, чтобы она совпадала с расчетной кривой при энергии электронов 30 *эв*. Если считать, что при этой энергии теория дает правильный результат, то окажется, что в максимуме теоретическое значение будет примерно на 10% превышать экспериментальное.

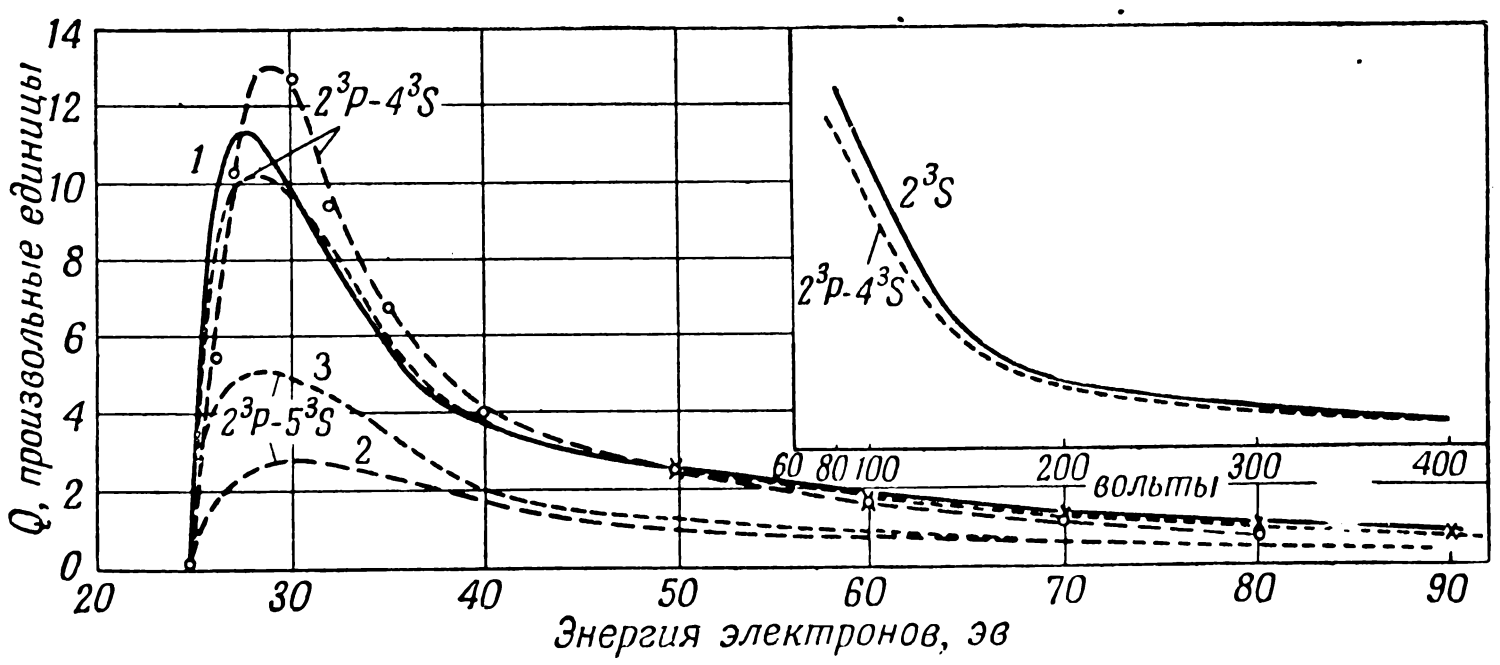
Данные относительно абсолютной величины эффективного сечения возбуждения уровня 2^3S и положения максимума были получены из измерений Майер-Лейбница (см. гл. 2, § 5, п. 2). В соответствии с этими данными эффективные сечения в максимуме, который достигается при превышении порога менее чем на 0,5 *эв*, составляет $0{,}055\pi a_0^2$. Теоретический максимум (с исходным взаимодействием) достигается при превышении порога на 3,2 *эв* и более чем в 3 раза превышает экспериментальное значение. Воуденберг и Милатц нашли, что положение максимума более близко к теоретическому значению, однако этот вопрос еще нельзя считать достаточно выясненным. Майер-Лейбниц установил, что возбуждение уровня 2^3S наиболее интенсивно при малых энергиях электронов, и это обстоятельство находится в качественном согласии с предсказанием теории, указывающим, что обменные переходы без изменения азимутального квантового числа наиболее интенсивны.



Фиг. 82. Наблюденное и вычисленное эффективные сечения возбуждения метастабильного уровня 2^3S в He.

1— вычисленное; *2*— наблюденное, полученное Воуденбергом и Милатцом; *3*— наблюденное Доррештейном.

Для случая возбуждения уровней 3^3D и 4^3D аналогичного сравнения сделать нельзя. Причина этого заключается в том, что в опытах, подобных



Фиг. 83. Сравнение наблюденных функций возбуждения состояний 4^3S и 5^3S в He с расчетными данными для состояния 2^3S, полученными с помощью приближения Борна — Оппенгеймера.

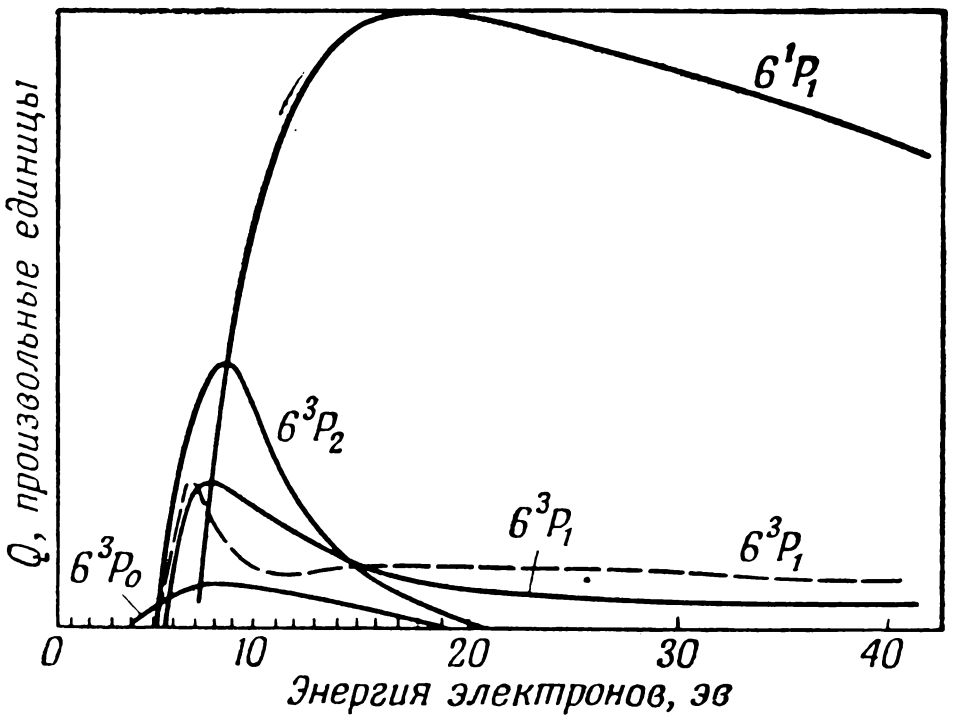
1— вычисленные; *2*— наблюденные по данным Лиза; *3* — наблюденные по данным Тиме.

опытам Лиза и Тиме, эти уровни в значительной степени образуются за счет иных процессов, чем непосредственное возбуждение столкновением. Такие реакции, как

$$1^1S + 4^1P \longrightarrow 4^3D + 1^1S,$$

происходят с интенсивностью, достаточной для того, чтобы замаскировать процесс образования атомов с возбужденным состоянием 4^3D, получающимся в результате прямого удара, если энергия возбуждающего пучка электронов недостаточно близка к энергии возбуждения рассматриваемого состояния (см. гл. 7, § 8, п. 2). Непосредственное образование возбужденных атомов с состоянием 3^3P также маскируется радиационным переходом из состояния 4^3D в состояние 3^3P.

Изучению возбуждения атомов ртути электронным ударом (см. гл. 2, § 4, п. 4 и 5) было посвящено огромное количество экспериментальных работ. Интересное теоретическое заключение о недостаточности L—S-связи в атоме ртути (см. п. 3) было впервые высказано Пенни [47] и хорошо согласуется с экспериментом. В атоме ртути уровень 6^3P_1 не носит чисто триплетного характера, а благодаря спин-орбитальному взаимодействию содержит примесь уровня 6^1P_1. С другой стороны, уровни 6^3P_0 и 6^3P_2 являются чисто триплетными. Функция возбуждения двух последних уровней из основного состояния 6^1S должна, таким образом, быть обычной интеркомбинационной функцией, быстро спадающей после достижения максимума при энергии, близкой к порогу возбуждения. Для уровня 6^3P_1 характер зависимости при больших энергиях должен вследствие примеси уровня 6^1P напоминать кривую для оптически разрешенных переходов, т. е. функция возбуждения должна спадать как $E^{-1}\ln E$. То, что такая зависимость действительно имеет место, можно видеть из фиг. 84, где проведена экспериментальная зависимость эффективного сечения возбуждения уровней 6^3P_1. Видно также, что теоретические результаты, полученные Пенни, который использовал весьма грубые приближения для волновых функций атомов ртути, тем не менее хорошо согласуются с найденной экспериментально зависимостью изменения сечения в функции энергии электронов. Согласие абсолютных величин в этом случае также неожиданно хорошее. Вычисления Пенни приводят к тому, что максимальное эффективное сечение возбуждения уровня 6^3P_1 (см. гл. 2, § 4, п. 4) должно составлять примерно $2\cdot10^{-16}$ $см^2$. Брику [48] с помощью оптических измерений получил величину $2\cdot10^{-16}$ $см^2$. Арно и Бэйнс [49] нашли для суммы эффективных сечений возбуждения трех состояний $6^3P_{0,1,2}$ величину $4{,}1\cdot10^{-16}$ $см^2$, причем для уровня 6^3P_1 они дают сечение $1{,}4\cdot10^{-16}$ $см^2$.



Фиг. 84. Сравнение функций возбуждения состояний $6^3P_{0,1,2}$ в Hg с функцией возбуждения состояний 6^1P_1.

Видно влияние спин-орбитального взаимодействия для состояния 6^1P_1. *Пунктирная* кривая показывает наблюденную функцию возбуждения линии ртути λ2537, соответствующей уровню 6^3P_1.

Хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов наблюдается и для других переходов в атоме ртути. Так, Яворский [50] рассчитал эффективные сечения переходов 6^1S-7^3S, 6^3P-7^3S и $6^3P_1-6^3P_2$, причем показал, что во всех этих переходах существен электронный обмен. Для первого из этих переходов он отмечает превосходное совпадение с экспериментом Ганле и Шафферних та [51] (см. гл. 2, § 4, п. 4), а для двух других, соответствующих дальнейшему возбуждению уже возбужденных атомов ртути, совпадение с результатами, полученными Фабрикантом [52] при изучении разряда в парах ртути (см. гл. 2, § 4, п. 5).

Трудно сказать, насколько большое значение можно придавать этому, казалось бы, выдающемуся успеху в применении приближенной формулы к возбуждению атомов ртути, поскольку приближенные волновые функции, использованные в расчетах, получены при очень грубых допущениях. Положение было бы несколько яснее, если бы мы располагали теоретическими значениями, полученными как с исходным, так и с конечным взаимодействиями. Они могли бы оказаться совершенно различными, и в этом случае согласие для ртути должно было бы рассматриваться как случайность. С другой стороны, ни в одном из этих случаев нет превышения максимально возможного предела. Эти результаты по крайней мере позволяют предполагать, что в тех случаях, когда нет превышения этого предела и двойственности, вызванной использованием исходного и конечного взаимодействий, приводящей к различным результатам, приближенная формула для g_n дает при всех энергиях электронов результаты с полуколичественной точностью. Эти результаты следует рассматривать в настоящее время как важную гипотезу, которая должна быть подтверждена или опровергнута дальнейшими исследованиями.

Подводя итог сведениям относительно возбуждения интеркомбинационных переходов, можно сказать следующее:

а) эти сведения не настолько определенны, как в случае оптически разрешенных переходов;

б) теория дает качественно правильную зависимость изменения эффективного сечения с энергией электронов и,

в) вероятно, правильные абсолютные величины при энергиях порядка учетверенной энергии возбуждения;

г) наиболее интенсивными в соответствии с теорией являются интеркомбинационные переходы, при которых не происходит изменения азимутального квантового числа; для них приближенная формула (3.63) в некоторых случаях приводит к слишком большим значениям максимального эффективного сечения, однако имеющиеся данные указывают на то, что в некоторых из этих случаев действительное эффективное сечение сравнительно велико.

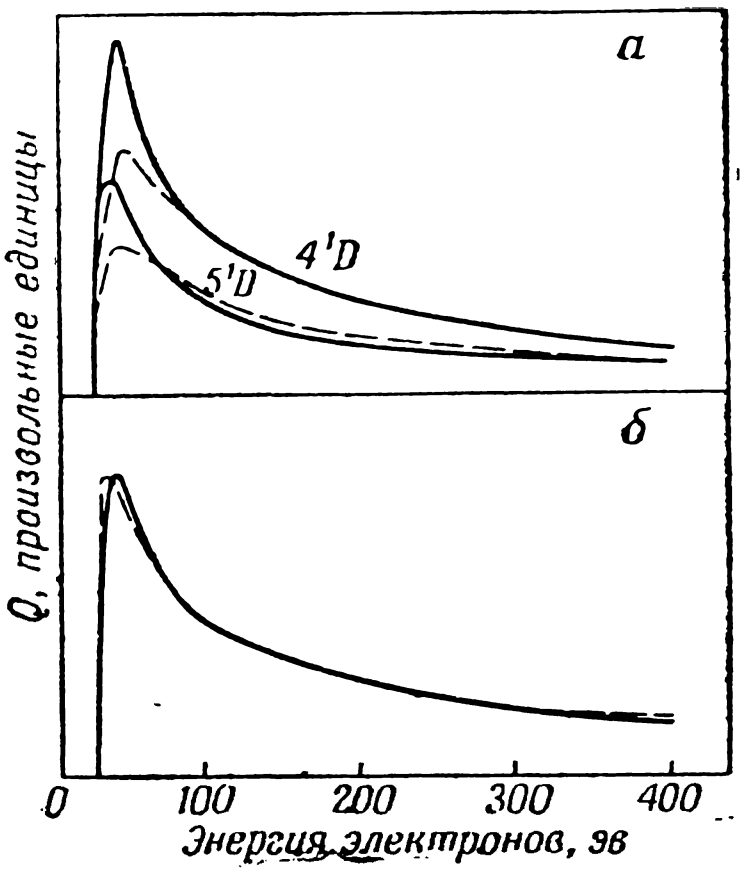
Оптически запрещенные переходы без изменения мультиплетности. В предыдущем разделе мы рассматривали переходы, определяемые только обменной амплитудой g_n, тогда как выше при рассмотрении соответствующих процессов (см. стр. 129) влиянием g_n в большей части диапазона энергий электронов можно было пренебречь. Здесь мы рассмотрим переходы, в которых амплитудой g_n можно пренебречь при больших энергиях, но она может стать доминирующей при энергиях, близких к энергии возбуждения. Эти переходы происходят без изменения мультиплетности, но они оптически запрещены правилами отбора орбитальных моментов количества движения. Сюда входят, например, такие переходы в гелии, как $1^1S - n^1S$ и $1^1S - n^1D$.

В настоящее время единственными подробными сведениями, относящимися к таким переходам, являются данные, полученные из экспериментов по возбуждению гелия ударами электронов. Из табл. 10 и фиг. 85, *а* видно, что для случаев возбуждения в гелии уровней 4^1D и 5^1D во всем диапазоне энергий падающих электронов от 60 до 400 *эв* имеет место хорошее согласие между теорией и экспериментом. Это согласие относится не только к характеру изменения сечения в зависимости от энергии электронов, но и к относительной величине эффективного сечения по сравнению с сечением возбуждения уровня 3^1P.

При возбуждении серии ^1S положение для относительных величин не так определенно, однако характер изменения сечения с энергией падающих электронов, как можно видеть из фиг. 85, *б*, согласуется достаточно хорошо. Правда, на этой фигуре приведена расчетная кривая для уровня 3^1S, а экспериментальные кривые — для уровней 4^1S и 5^1S, однако, поскольку последние

кривые примерно одинаковы, можно полагать, что форма кривой вообще не зависит от полного квантового числа терма.

При энергиях, превышающих 60 *эв*, вклад от g_n пренебрежимо мал; в частности, для переходов $s-s$ он становится существенным только при энергиях, близких к порогу возбуждения. Это происходит потому, что обменная амплитуда является наибольшей тогда, когда не происходит изменения азимутального квантового числа, а также потому, что для переходов $s-s$ амплитуда f_n сравнительно мала (см. табл. 14). Таким образом, максимальное эффективное сечение должно достигаться при энергиях, близких к порогу, и составлять примерно $^1/_3$ максимума для соответствующего сечения состояния ^3S.



Фиг. 85. Сравнение наблюденной и вычисленной функций возбуждения для уровней ^1S и ^1D гелия.

а — кривые для 4^1D и 5^1D; *пунктирные* — наблюденные, *сплошные* — вычисленные в приближении Борна; *б* — кривые для 4^1S и 5^1S; *пунктирная* — наблюденные, *сплошная* — для уровня 3^1S, вычисленные в приближении Борна.

Данные, подтверждающие это положение, следуют из измерений Майер-Лейбница (см. фиг. 34), в которых эффективное сечение возбуждения уровня 2^1S имеет острый максимум, равный примерно $0{,}27\pi a_0^2$ при энергии в области 1 *эв* вблизи порога. После спада почти до половинного значения максимальной величины при энергии, примерно на 2 *эв* большей, эффективное сечение снова начинает увеличиваться. Это может соответствовать вкладу от прямого возбуждения, который имеет теоретический максимум, равный примерно $0{,}018\pi a_0^2$ при энергии около 35 *эв*. С другой стороны, экспериментальный „обменный" максимум как раз для уровня 2^3S гораздо острее, чем это предсказывает теория.

Никаких экспериментальных данных, относящихся к поведению эффективных сечений возбуждения D-состояний вблизи порога, нет. Из приближения Борна — Оппенгеймера следует, что вряд ли возможно, чтобы в этом случае обменный эффект мог вызвать острый максимум вблизи порога, как это, по-видимому, имеет место для S-возбуждений.

Действительное поведение эффективного сечения возбуждения вблизи порога в настоящее время еще не известно с достаточной определенностью. Оптические и электрические методы не дают результатов, согласующихся как в пределах одного метода, так и между собой. Для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие эксперименты, в которых использовались бы электроны с вполне определенной энергией. Этот вопрос для многих прикладных задач имеет существенно важное значение, и на него важно получить определенный ответ.

Данные, относящиеся к запрещенным переходам без изменения мультиплетности, можно подытожить следующим образом:

а) теория удовлетворительна для энергий, превышающих некоторое значение E_0; E_0 тем меньше, чем сильнее запрещен переход (грубо, на основании данных о возбуждении гелия, E_0 равно 2,5-кратному значению порога возбуждения для переходов $s-d$ и 1,5-кратному для переходов $s-s$;

б) в этом диапазоне энергий эффективные сечения много меньше, чем для возбуждения соответствующих оптически разрешенных уровней;

в) поведение эффективного сечения вблизи порога возбуждения неясно, но имеются основания полагать, что:

г) обмен, вероятно важен для переходов $s - s$ (и других переходов, происходящих без изменения азимутального квантового числа) при энергиях, лежащих в пределах нескольких электрон-вольт вблизи порога. Он может привести к возникновению второго острого максимума, так что в области низких энергий возбуждения $s - s$ могут быть сильнее, чем соответствующие переходы $p - p$ или $s - d$, когда все они идут без изменения мультиплетности.

Поляризация излучения, возбужденного электронным ударом. В гл. 2, § 6 отмечалось, что для линий ртути, возбужденных электронными ударами, наблюдались отчетливые поляризационные эффекты относительно направления падающего пучка электронов. Этот эффект качественно можно понять, если учесть относительную вероятность возбуждения магнитных подсостояний верхнего состояния, с которым связана линия [53]. Пенни [54] вычислил поляризацию, которую следует ожидать для линий ртути $\lambda 2537$, верхним состоянием которой является уровень 6^3P_1. При этом он использовал приближение Борна — Оппенгеймера (учитывающее обмен) для оценки относительной вероятности возбуждения различных подсостояний уровня 6^3P_1, и при определении поляризации сделал допущение в отношении ядерного спина. Его результаты полностью расходятся с экспериментами, так как получается поляризация обратного знака. Это расхождение распространяется на широкий диапазон энергий электронов и является довольно неожиданным, поскольку результаты, изложенные в п. 5, давали основание предполагать, что такое приближение приведет к хорошим результатам, когда энергия электронов более чем в 7 раз превышает порог возбуждения. Результаты эти приводят к несколько неожиданному, по общему мнению, согласию при значительно более низких энергиях. Ввиду этого крайне желательно, чтобы теория была проверена заново и был найден источник расхождения.

6. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА; ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УПРУГОГО И НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЙ

Хотя и невозможно дать строгую теорию того, в каких случаях приближение Борна несправедливо, тем не менее можно качественно объяснить [34, 4] расхождения между экспериментально наблюдаемыми величинами и вычисленными, а для некоторых случаев даже дать полуколичественную теорию, объясняющую эти расхождения.

Основное допущение, из которого исходит приближение Борна, заключается в том, что между падающим электроном и атомом существует лишь очень слабое взаимодействие, поэтому вероятность того, что за время столкновения в атоме произойдет переход, очень мала, а вероятностью двух таких переходов вообще можно пренебречь. Однако, если падающий электрон движется медленно и находится значительное время вблизи атома, вероятность перехода может оказаться настолько большой, что уже нельзя будет пренебрегать возможностью осуществления двух переходов за время столкновения. Учитывая это обстоятельство, оказывается возможным для наиболее интенсивных переходов, т. е. переходов, оптически разрешенных, получить качественное объяснение тех расхождений между экспериментальными и расчетными результатами, которые возникают при использовании простого приближения.

Если учесть „двойные“ столкновения электрона с одним и тем же атомом, то возможны следующие процессы:

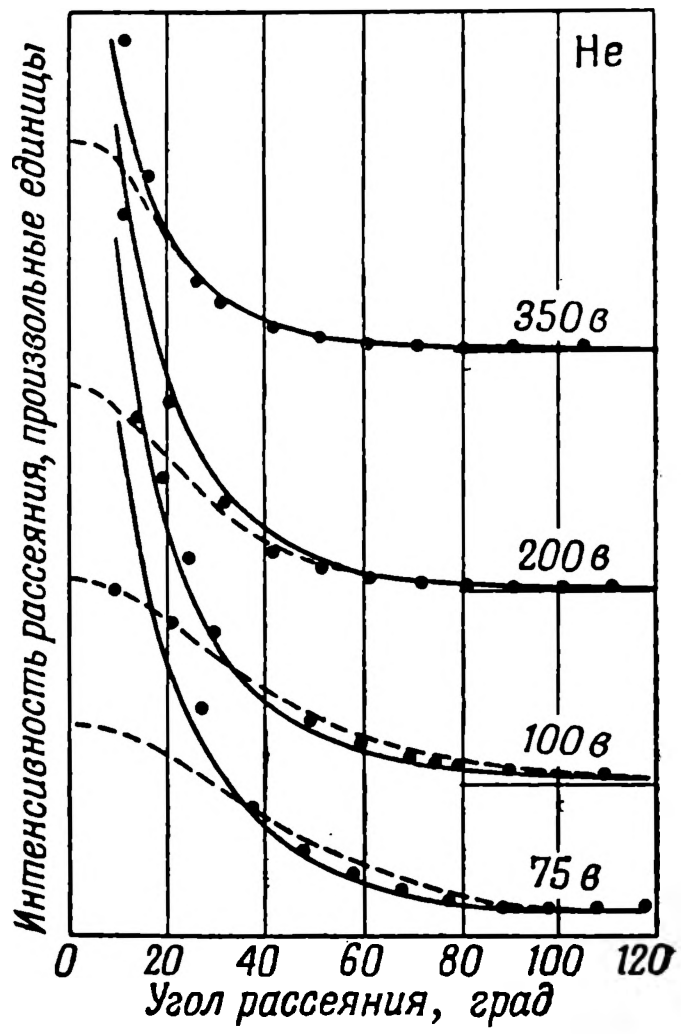
а) после возбуждения состояния B из основного состояния A может последовать обратный переход из B в A;

б) отдав часть энергии на создание возбужденного состояния B, электрон может отклониться в статическом поле атома;

в) после отклонения электрон может передать энергию атому, оставив его в конечном счете в состоянии B.

Влияние таких двойных процессов, как процесс „а“, должно повести к уменьшению амплитуды чисто неупругого рассеяния и к увеличению амплитуды упругого рассеяния. Поскольку при столкновении, в котором энергия затрачивается на возбуждение разрешенного перехода, электрон в среднем испытывает лишь слабые отклонения, влияние этих отклонений должно сказываться на увеличении интенсивности упругого рассеяния на малые углы сверх того, что должно было иметь место без учета неупругого рассеяния.

Таким образом можно объяснить неудачу приближения Борна в предсказании эффективного сечения возбуждения оптически разрешенных переходов при энергиях электронов, меньше чем в несколько раз превышающих порог возбуждения, и чрезмерно большое упругое рассеяние на малые углы в водороде и гелии, наблюдаемое даже для электронов с энергией 350 *эв*. Оба эти эффекта должны при уменьшении энергии электронов становиться все более заметными, что и наблюдается в действительности. Месси и Мор [55] показали, что объяснение чрезмерно большого рассеяния на малые углы оправдано и количественно. Они оценили второе приближение теории Борна для упругого рассеяния. По существу, это приближение учитывает двойные столкновения типа „а“. Как видно из фиг. 86, при этом получается удовлетворительное согласие их результатов с экспериментально наблюдаемым рассеянием в гелии [19, 56].



Фиг. 86. Сравнение наблюденного и вычисленного угловых распределений электронов при упругом рассеянии в He.

Пунктирные кривые вычислены с помощью первого приближения Борна; *сплошные* кривые вычислены с помощью второго приближения Борна; *точки* — наблюденные значения (см. гл. 2, § 7, п. 3). Ординаты выбраны так, чтобы теоретические и экспериментальные результаты совпадали при 60° для энергии электронов 350 *эв*.

Хотя до сих пор не удалось подтвердить также количественно справедливость объяснения аномалии для эффективного сечения неупругого рассеяния, кажется весьма вероятным, что она действительно является результатом взаимной связи неупругого и упругого рассеяний. Косвенные доказательства, подтверждающие это положение, были получены из сравнения экспериментального [57—60] и расчетного значений эффективных сечений столкновений электронов в гелии.

Таблица 11

Сравнение расчетных и экспериментальных величин для сумм эффективных сечений упругого и неупругого (за исключением ионизации) рассеяния в гелии (в единицах πa_0^2)

Энергия электронов, *эв*	60	100	200	400
Расчетные величины	0,79	0,55	0,32	0,18
Экспериментальные величины	1,13	0,67	0,31	—

„Экспериментальные“ величины получены путем вычитания эффективного сечения ионизации, измеренного Смитом [61], из полного эффективного сечения, измеренного Норманом [60].

Из табл. 11 видно, что хотя, как подчеркивалось в п. 5, теория приводит к слишком большой величине для суммы эффективных сечений неупругого рассеяния в диапазоне энергий, приведенных в таблице, полные

эффективные сечения совпадают вполне удовлетворительно, за исключением области самых малых энергий, где расчетные величины становятся слишком малыми. Это указывает на то, что теория недооценивает эффективного сечения упругого рассеяния, как это и должно быть, если приведенное объяснение справедливо.

Без учета обмена вероятность оптически запрещенных переходов, происходящих во время столкновения, гораздо меньше вероятности разрешенных переходов. Поэтому можно было ожидать, что двойные столкновения типа „а" в этих случаях будут играть меньшую роль. Имеются основания полагать, что такое положение действительно существует. Таким образом, для возбуждения S- и D-состояний из основного состояния гелия приближение Борна, не учитывающее обмен, имеет бо́льшую область применимости, чем для возбуждения P-состояний. При энергиях, близких к порогу возбуждения, влияние обмена становится существенным, особенно для переходов $s-s$ и $p-p$. Выше отмечалось, что в случае переходов $p-p$ простая теория приводит вследствие обмена к недопустимо большим значениям эффективных сечений. Здесь также вполне возможно, что двойные столкновения приводят к уменьшению амплитуды неупругого рассеяния до величины, значительно меньшей, чем та, которая определена из первого приближения.

Интересно сравнить уменьшение эффективного сечения неупругого рассеяния в случае, когда время столкновения велико, с гораздо более наглядными эффектами, происходящими при неупругих столкновениях частиц атомных размеров. В этих случаях переходы могут оказаться энергетически возможными даже тогда, когда скорость относительного движения сталкивающихся тел значительно меньше орбитальной скорости электронов, участвующих в переходах. Эффективное сечение таких процессов очень мало, причем процесс здесь почти адиабатический. Эти крайние условия, которые подробно разбираются в гл. 7, § 7 и 8 и в гл. 8, § 5, п. 2, никогда не осуществляются при возбуждении электронами, однако качественная природа эффекта здесь та же самая.

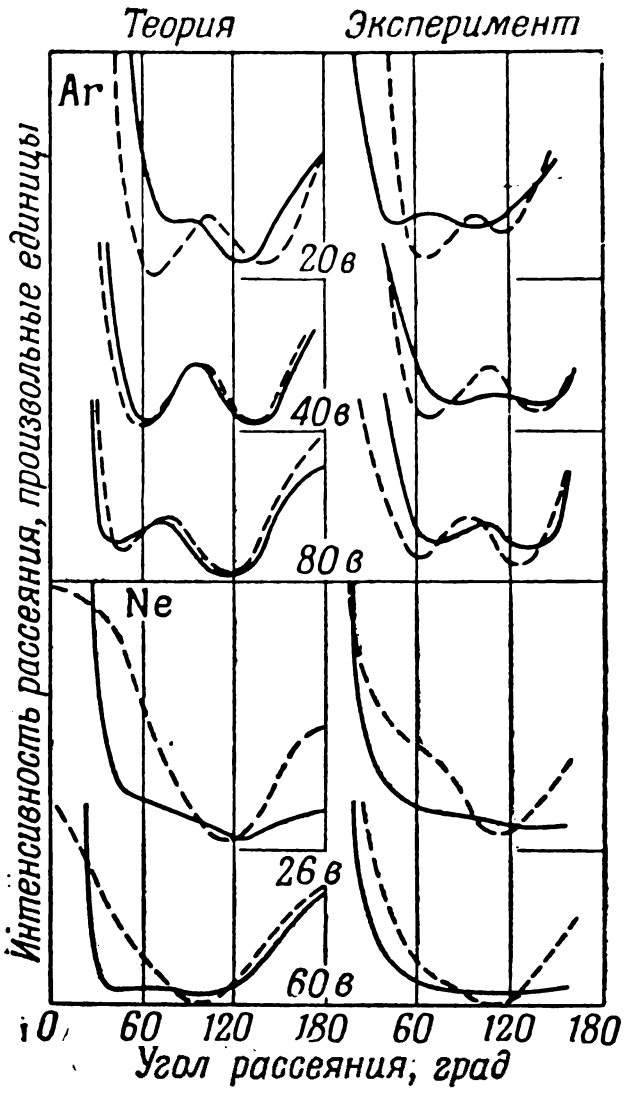
Двойные процессы „б" и „в" приводят к появлению характерных дифракционных максимумов и минимумов, наложенных на резко спадающее угловое распределение неупруго рассеянных электронов. Если энергия падающего электрона значительно превосходит порог, то его длина волны изменится не сильно, после того как он затратит часть своей энергии на возбуждение атома. Более того, если электрон вызывает оптически разрешенный переход, то он не испытает существенного отклонения. Таким образом, дифракционная картина в этом случае должна быть похожей на то, что мы имеем в случае упругого рассеяния. При уменьшении энергии сходство будет становиться все менее и менее заметным. Эти эффекты четко проявляются в экспериментальных наблюдениях (см. § 7, п. 3 и фиг. 53 и 54, а также п. 5 настоящего параграфа).

Полуколичественное обоснование такого объяснения было проведено Месси и Мором [55], которые вычислили с учетом двойных процессов „б" и „в" угловое распределение рассеянных электронов, возбуждающих резонансные уровни в неоне и аргоне. Они это сделали, заменив плоские волновые функции $e^{ikn_0\cdot r}$ и $e^{-ik_n n\cdot r}$ в уравнении (3.39) на так называемые искаженные волновые функции $F_i(r,\ 0)$ и $F_f(r,\ \pi-\theta)$. Эти функции являются решением волновых уравнений движения электронов с энергией $k\hbar^2/2m$ и $k_n\hbar^2/2m$ в статическом поле атома соответственно в нормальном и возбужденном состояниях. Для больших r они получили следующие асимптотические выражения:

$$F_i(r,\ 0) \sim e^{ikn_0\cdot r} + r^{-1}e^{ikr}f_i(0,\ \varphi),$$
$$F_f(r,\ \pi-\theta) \sim e^{-ik_n n\cdot r} + r^{-1}e^{ik_n n\cdot r}f_f(0,\ \varphi);$$

здесь расходящиеся сферические волны появляются за счет дифракции на усредненном поле атома, в котором движется электрон; f_i и f_f — функции, определяемые выражениями, подобными (3.19).

Совпадение расчетного и экспериментального распределений, как это видно из фиг. 87, настолько близкое, что почти не остается сомнений в правильности приведенного объяснения. Интересно отметить, что учет процессов „б“ и „в“ приводит к увеличению эффективного сечения неупругого рассеяния — результат, который должен с избытком компенсироваться процессом „а“.



Фиг. 87. Сравнение наблюденных и вычисленных угловых распределений для электронов с различными начальными энергиями упруго и неупруго рассеянных на Ar и Ne. *Пунктирные* кривые — упруго рассеянные *сплошные* — неупруго рассеянные.

7. ДАЛЬНЕЙШИЙ ОБЗОР ИМЕЮЩИХСЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В п. 5 мы уже имели повод сослаться на целый ряд теоретических расчетов эффективных сечений, однако там они были выбраны с точки зрения проверки справедливости приближения Борна. Сейчас мы вкратце рассмотрим остальные данные и возможные области их применения в свете соображений, рассмотренных в п. 5 и 6.

Атомарный водород. С помощью приближения Борна (без учета обмена) были вычислены эффективные сечения следующих возбужденных состояний: из основного $1s$-состояния на уровни $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, а также из $2p$-состояния в $3s$-, $3p$- и $3d$-состояния[28,62,63]. В том же приближении вычислено эффективное сечение ионизации [34].

Результаты этих расчетов приведены в табл. 12. При малых энергиях полученные значения оказываются слишком большими. Однако при энергиях электронов, более чем в 7 раз превышающих потенциал возбуждения, приближение Борна, по-видимому, дает достаточную точность.

Таблица 12

Эффективные сечения возбуждения различных переходов в атомарном водороде, полученные с помощью приближения Борна, единицы πa_0^2

Энергия электрона, эв	Упругое рассеяние	Переходы												Ионизация
		$1s\to2s$	$1s\to2p$	$1s\to3s$	$1s\to3p$	$1s\to3d$	$1s\to4s$	$1s\to4p$	$1s\to4d$	$1s\to4f$	$2p\to3s$	$2p\to3p$	$2p\to3d$	
20	1,3	0,220	1,647	0,038	0,295	0,0062	0,014	0,107	0,0035	$0,0_4519$	2,02	1,76	35,64	0,82
50	0,54	0,109	1,134	0,021	0,195	0,0037	0,0075	0,070	0,0014	$0,0_4316$	1,15	0,72	19,22	1,39
100	0,297	0,057	0,763	0,011	0,130	0,0020	0,0040	0,046	0,00074	$0,0_4117$	0,72	0,36	11,47	1,06
150	0,202	0,039	0,583	0,0075	0,092	0,0013	0,0028	0,035	0,00054	$0,0_585$	—	—	—	0,82
200	0,153	0,029	0,472	0,0057	0,081	0,0011	0,0025	0,028	0,00042	$0,0_565$	—	—	—	0,68
300	0,103	0,020	0,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44
400	0,077	0,015	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700	0,045	0,008	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	0,031	0,005	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Полные (Q_n) и дифференциальные ($I_n(0)\,d\Omega$) эффективные сечения для возбуждения различных уровней гелия ударами электронов, вычисленные с помощью приближения Борна — Оппенгеймера

Уровень	Энергия электрона, *эв*	$I_n(\theta)$, единицы a_0^2						Q_n, единицы πa_0^2
		0°	5°	10°	20°	30°	40°	
2^1S	100	0,126	0,120	0,103	0,049	0,0200	$0,0_263$	$0,0_287$
	200	0,155	0,126	0,087	0,024	0,0039	$0,0_37$	$0,0_249$
	400	0,166	0,120	0,087	0,005	0,0004	$0,0_43$	$0,0_225$
3^1S	100	—	—	—	—	—	—	$0,0_217$
	200	—	—	—	—	—	—	$0,0_212$
	400	—	—	—	—	—	—	$0,0_37$
2^1P	100	7,8	4,4	1,78	0,32	0,056	0,013	0,107
	200	17,7	4,5	0,99	0,068	$0,0_288$	$0,0_37$	0,069
	400	39	2,6	0,33	0,009	$0,0_33$	$0,0_42$	0,047
3^1P	100	1,84	1,20	0,45	0,103	0,021	$0,0_243$	0,031
	200	4,5	1,33	0,24	0,027	0,0025	$0,0_328$	0,021
	400	9,7	0,81	0,084	0,0035	$0,0_314$	$0,0_58$	0,013
4^1P	100	0,68	0,46	0,215	0,043	$0,0_292$	$0,0_220$	0,012
	200	1,71	0,52	0,131	0,011	$0,0_212$	$0,0_313$	$0,0_286$
	400	3,70	0,33	0,048	$0,0_215$	$0,0_46$	$0,0_54$	$0,0_261$
5^1P	100	0,36	0,245	0,115	0,0235	$0,0_250$	$0,0_210$	$0,0_263$
	200	0,91	0,278	0,070	$0,0_259$	$0,0_357$	$0,0_462$	$0,0_246$
	400	2,06	0,177	0,026	$0,0_38$	$0,0_429$	$0,0_518$	$0,0_234$
3^1D	100	0,0109	0,0098	$0,0_270$	$0,0_228$	$0,0_37$	$0,0_314$	$0,0_350$
	200	0,0132	0,0106	$0,0_252$	$0,0_386$	$0,0_48$	$0,0_57$	$0,0_328$
	400	0,0142	0,0094	$0,0_223$	$0,0_311$	$0,0_53$	$0,0_61$	$0,0_315$
4^1D	100	$0,0_255$	$0,0_251$	$0,0_239$	$0,0_215$	$0,0_339$	$0,0_48$	$0,0_329$
	200	$0,0_267$	$0,0_255$	$0,0_232$	$0,0_348$	$0,0_446$	$0,0_541$	$0,0_315$
	400	$0,0_274$	$0,0_249$	$0,0_316$	$0,0_463$	$0,0_518$	$0,0_78$	$0,0_479$
5^1D	100	$0,0_231$	$0,0_228$	$0,0_221$	$0,0_387$	$0,0_323$	$0,0_449$	$0,0_3153$
	200	$0,0_237$	$0,0_231$	$0,0_218$	$0,0_328$	$0,0_427$	$0,0_524$	$0,0_485$
	400	$0,0_240$	$0,0_228$	$0,0_397$	$0,0_447$	$0,0_511$	$0,0_745$	$0,0_445$

Таблица 13 (продолжение)

Уровень	Энергия электрона, *эв*	$I_n(0)$, единицы a_0^2						Q_n единицы πa_0^2
		0°	5°	10°	20°	30°	40°	
4^1F	100	$0,0_4218$	$0,0_4270$	$0,0_4357$	$0,0_4267$	$0,0_588$	$0,0_520$	$0,0_5388$
	200	$0,0_4130$	$0,0_4288$	$0,0_4396$	$0,0_4108$	$0,0_5102$	$0,0_774$	$0,0_5102$
	400	$0,0_569$	$0,0_4370$	$0,0_4300$	$0,0_5142$	$0,0_731$	$0,0_994$	$0,0_5102$
2^3P	100	$0,0_226$	$0,0_225$	$0,0_223$	$0,0_217$	$0,0_39$	$0,0_34$	$0,0_372$
	200	$0,0_367$	$0,0_359$	$0,0_349$	$0,0_323$	$0,0_47$	$0,0_41$	$0,0_469$
	400	—	—	—	—	—	—	$0,0_57$
3^3P	100	$0,0_340$	$0,0_338$	$0,0_334$	$0,0_324$	$0,0_314$	$0,0_47$	$0,0_312$
	200	$0,0_480$	$0,0_476$	$0,0_467$	$0,0_440$	$0,0_417$	$0,0_55$	$0,0_417$
	400	—	—	—	—	—	—	$0,0_52$
4^3P	100	$0,0_319$	$0,0_3104$	$0,0_499$	$0,0_475$	$0,0_447$	$0,0_425$	$0,0_443$
	200	$0,0_420$	$0,0_419$	$0,0_417$	$0,0_411$	$0,0_55$	$0,0_52$	$0,0_552$
	400	—	—	—	—	—	—	0,06
3^3D	100	—	—	—	—	—	—	$0,0_532$
	200	—	—	—	—	—	—	$0,0_644$
	400	—	—	—	—	—	—	$0,0_76$
2^3S	100	—	—	—	—	—	—	$0,0_327$
	200	—	—	—	—	—	—	$0,0_46$
	400	—	—	—	—	—	—	$0,0_42$
$(2s2p)^1P$	200	0,041	0,030	0,0162	$0,0_239$	$0,0_39$	—	$0,0_396$
	400	0,087	0,038	0,0114	$0,0_210$	$0,0_31$	—	$0,0_273$
$(2s3p)^1P$	200	$0,0_231$	$0,0_223$	$0,0_212$	$0,0_326$	$0,0_45$	—	$0,0_468$
	400	$0,0_265$	$0,0_230$	$0,0_38$	$0,0_48$	$0,0_55$	—	$0,0_453$
$(3s2p)^1P$	200	0,042	0,029	0,0131	$0,0_218$	$0,0_32$	—	$0,0_353$
	400	0,105	0,039	$0,0_282$	$0,0_33$	$0,0_41$	—	$0,0_354$

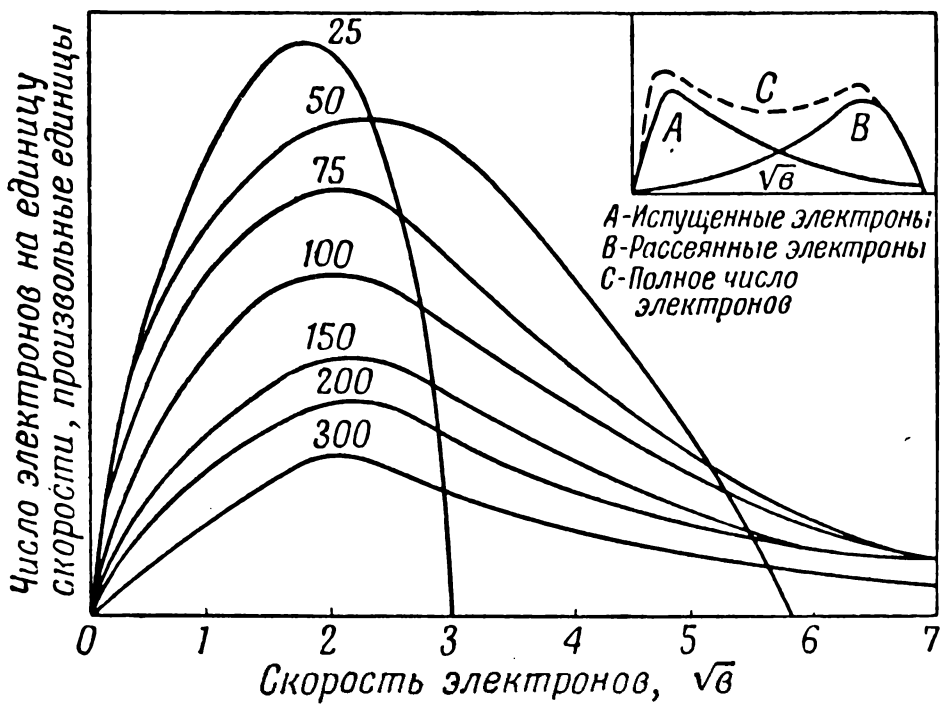
Были также проделаны подробные расчеты, в которых использовалось приближение Борна — Оппенгеймера (учитывающее обмен), однако вследствие сомнительной точности этого приближения в области энергии вблизи порога, где важен обмен, таблицу этих результатов мы приводить здесь не будем.

Однократное и двойное возбуждение гелия. В табл. 13 приведены полные и дифференциальные эффективные сечения, вычисленные [30] для возбуждения различных состояний гелия электронами с энергиями 100, 200 и 400 *эв*; для этих энергий приближение Борна, по-видимому, должно давать достаточно точные результаты.

Приводятся также величины для возбуждения ряда триплетных состояний. Они вычислены [30] с помощью приближения Борна — Оппенгеймера, которое в рассматриваемом диапазоне энергий, вероятно, также дает надежные результаты.

Отметим, что сюда включены также эффективные сечения возбуждения дважды возбужденных состояний. Их вычислили Месси и Мор [64], чтобы получить дополнительные сведения относительно идентификации потерь

энергии, найденных Пристли и Уиддингтоном (см. гл. 2, § 8, п. 3) для электронов в гелии и равных 59,25 и 62,27 *эв*. Расчеты показали, что эти переходы следует приписать соответственно уровням $(2s2p)^1P$ и $(3s2p)^1P$. Полученное из экспериментальных данных отношение интенсивностей электронов, рассеянных под углом 10° при возбуждении уровней $(2s2p)\,^1P$ и $3\,^1P$, имеет тот же порядок величины, что и расчетное. Имеются также экспериментальные данные, указывающие на то, что угловое распределение электронов, рассеянных после того, как они привели к двойному возбуждению, несколько менее резко выражено, чем после однократного возбуждения; к такому же выводу приводит и теория. В целом имеющиеся данные говорят в пользу интерпретации потерь в результате двойного возбуждения, несмотря на то, что время жизни этих состояний по отношению к автоионизации очень мало [65, 66].



Фиг. 88. Теоретическое распределение по энергиям электронов, испущенных при ионизующих столкновениях электронов с атомами He.

Числа около кривых относятся к ускоряющему напряжению падающих электронов (в вольтах).

Ионизация гелия. Расчетное значение эффективного сечения ионизации гелия рассматривалось ранее (см. § 3, п. 5); зависимость его от энергии приведена на фиг. 80, *г*. Расчетное угловое распределение для рассеянных электронов и электронов, выбитых из атомов, показано на фиг. 81. Интересно вычислить распределение по энергиям электронов, выбитых из атомов. Такое распределение приведено на фиг. 88 для ряда значений энергий падающих электронов, причем здесь также используется приближение Борна без учета обмена. Хотя экспериментально полученные абсолютные величины эффективных сечений в области низких энергий падающих электронов (ниже 150 *эв*) значительно меньше предсказанных теорией, тем не менее, по-видимому, расчетное энергетическое распределение по форме приблизительно правильно. Обращаясь к фиг. 55 (стр. 87), мы замечаем, что на экспериментальной кривой углового распределения электронов определенной энергии, рассеянных при ионизационных столкновениях с легкими атомами, имеются детали, которые мы до сих пор еще не пытались объяснить. Это, в отличие от уже рассмотренных диффракционных эффектов относится к наличию максимума, который при уменьшении энергии падающих электронов становится менее заметным. Положение этого максимума зависит только от энергии падающих и вылетающих электронов и не зависит от сорта газа. Так, максимум, который появляется в случае падающих электронов с энергией 200 *эв* примерно при 40° и который соответствует потере на ионизацию водорода 75 *эв*, наблюдается и в гелии несколько менее отчетливо.

Объяснение этого эффекта дали Мор и Николл [67]. Если бы ядра атомов отсутствовали и столкновения происходили между двумя свободными электронами, условие сохранения момента приводило бы для электрона с данной конечной энергией к определенному углу рассеяния. Таким образом, если E_i — энергия падающего электрона, E_f — конечная энергия, а E_0 — энергия ионизации, то для угла рассеяния θ было бы справедливо соотношение

$$\cos\theta = \frac{E_f + {}^1/_2 E_0}{(E_i E_f)^{1/2}}. \qquad (3.64)$$

Наличие атомного ядра и остающихся атомных электронов маскирует этот эффект, однако тем в меньшей степени, чем больше энергия падающих электронов и чем меньше атомный номер. Мор и Николл показали, что простая формула (3.64) правильно определяет положение максимума для водорода, а также положение менее определенных максимумов, наблюдаемых в других газах.

Для случая двойной ионизации гелия никаких вычислений не проводилось.

Возбуждение O и O^{++}. Расчеты Хэбба и Мензела [44] для возбуждения переходов $^3P_0 - {}^3P_1$, $^3P_0 - {}^3P_2$, $^3P_0 - {}^1D_2$, $^3P_0 - {}^1S^0$ в O^{++} и расчеты Яманучи и др. [43] для соответствующих переходов в O уже рассматривались в п. 5, где отмечалось, что максимальные величины, к которым они приводят, превышают предельно возможное максимальное значение.

Возбуждение и ионизация неона, натрия и ртути. Пользуясь приближением Борна без учета обмена, Фундаминский [30] вычислил эффективные сечения переходов, в которых p-электрон в результате возбуждения оказывался на s-, p- и d-орбитах. Сопоставление полученных им результатов с наблюдаемыми в неоне переходами усложнено тем обстоятельством, что в атомах неона $j-j$-связь дает лучшее приближение для значений термов, чем $L-S$-связь для всех состояний, кроме самых низких.

Ионизацию неона подробно изучал Ледсгем [68], который пользовался приближением Борна без учета обмена. Результаты, полученные им для полного эффективного сечения, приведены на фиг. 80, *г*.

Фундаминский [30] вычислил также без учета обмена эффективные сечения переходов $3s - 3p$, $3s - 4s$ и $3s - 4p$. для натрия. Результаты этих вычислений уже рассматривались в п.5. Для ртути вычислены сечения относящиеся к переходам $6^1S - 6^3P_{0,1,2}$ [47], $6^1S_0 - 6^1P_1$, $6^1S - 7^3S$, $6^3P - 7^3S$ и $6^3P_1 - 6^3P_2$ [50]; результаты расчетов и сравнение их с экспериментальными эффективными сечениями рассматривались в п.5.

Неупругие столкновения 2-го рода электронов с атомами ртути. В гл.2, § 4, п.5 и § 5, п.3 уже говорилось об экспериментах по неупругим столкновениям 2-го рода электронов с атомами ртути, находящимися в метастабильном состоянии 6^3P_0. В результате таких столкновений атом ртути возвращается в свое основное состояние 6^1S_0. Расчетное эффективное сечение обратного перехода из 6^1S_0 в 6^3P_0 рассматривалось в п.5. Из уравнения (3.50) видно, что

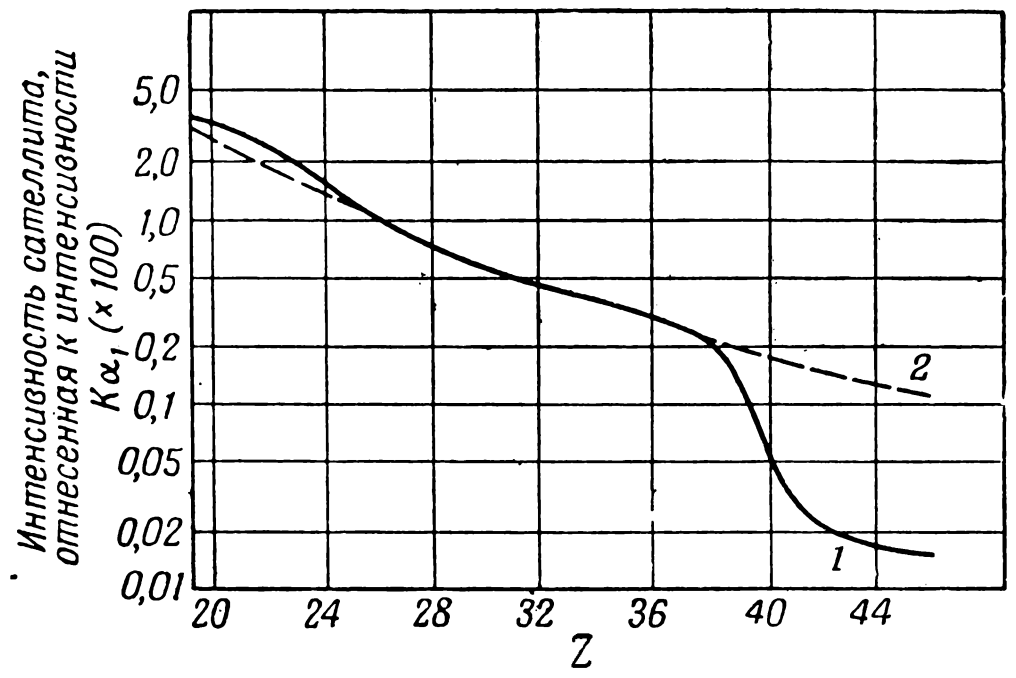
$$\frac{Q_{n0}}{Q_{0n}} = \frac{k^2}{k_n^2},$$

где Q_{n0} и Q_{0n} — эффективные сечения неупругого столкновения 2-го рода и обычного неупругого столкновения, 0 и n — состояния, между которыми осуществляются переходы; $k\hbar$ и $k_n\hbar$ — моменты быстрого и медленного электронов. Применяя это соотношение к неупругим столкновениям 2-го рода в ртути, получаем, что расчетное эффективное сечение обратного перехода из состояния 6^3P_0 при столкновениях с электронами с энергией 2,8 *эв* должно составлять примерно $2 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}, тогда как сечение, оцененное на основании опытов Латышева и Лейпунского [69], равно $7 \cdot 10^{-18}$ *см*^{2}. Теория предсказывает также, что это эффективное сечение при малых энергиях должно монотонно убывать, в то время как из опытов следует, что оно проходит через максимум. Однако, как отмечалось в гл. 2, § 5, п. 3, представляется весьма вероятным, что измеренные эффективные сечения были сильно занижены, поэтому их нельзя считать убедительным опровержением теории. В подтверждение такого взгляда приведем значения сечений, полученные

Молером [70] из данных Киллиана [71] по исследованию разряда в ртути, где оно составляло $5{,}2 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} для электронов со средней энергией 2,37 *эв* и $6{,}6 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} для электронов со средней энергией 1,71 *эв*. Эти цифры находятся в гораздо лучшем согласии со значениями, предсказанными теорией.

Однократная и двукратная ионизации внутренних оболочек. Вычисления, относящиеся к однократной ионизации внутренних оболочек, рассматривались в п. 5.

Рихтмайер [72] использовал приближение Борна для расчета эффективного сечения двукратной ионизации внутренних оболочек натрия. При проведении этих вычислений принималось, что электроны испускаются из уровней K и L — эффект, который приводит к излучению сателлитов спектральных



Фиг. 89. Сравнение наблюденного и вычисленного значений интенсивности сателлитов K_α для элементов с различными атомными номерами.

1 — наблюденные данные; *2* — вычисленные данные.

линий (см. гл. 2, § 3, п. 4). Оценивая таким способом интенсивность сателлитов K_α, Рихтмайер нашел, что она должна составлять примерно $2^0/_0$ интенсивности основной линии K_α, тогда как измеренное значение относительной интенсивности равно $3^0/_0$. Далее он нашел, что относительная интенсивность должна быть примерно пропорциональной $Z_{эфф.}^{-3}$, где $Z_{эфф.}$ — эффективный атомный номер в непосредственной близости к L-оболочке. На фиг. 89 приведено сравнение теоретически найденной зависимости относительной интенсивности от Z с данными, полученными из опытов Парратта [73] и Шоу и Парратта [74]. Для атомных номеров, меньших 40, результаты хорошо совпадают. При бо́льших атомных номерах экспериментальные величины значительно меньше соответствующих теоретических значений.

8. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

В табл. 14 приводятся расчетные значения относительных вероятностей различных типов столкновений электронов с атомами водорода, причем рассматриваемый диапазон энергий простирается от 100 до 10^4 *эв*. В большей части этого диапазона справедливо приближение Борна. Для более тяжелых атомов относительно большее значение приобретает упругое рассеяние, поскольку оно имеет тенденцию возрастать как Z^2 (где Z — атомный номер), тогда как эффективное сечение неупругого рассеяния скорее всего возрастает пропорционально Z.

Таблица 14

Относительные вероятности различных типов столкновений электронов с атомами водорода

Тип столкновения	Энергия падающих электронов, *эв*				
	100	200	400	1 000	10 000
	Отношение к общему числу столкновений, %				
Упругое	12,2	10,2	9,8	8,7	6,5
Возбуждение вторых квантовых уровней	33,5	33,6	39,0	42,8	45,3
Возбуждение третьих квантовых уровней	5,9	5,8	6,8	6,3	7,0
Возбуждение четвертых квантовых уровней	2,2	2,0	2,2	2,4	2,6
Возбуждение пятых квантовых уровней	1,0	0,9	1,0	1,2	1,2
Возбуждение высших квантовых уровней	1,7	1,7	2,0	2,2	2,3
Все дискретные состояния	56,5	44,0	51,0	54,8	58,4
Ионизация	43,5	45,8	39,2	36,5	35,1
Полное эффективное сечение (в единицах πa_0^2)	2,45	1,50	0,79	0,37	0,049

9. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВСЕХ НЕУПРУГО РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В экспериментах, которые проводили Мор и Николл (см. гл. 2, § 7 п. 3), исследовалось угловое распределение таких рассеянных электронов, которые вызывали в атоме переходы того или другого типа. Однако часто бывает так, что требуется знание интенсивности всех неупруго рассеянных электронов в пределах заданного телесного угла (см. гл. 4, § 1, п. 1). Морзе [75] показал, что если приближение Борна справедливо для всех неупругих столкновений, вносящих существенный вклад, то полная интенсивность неупруго рассеянных электронов в телесном угле $d\Omega$ вблизи направления, образующего угол θ с направлением пучка падающих электронов, при скорости этих электронов v и атомном номере рассеивающих атомов Z будет приблизительно определяться соотношением

$$I_{\text{in}}(\theta)\,d\Omega = \frac{e^4 Z}{m^2 v^4}\,\text{cosec}^4\,\frac{1}{2}\,\theta\, S\left(vZ^{-2/3}\sin\frac{1}{2}\,\theta\right)d\Omega \qquad (3.65)$$

при условии, что $\theta^2 \gg E_0/(mv^2/2)$, где E_0 — энергия ионизации атома; S представляет собой функцию, которая может быть вычислена с помощью статистической модели атома [1]). Ее значения в зависимости от $V^{1/2}Z^{-2/3}\sin{}^1/_2\,\theta$ приведены в табл. 15, где V — энергия электрона в *эв*. Пример использования этой функции приводится в гл. 4, § 1, п. 1.

Таблица 15

$vZ^{-2/3}\sin{}^1/_2\theta$ $(v, \sqrt{\text{эв}})$	S	$vZ^{-2/3}\sin{}^1/_2\theta$ $(v, \sqrt{\text{эв}})$	S
0,278	0,319	3,337	0,909
0,556	0,486	3,893	0,929
1,112	0,674	4,449	0,944
1,668	0,776	5,005	0,954
2,224	0,839	5,561	0,963
2,781	0,880		

[1]) По этому вопросу см. [96]. — *Прим. ред.*

При малых углах рассеяния для $I_{in}(\theta)$ можно пользоваться приближенным выражением, подобным тому, которое приводилось в § 2, п. 4 для упругого рассеяния. Оно имеет вид

$$\pi_{in} I_{in}(\theta) = \left(\frac{B}{\theta^2}\right)\left(\frac{\hbar}{mv}\right)^2, \qquad \theta_2 \leqslant \theta \leqslant \theta_3, \tag{3.66}$$

где предельные углы θ_2 и θ_3 определяются соотношениями

$$\theta_2 = \frac{\overline{E}}{mv^2\gamma^2}, \qquad \theta_3 = \left(\frac{2\overline{E}}{mv^2\gamma^2}\right)^{1/2};$$

здесь $\overline{E}$ — средняя энергия возбуждения атома; $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$; B — константа, зависящая от размеров атома. Ее значения для ряда атомов вычислили Мортон и Шифф [18]. Полученные величины, а также значения E, полученные из такой оценки, приведены в табл. 16. В большинстве случаев при применении этого приближения функцию $I_{in}(\theta)$ для углов $\theta < \theta_2$ и $\theta > \theta_3$ можно считать пренебрежимо малой (см. стр. 159).

Таблица 16

Значения параметров B и $\overline{E}$, входящих в приближенную формулу для эффективного сечения неупругого рассеяния

Атом или ион	B	$\overline{E}$, *эв*	Атом или ион	B	$\overline{E}$, *эв*	Атом или ио н	B	$\overline{E}$, *эв*
H	13,3	13,5	P	80	63	Sb	220	180
He	8,8	38	S	70	74	J^-	180	150
Li^+	3,4	98	C^-	76	77	Cs^+	120	230
C	35	44	Ar	55	110			
N	28	63	K^+	43	140			
O	23	83	Ca^{++}	33	180			
F^-	26	91	Cu^+	91	130			
Ne	18	130	Br^-	120	130			
Na^+	13	180	Rb^+	88	170			
Al^{+++}	7,5	300	Ag^+	200	170			

§ 4. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С УПРУГИМ И НЕУПРУГИМ РАССЕЯНИЯМИ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМАМИ

1. СДВИГ ВЫСШИХ УРОВНЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ЭФФЕКТАМИ ДАВЛЕНИЯ [1]). ЕГО СВЯЗЬ С ЭФФЕКТИВНЫМ СЕЧЕНИЕМ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ АТОМОВ ПРИМЕСЕЙ В СЛУЧАЕ ПРЕДЕЛЬНО МАЛЫХ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ

Прямые методы измерения эффективных сечений упругого рассеяния атомов с медленными электронами рассматривались в гл. 1. Там отмечалось, что в тех случаях, когда энергия электронов становится сравнимой с тепловой энергией, соответствующей комнатной температуре ($\approx 0{,}03$ *эв*), эти методы использовать очень трудно.

---

[1]) Сдвиг и уширение спектральных линий вследствие взаимодействия излучающих атомов с окружающими частицами носят общее название *эффекта давления* [98].— *Прим. ред.*

Сведения относительно предельного значения эффективного сечения для данных атомов при малых скоростях электронов можно получить, изучая влияние достаточной концентрации примеси этих атомов на возмущение высших возбужденных уровней атомов щелочных металлов.

Если валентный электрон атома щелочного металла в результате возбуждения переходит в состояние с главным квантовым числом $n \approx 30$, то радиус его боровской орбиты составит примерно $1000\,a_0$. Сфера такого радиуса при атмосферном давлении заключает в себе около 10^4 атомов. При этом валентный электрон очень медленно движется между атомами и, по существу, положение здесь близко к тому, как если бы через газ проходил очень медленный свободный электрон. Соответствующая этому электрону длина волны порядка $200\,a_0$. Присутствие инородных атомов будет изменять энергию рассматриваемого возбужденного состояния по двум причинам: во-первых, изменится средняя потенциальная энергия поля, в котором движется электрон, и, во-вторых, заряженное ядро щелочного атома будет вызывать поляризацию инородных атомов.

Чтобы вычислить энергетический сдвиг [1]), обусловленный изменением среднего поля, действующего на валентный электрон, обратимся к волновому уравнению движения этого электрона, представив его в виде

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - V - \sum_s v_s\right)\psi = 0; \tag{3.67}$$

здесь V — потенциальная энергия, обусловленная ядром щелочного атома; v_s — потенциальная энергия поля s-го возмущающего атома. Чтобы получить средний энергетический сдвиг, мы рассмотрим уравнение для волновой амплитуды ψ, усредненной по области, содержащей большое количество инородных атомов, но размеры которой малы по сравнению с длиной волны электрона. В пределах такой области V заметно не изменяется и тогда получается

$$\overline{\nabla^2\psi} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\overline{\psi} - \frac{8\pi^2 m}{h}\sum \overline{v_s\psi} = 0; \tag{3.68}$$

здесь черта сверху обозначает усреднение.

Оценим теперь величину $\overline{v_s\psi}$. Для этой цели удобно выбрать начало координат в центре s-го атома. Рассмотрим область S, охватывающую этот атом и имеющую размеры, большие, чем область v_s, но малые по сравнению с расстоянием между соседними атомами, а следовательно, малые по сравнению с длиной волны электрона. Во всей области отрицательную потенциальную энергию V, обусловленную ядром щелочного атома, можно считать постоянной и равной V_s. Волновое уравнение в пределах области S в новой системе координат примет вид

$$\nabla^2\psi + \left(k_s^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2}v_s\right)\psi = 0, \tag{3.69}$$

где $k_s^2 = 2m(E - V_s)/\hbar^2$. Поскольку v_s за пределами S пренебрежимо мало, то вполне достаточно для решения задачи найти ψ из уравнения (3.69).

Уравнение (3.69) имеет точно такой же вид, как и уравнения, встречающиеся в любой задаче по упругому рассеянию (см. § 2, п. 2). Потенциальная энергия v_s вызывает искажение тех плоских волн, амплитуда которых удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0.$$

---

[1]) Приводимое ниже рассмотрение было проведено Ферми [76]; см. также работу [77].

При использовании обычного решения в виде парциальных волн, соответствующих различным моментам количества движения, ясно, что в отношении рассматриваемых больших длин волн заметное возмущение от действия потенциала v_s будут испытывать только волны с нулевым моментом количества движения относительно центра s-го атома (см. § 2, п. 2). Другие волны около центра s-го атома будут иметь настолько малые амплитуды, что их вклад в произведение $\overline{v_s\psi}$ окажется пренебрежимо малым.

Волны с нулевым моментом количества движения относительно центра ($r=0$) s-го атома сферически симметричны, так что для наших целей можно считать

$$\psi=\frac{u(r)}{r},$$

где

$$u\sim A\sin(k_s r+\eta_0);$$

здесь η_0 — фазовый сдвиг, вызванный полем v_s возмущающего атома (см. § 2, п. 2).

Далее, поскольку k_s и η_0 очень малы, то, не рассматривая добавление целых кратных π, что несущественно, можно написать

$$u\sim Ak_s\left(r+\frac{\eta_0}{k_s}\right).$$

При таких значениях r, u, однако, должно быть почти равно $r\bar{\psi}$, так что $A=\bar{\psi}/k$. Для возмущающих атомов предельное значение эффективного сечения упругого рассеяния при малых скоростях электронов равно $4\pi a^2$, где $a^2=\eta_0^2/k_s^2$. Поэтому

$$u\sim(r+a)\bar{\psi}, \tag{3.70}$$

где a должно быть, по-видимому, величиной порядка газокинетического радиуса возмущающего атома.

Теперь для оценки $\overline{v_s\psi}$ имеем

$$\overline{v_s\psi}=\frac{4\pi}{W}\int_0^R v_s u r dr,$$

где верхний предел R велик по сравнению с размерами области действия v_s и мал по сравнению с $1/k_s$, а $W={}^4/_3\pi R^3$. Используя (3.69), получаем

$$\frac{4\pi}{W}\int_0^R v_s u r dr=\frac{h^2}{2\pi mW}\int_0^R\left(\frac{d^2u}{dr^2}+k_s^2u\right)rdr$$
$$=\frac{h^2}{2\pi mW}\left[r\frac{du}{dr}-u\right]_0^R+\frac{k_s^2h^2}{8\pi^2m}\bar{\psi}.$$

Поскольку $u(0)=0$, а при верхнем пределе справедливо соотношение (3.70), то

$$\overline{v_s\psi}=-\frac{ah^2}{2\pi mW}\bar{\psi}+\frac{k_s^2h^2}{8\pi^2m}\bar{\psi}.$$

Второй член правой части по сравнению с первым пренебрежимо мал, так как оба значения и k_sR и k_sa много меньше единицы.

Если на единицу объема приходится N возмущающих атомов, то, заменяя W на $1/N$, можно найти $\sum\overline{v_s\psi}$. После подстановки в уравнение (3.68) это приводит к

$$\nabla^2\bar{\psi}+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{ah^2N}{2\pi m}-V\right)\bar{\psi}=0. \tag{3.71}$$

Таким образом, влияние инородных атомов в среднем приводит к уменьшению энергии валентного электрона, равному $ah^2N/2\pi m$, т. е. к сдвигу по частоте

$$\Delta\nu = -\frac{ahN}{2\pi m},$$

причем $4\pi a^2$ — предельное значение эффективного сечения возмущающих атомов при малых скоростях электронов.

Проявление этого эффекта зависит от знака a. Оно не связано с величиной эффективного сечения упругого рассеяния для данных возмущающих атомов. Однако если фаза η_0 приближается к своему пределу при малых скоростях $s\pi$ сверху, то a будет положительно, если снизу, то a будет отрицательно. В первом случае эффективное сечение будет обладать минимумом при малых энергиях электронов, так что, если возмущающие атомы испытывают влияние эффекта Рамзауэра—Таунсенда при взаимодействии с медленными электронами (см. § 2, п. 3), в результате должен возникнуть сдвиг частоты в красную сторону. В противоположном случае будет наблюдаться сдвиг в сторону больших частот.

Энергия поляризации определяется соотношением

$$\Delta E_p = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2\sum_s\frac{1}{R^4},$$

где R_s — расстояние s-го возмущающего атома от ядра атома щелочного металла. Сумма по всем возмущениям приближенно выражается соотношением

$$\sum\frac{1}{R_s^4} = 4\pi N\int_{R_0}^{\infty}\frac{R^2dR}{R^4},$$

где нижний предел R_0 — среднее расстояние $({}^3/_4\pi N)^{1/3}$ возмущающего атома от ядра щелочного металла. Эти соотношения дают сдвиг по частоте

$$\Delta\nu_p = -10\left(\frac{\varepsilon^2}{h}\right)\alpha N^{4/3}$$

в красную сторону, который обычно мал по сравнению со сдвигом, обусловленным первым из рассмотренных эффектов.

Многие экспериментаторы [78—82] проводили измерения сдвига высших уровней главных серий спектров атомов щелочных металлов, вызванного возмущением от добавления примесей различных инородных газов. Результаты этих измерений находятся в хорошем согласии с теорией, и до настоящего времени ими ограничиваются данные по предельным значениям эффективных сечений упругого рассеяния электронов с предельно малыми скоростями различными атомами и молекулами.

Эти измерения показывают, что сдвиг высших термов не зависит ни от выбора щелочного атома, ни от выбора данного конкретного терма. Инертные газы Ar, Kr и Xe, в которых проявляется эффект Рамзауэра, вызывают уширение с сильной асимметрией в направлении больших длин волн; тогда как He, Ne и Hg, в которых эффект Рамзауэра не наблюдается, приводит к уширению с асимметрией в направлении коротких волн. Эти результаты показаны на фиг. 90.

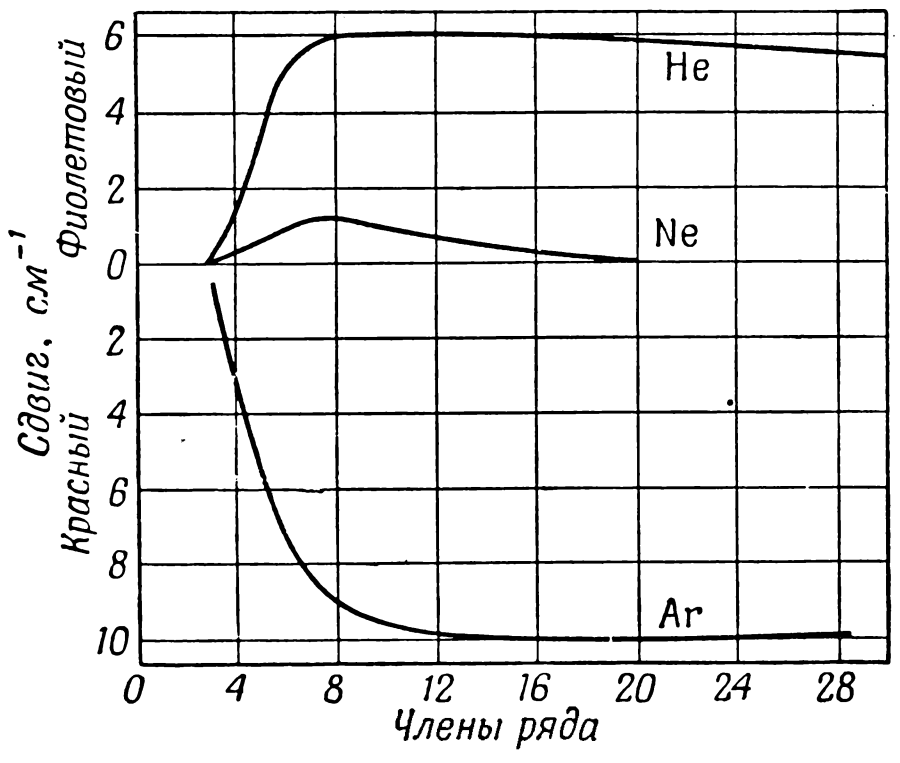
В табл. 17 приведены значения пределов эффективного сечения упругого рассеяния для различных газов при малых скоростях электронов, полученные из измерения сдвигов, а также значения эффективных сечений, измеренные прямыми методами для самых низких из использованных в соответствующих экспериментах скоростей электронов. Согласие между двумя значениями эффективного сечения для гелия, найденного из измерения сдвигов, с сечением,

Таблица 17

Эффективные сечения упругого рассеяния очень медленных электронов различными газами

Газ	Q, полученное из сдвига, обусловленного давлением	Q, измеренное непосредственно	
		энергия электрона, *эв*	Q, единицы πa_0^2
He	4,94 [79], 5,03 [82]	0,03	4,88 [83]
Ne	0,073 [79], 0,078 [82]	0,2	1,0 [60]
Ar	8,01 [79], 7,70 [82]	0,03	0,83 [83]
Kr	38,7 [81]	0,6	6,38 [59]
Xe	132 [80]	0,2	18,4 [59]
Hg	11,9 [80]	1	80—95 [84]
N_2	1,6 [79]	—	3,2 [83]
H_2	3,92 [85, 78]	—	7,8 [83]

непосредственно измеренным при очень низкой энергии электронов [83], вполне удовлетворительное. Интересно отметить, что для криптона и особенно для аргона и ксенона эффективное сечение для электронов должно еще быстро возрастать при их энергии меньше 0,25 *эв*. Большая величина, полученная для предельного значения сечения при очень малых скоростях в ксеноне, равная $132\pi a_0^2$, указывает, что в этом случае почти выполняются резонансные условия, т. е. атомное поле ксенона как раз почти такое, которое необходимо для получения стабильного связанного состояния Xe^-. С другой стороны, для ртути предельное эффективное сечение оказывается значительно ниже величины, непосредственно измеренной при самых малых энергиях электронов (≈ 1 *эв*).



Фиг. 90. Сдвиг от эффекта давления линий главной серии Cs в He, Ne и Ar.

Сдвиг направлен в красную или фиолетовую сторону в зависимости от того, наблюдается или нет в данном газе эффект Рамзауэра.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ РАЗРЕШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА[1]

Известно, что разрешающая способность электронного микроскопа принципиально должна превышать разрешение оптического микроскопа, поскольку в первом могут быть использованы значительно меньшие длины волн. Однако при оценке верхнего предела разрешения, которое может быть получено в электронном микроскопе, следует учесть некоторые дополнительные соображения.

Первое следует из того факта, что рассеяние быстрых электронов происходит главным образом на малые углы, поэтому апертурный угол объектива α очень мал. По теории Аббе минимальное расстояние a между двумя точками на светящемся образце, необходимое для того, чтобы на получен-

[1]) Полный обзор работ по электронному микроскопу см. в работе Габора [86].

ном в микроскопе изображении они воспринимались как раздельные объекты, определяется соотношением

$$a = \frac{0{,}6\lambda}{\sin\alpha}, \tag{3.72}$$

где λ — длина волны рассматриваемого излучения. Из уравнения (3.34) видно, что при упругом рассеянии для атомов с данным атомным номером Z вместо α может быть взято значение $\theta_1 = Z^{1/3}/180\beta\gamma$, где β — отношение скорости электрона к скорости света, а $\gamma = (1-\beta^2)^{-1/2}$. Как это следует из § 3, п. 9, неупругое рассеяние дает меньший предельный угол, поэтому оценить a можно, подставляя вместо α в уравнение (3.72) значение θ_1. Это дает

$$\begin{aligned} a &= \frac{108h\gamma}{mcZ^{1/3}}, \\ &\approx \frac{5a_0}{Z^{1/3}}. \end{aligned} \tag{3.73}$$

К этому следует добавить эффективный атомный радиус для сильного рассеяния, который по порядку величины составляет $a_0/Z^{1/3}$. Тогда оказывается, что для большинства атомов предел разрешения, налагаемый теорией Аббе, находится между $^1/_2$ и 2Å [87].

Второе соображение возникает при рассмотрении контрастности изображения, получающегося в электронном микроскопе. Если в оптическом микроскопе контрастность обусловлена главным образом поглощением в образце, то в электронном приборе эта причина составляет малую долю. Здесь контрастность главным образом определяется изменением фазовых сдвигов электронных волн при прохождении через образец. Если образец очень тонкий, то падающие плоские электронные волны будут когерентны с упруго рассеянными волнами и контрастность будет получена за счет интерференционных эффектов, обусловленных сдвигом фаз. С другой стороны, если падающая и рассеянная волны некогерентны, контрастность все же будет получаться за счет потерь электронов, вызванных рассеянием на такие большие углы, при которых электроны не попадают в апертурную диафрагму объектива. Это рассеяние также обусловлено сдвигом фазы падающей волны, вызванным образцом. В обоих случаях контрастность зависит от атомного номера рассеивающих атомов и накладывает более строгие ограничения, чем те, которые следуют из формулы Аббе.

Контрастность g можно определить как

$$g = \frac{\{I(\infty) - I(0)\}}{I(\infty)}, \tag{3.74}$$

где $I(\infty)$ и $I(0)$ — предельные значения $I(\rho)$, плотности в плоскости изображения при соответствующих расстояниях от центра изображения ρ. Предположим, что для того, чтобы наблюдаемое изображение могло быть зарегистрировано на фотопластинке, g должно быть больше 0,1.

В первом когерентном случае [88, 89] интенсивность рассеянной волны распределяется по кругу радиуса a, определяемого из (3.73). Если A — амплитуда плоской падающей волны, а Q_0 — эффективное сечение упругого рассеяния, то корень квадратный из среднего квадрата амплитуды рассеянной волны в пределах этого круга будет равен $(A^2Q_0/\pi a^2)^{1/2}$. Следовательно, в уравнении (3.74) вместо $I(\infty)$ можно взять A^2, а вместо $I(0)$ взять $\{A \pm (A^2Q_0/\pi a^2)^{1/2}\}^2$, что дает

$$\begin{aligned} g &= 1 - \left\{1 \pm \left(\frac{Q_0}{\pi a^2}\right)^{1/2}\right\}^2, \\ &= 2\left(\frac{Q_0}{\pi a^2}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Из уравнения (3.34) имеем

$$Q_0 = 2\pi \int I(0) \sin 0 d0, \approx 0{,}6\lambda^2 Z^{4/3}, \tag{3.75}$$

так что

$$g \approx 0{,}008 Zc/v.$$

Как следует из этого соотношения, принципиально было бы возможно наблюдать атом с $Z > 7$ при энергии падающих электронов 60 *кэв*.

Когда контрастность определяется некогерентным рассеянием за пределами апертурной диафрагмы, можно считать, что $I(0) = A^2(1 - Q'/\pi a^2)$, где a — наименьшее разрешаемое расстояние, а Q' — эффективное сечение упругого рассеяния на углы, бóльшие, чем апертурный угол [88,89]. Теперь из уравнения (3.74) имеем

$$g \approx \frac{Q'}{\pi a^2}, \tag{3.76}$$

где Q' можно вычислить точно так же, как и Q_0, пользуясь (3.34), а практически для наших целей Q' может быть взято равным Q_0. Это соотношение по сравнению с предыдущим случаем накладывает более серьезные ограничения. Как видно, при той же апертуре, что и в первом случае, и теоретической величине a, соответствующей уравнению (3.73), едва ли будут различимы даже самые тяжелые атомы. При разрешении, достигнутом в электронных микроскопах в настоящее время, a составляет около 10^{-7} *см*. При энергии электронов 60 *кэв* нужно, чтобы Z в соответствии с уравнением (3.75) было больше 1600, если для g необходимо разрешение больше 0,1. Даже если принять менее жесткое требование $g > 0{,}02$, то предельная величина $Z > 500$. Это указывает на то, что даже для таких тяжелых атомов, как золото, нельзя наблюдать конфигурации, состоящие менее чем из 6 атомов.

До сих пор мы не рассматривали влияние аберрации линз на характеристики электронного микроскопа. Наиболее важной из них является сферическая аберрация главным образом потому, что в существующих конструкциях ее невозможно скорректировать. Это препятствие неизбежно, если, как это имеет место в настоящее время, электрические и магнитные поля, образующие систему линз, аксиально симметричны и не имеют источников электрического поля и вихрей магнитного поля вблизи оптической оси, а также не изменяются во времени. Хотя сферическая аберрация уменьшает разрешающую силу, она совсем не обязательно должна уменьшать контрастность. Последнее объясняется тем, что она вызывает дополнительный сдвиг фазы электронной волны, который добавляется к сдвигу, вызванному образцом, так что непоглощающий образец может оказаться видимым, даже если ни одного электрона не будет рассеяно за пределы ограничивающей апертуры.

Однако, как указал Шерцер [90], улучшение разрешающей способности путем уменьшения сферической аберрации увеличит контрастность изображения атома, если только предел разрешения a выше 1 Å.

С другой стороны, для данного значения a контрастность может быть улучшена введением некоторой сферической аберрации. Подробности, относящиеся к этим вопросам, читатель может найти в оригинальной статье.

Хотя положение еще недостаточно выяснено, чтобы можно было определенно предсказать предельные характеристики электронного микроскопа, из предыдущего рассмотрения кажется вероятным, что по крайней мере самые тяжелые атомы можно будет увидеть.

Мортон и Шифф [18] предложили еще одно применение теории рассеяния электронов к электронному микроскопу. Очень трудно определить толщину образцов в направлении, параллельном оптической оси прибора. Мортон

и Шифф предложили определять этот размер из распределения интенсивности по изображению. Если Q' — полное эффективное сечение столкновений атомов образца для рассеяния на углы, большие чем апертурный угол α, то интенсивность при прохождении образца изменится в e^{-NQx} раз, где x — толщина образца, N — число атомов в 1 $см^3$ (см. гл. 1, § 2). Следовательно, если I_0 — интенсивность, соответствующая прохождению только через материал, поддерживающий образец, а I — через этот материал и образец, то

$$x = \frac{1}{NQ'} \ln \frac{I_0}{I} . \tag{3.77}$$

Для определения Q' использовались приближенные выражения (3.34) и (3.66).

В случае не очень толстого металлического образца, когда многократным рассеянием можно пренебречь,

$$Q' = Q'_0 + Q'_{\text{in}},$$

где Q'_0 и Q'_{in} соответствуют упругому и неупругому рассеяниям. Значение Q'_0 уже приводилось выше в (3.75). Значение Q'_{in} можно вычислить, пользуясь соотношением (3.66), что дает

$$\begin{aligned} Q'_{\text{in}} &= \int_0^{\pi} I_n(\theta) \sin\theta d\theta, \\ &= B\left(\frac{\hbar}{mv}\right)^2 \ln\left(\frac{2}{\theta_2}\right), \quad \alpha < \theta_2, \\ &= B\left(\frac{\hbar}{mv}\right)^2 \ln\left(\frac{2\theta_2}{\alpha^2}\right), \quad \theta_2 < \alpha < \theta_3; \end{aligned} \tag{3.78}$$

углы θ_2 и θ_3 определяются в § 3, п. 9, а значения B для различных атомов и ионов приведены в табл. 17.

Для металлического образца появляется также член Q'_f, соответствующий рассеянию свободными электронами. Мортон и Шифф показали, что приближенно

$$\begin{aligned} Q'_f &= 8\pi\nu \left(\frac{\varepsilon^2}{mv^2\gamma}\right)^2 \left\{\left(\frac{3}{4\alpha\theta_4}\right) - \left(\frac{3}{8\theta_4^2}\right) + \left(\frac{\alpha}{16\theta_4^3}\right)\right\}, \quad \alpha < 2\theta_4, \\ &= 4\pi\nu \left(\frac{\varepsilon^2}{mv^2\gamma\alpha}\right)^2, \quad \alpha > 2\theta_4, \end{aligned} \tag{3.79}$$

где ν — число свободных электронов на атом и

$$\theta_4 = \left(\frac{h}{mv\gamma}\right)\left(\frac{3\nu N}{8\pi}\right)^{1/3}.$$

Остальные значения определены выше.

Пользуясь этими формулами и зная плотность образца, можно получить значение x из измерений отношения I_0/I. Примеры, иллюстрирующие такой метод, приведены в статье Мортона и Шиффа [1]).

---

[1]) Исследование разрешающей способности электронного микроскопа приводится в обзоре [97], где выведена формула для определения разрешающей способности прибора с учетом сферической и хроматической аберраций приосевого остигматизма и диффракционных искажений. Приведены расчеты для реальных параметров электронного микроскопа.— *Прим. ред.*

3. ВЛИЯНИЕ НЕУПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ В ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛАКЕ, ДИФФУНДИРУЮЩЕМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В гл. 1, § 5, п. 2 было получено для стационарного состояния распределение скоростей электронов, диффундирующих через газ, при давлении газа p под действием однородного электрического поля F; при этом делалось допущение, что средняя энергия электронов, будучи много больше энергии атомов газа, все же настолько мала, что неупругими столкновениями можно пренебречь. Это условие во многих случаях является серьезным ограничением, например при изучении явлений газового разряда. Поэтому были найдены приближенные методы, учитывающие потери энергии вследствие наличия неупругих столкновений. Эти методы все же ограничены и относятся к электронам, средняя энергия которых несколько меньше энергии возбуждения, поэтому неупругие столкновения влияют главным образом на „хвост“ распределения, относящийся к большим энергиям. Наиболее подробные расчеты были выполнены Драйвестейном [91] для неона и Смитом [92] для гелия.

Использованный ими метод заключается, по существу, в следующем. Из гл. 1, § 5, п. 2 следует, что функция распределения по скоростям в случае, когда можно пренебречь неупругим рассеянием, была получена путем приравнивания числа $cd\gamma$ электронов, уходящих из элементов $d\gamma\,(=d\xi\,d\eta\,d\zeta)$ пространства скоростей за счет действия приложенного поля F, величине $(b-a)$, где a и b соответственно равны числу электронов, выходящих и входящих в элемент объема $d\gamma$ в 1 *сек* в результате столкновений. Если средняя энергия электронов мала по сравнению с энергией возбуждения, то вкладом неупругих столкновений в b можно пренебречь. Вклад в a будет равен $NQ_{\text{in}}vf$, где N — число атомов газа в 1 $см^3$, а Q_{in} — эффективное сечение неупругого рассеяния при скорости электронов $v\,(=(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{1/2})$. Если этот член подставить в уравнение (1.18), то уравнение (1.20)

$$\left(\frac{eF}{m}\right)\frac{\partial f_0}{\partial v}=-NQ_d v f_1$$

останется неизменным, а (1.21) заменится уравнением

$$\left(\frac{eF}{3m}\right)\frac{\partial v^2 f_1}{\partial v}=\left(\frac{mN}{M}\right)\frac{\partial}{\partial v}(v^4 Q_d f_0)-NQ_{\text{in}}v^3 f_0 \qquad (3.80)$$

(обозначения те же, что и в гл. 1, § 5, п. 2); здесь Q_{in} равно нулю, если $^1/_2 mv^2 < E_a$ — энергии возбуждения, поэтому для этих значений функция распределения останется неизменной. Для тех значений v, для которых $^1/_2 mv^2 > E_a$, членом в правой части уравнения (3.80), отвечающим потерям за счет упругого рассеяния по сравнению с членом соответствующим неупругому рассеянию, можно пренебречь. Отбрасывая его, получаем [1])

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(v\,\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)=-\frac{3m^2}{e^2F^2l^2}\,\alpha v^3 f_0, \qquad (3.81)$$

где $\alpha\,(=Q_{\text{in}}/Q_d)$ — функция v и $l\,(=1/NQ_d)$ — средний свободный диффузионный пробег. Таким образом, зная α и l из эксперимента и теории и решая это уравнение, можно определить f_0 с точностью до двух произвольных

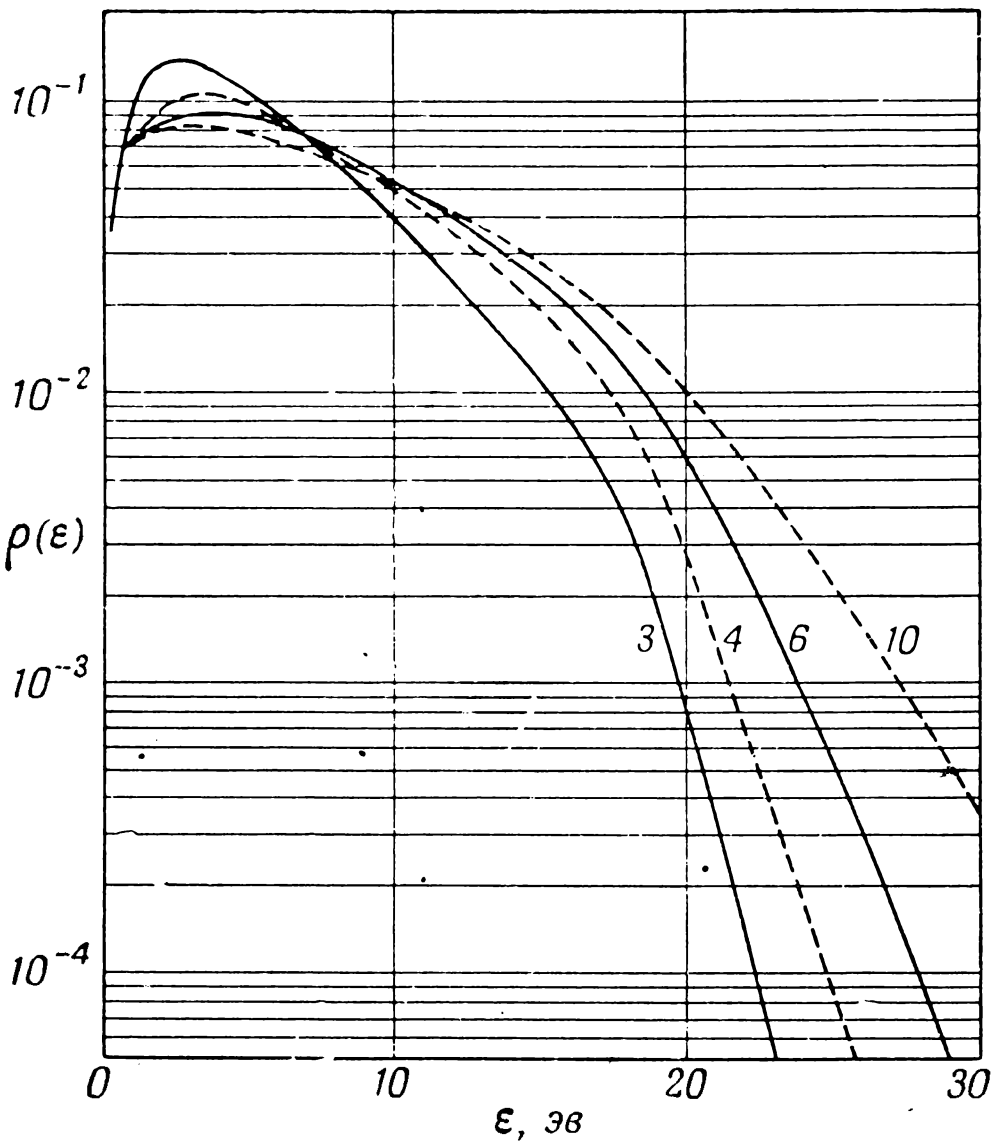
---

[1]) В терминах функции распределения по энергиям $\rho(\varepsilon)\,(=fv/m)$, где $\varepsilon=^1/_2 mv^2$, уравнение можно записать в виде $(d^2\rho/d\varepsilon^2)=(3\alpha/\varepsilon^2F^2l^2)\,\rho$, причем используется предположение, что $E_a \gtrsim eFl$, которое справедливо, если средняя энергия электронов мала по сравнению с энергией возбуждения.

констант. Константы могут быть выбраны из условий, чтобы обе функции f_0 для этих двух случаев при $v=(2E_a/m)^{1/2}$ плавно сопрягались и чтобы

$$4\pi\int_0^\infty f_0(v)\,v^2dv=1.$$

На фиг. 91 показано несколько функций распределения $\rho(\varepsilon)(=vf(v)/m)$, вычисленных Смитом [93] для гелия при различных значениях F/p, при этом



Фиг. 91. Вычисленные функции $\rho(\varepsilon)$ распределения по энергиям электронов в He при различных значениях F/p с учетом влияния неупругого рассеяния.

Около кривых указаны значения F/p в $\frac{в}{см}$ /мм рт. ст.

использовались величины эффективных сечений упругих столкновений, приведенные Майер-Лейбницом (см. гл. 2, § 5, п. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott, Sneddon, Wave Mechanics and its Applications, Oxford, 1948.
2. Hartree, Rep. Progr. Phys., **11,** 113 (1946—1947).
3. Bush, Caldwell, Phys. Rev., **38,** 1898 (1931).
4. Mott, Massey, The Theory of Atomic Collisions, 2nd ed, Oxford, 1949 (см. перевод Мотт, Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1952).
5. Jeffreys, Proc. Lond. Math. Soc., (2), **23,** 428 (1923).
6. Langer, Phys. Rev., **51,** 669 (1937).
7. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc., **25,** 304 (1929).
8. Holtsmark, Zs. f. Phys., **55,** 437 (1929).
9. Holtsmark, Zs. f. Phys., **66,** 49 (1930).
10. Allis, Morse, Zs. f. Phys., **70,** 567 (1931).
11. Slater, Phys. Rev., **36,** 57 (1930).
12. Morse, Rev. Mod. Phys., **4,** 577 (1932).
13. Bullard, Massey, Proc. Roy. Soc., **130A,** 579 (1931).

14. Childs, Massey, Proc. Roy. Soc., **141A,** 473 (1933).
15. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **138A,** 469 (1932).
16. McMillen, Phys. Rev., **46,** 983 (1934).
17. Williams, Proc. Roy. Soc., **139A,** 163 (1933).
18. Morton, Schiff, Journ. Appl. Phys., **12,** 759 (1941).
19. Hughes, McMillen, Webb, Phys. Rev., **41,** 154 (1932).
20. Henneberg, Naturwiss., **20,** 561 (1932).
21. Childs, Massey, Proc. Roy. Soc., **142A,** 509 (1933).
22. Macdougall, Proc. Roy. Soc., **136A,** 549 (1932).
23. Oppenheimer, Phys. Rev., **32,** 361 (1928).
24. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **132A,** 605 (1931).
25. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **136A,** 289 (1932).
26. Morse, Allis, Phys. Rev., **44,** 269 (1933).
27. Bates, Massey, Proc. Roy. Soc., **192A,** 1 (1947).
28. Bethe, Ann. d. Phys., **5,** 325 (1930).
29. Bates, Fundaminsky, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc., **243A,** 93 (1950).
30. Bates, Fundaminsky, Leech, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc., **243A,** 117 (1950).
31. Bates, Massey, Pearse, Report on the Emission Spectra of the Night Sky and Aurora, Phys. Soc., 97 (1948).
32. Bondy, Hoyle, Lyttleton, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **107,** 184 (1947).
33. Rosseland, Theoretical Astrophysics, Oxford, 1936.
34. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **140A,** 613 (1933).
35. Whiddington, Woodroofe, Phil. Mag., **20,** 1109 (1935).
36. Womer, Phys. Rev., **45,** 689 (1934).
37. Van Atta, Phys. Rev., **38,** 876 (1936).
38. Whiddington, Taylor, Proc. Roy. Soc., **145A,** 465 (1934).
39. Christhof, Ann. d. Phys., **23,** 51 (1935).
40. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **144A,** 596 (1934).
41. Burhop, Proc. Cambr. Phil. Soc., **36,** 43 (1940).
42. White, Introduction to Atomic Spectra, New York.
43. Yamanouchi, Inui, Amemiya, Proc. Phys. Math. Soc., Japan, **22,** 847 (1940).
44. Hebb, Menzel, Appl. Journ., **92,** 408 (1940).
45. Woudenberg, Milatz, Physica, **8,** 871 (1941).
46. Dorrestein, Physica, **9,** 447 (1942).
47. Penney, Phys. Rev., **39,** 467 (1932).
48. Bricout, Journ. de Phys. et le Radium, **9,** 88 (1928).
49. Arnot, Baines, Proc. Roy. Soc., **151A,** 256 (1935).
50. Яворский, ДАН СССР, **48,** 175 (1945).
51. Hanle, Schaffernicht, Ann. d. Phys., **6,** 905 (1930).
52. Фабрикант, ДАН СССР, **16,** 263 (1937).
53. Skinner, Proc. Roy. Soc., **112A,** 642 (1926).
54. Penney, Proc. Nat. Acad. Sci., **18,** 231 (1932).
55. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **146A,** 880 (1934).
56. Arnot, Proc. Roy. Soc., **133A,** 615 (1921).
57. Ramsauer, Ann. d. Phys., **66,** 546 (1921).
58. Brüche, Ann. d. Phys., **84,** 279 (1927).
59. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **3,** 536 (1929).
60. Normand, Phys. Rev., **35,** 1217 (1930).
61. Smith, Phys. Rev., **36,** 1293 (1930).
62. Elsasser, Zs. f. Phys., **45,** 522 (1927).
63. Goldsteen, Ann. d. Phys., **19,** 305 (1933).
64. Massey, Mohr, Proc. Cambr. Phil. Soc., **31,** 604 (1935).
65. Kiang, Ma, Wu, Chinese Journ. Phys., **2,** 117 (1936).

66. Wu, Phys. Rev., **58,** 1114 (1940).
67. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **144A,** 596 (1934).
68. Ledsham, Thesis, London, 1951.
69. Латышев, Лейпунский, Zs. f. Phys., **65,** 111 (1930).
70. Mohler, Journ. Res. Bur. Stand., **9,** 493 (1932).
71. Killian, Phys. Rev., **35,** 1238 (1930).
72. Richtmyer, Phys. Rev., **49,** 1 (1936).
73. Parratt, Phys. Rev., **50,** 1 (1936).
74. Shaw, Parratt, Phys. Rev., **50,** 1006 (1936).
75. Morse, Phys. Zs., **33,** 443 (1932).
76. Fermi, Nuovo Cimento, **11,** 157 (1934).
77. Margenau, Watson, Rev. Mod. Phys., **8,** 22 (1936).
78. Amaldi, Segrè, Nuovo Cimento, **11,** 145 (1934).
79. Füchtbauer, Schulz, Brandt, Zs. f. Phys., **90,** 403 (1934).
80. Füchtbauer, Gössler, Zs. f. Phys., **93,** 648 (1935).
81. Füchtbauer, Reimers, Zs. f. Phys., **95,** 1 (1935).
82. Tsi-Zè, Shang-Yi, Phys. Rev., **51,** 567 (1937).
83. Wahlin, Phys. Rev., **37,** 260 (1931).
84. Brode, Proc. Roy. Soc., **109A,** 397 (1925).
85. Amaldi, Sergè, Nature, **133,** 141 (1934).
86. Gabor, The Electron Microscope, London, 1944.
87. Schiff, Phys. Rev., **61,** 721 (1941).
88. Zworykin, Morton, Rambery, Hillier, Vance, Electron Optics and the Electron Microscope, New York, 1945.
89. Boersch, Zs. f. Naturforsch., **2A,** 615 (1947).
90. Scherzer, Journ. Appl. Phys., **20,** 20 (1949).
91. Druyvestyn, Physica, **3,** 65 (1936).
92. Smit, Physica, **3,** 643 (1936).
93*. Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, Mac Gillavry, Veenendaal, Acta crystallogr., № 8, (1955).
94*. Borowitz, Klein M., Phys. Rev., **103,** 612 (1956).
95*. Geltman, Phys. Rev., **102**. 171 (1956).
96*. Hart, Gray, Guier. Phys. Rev., **101,** 84 (1956).
97*. Inoye, Mem. Engng. Kyoto Univ. (Tokyo), **16,** № 3, 113 (1954).
98*. Амбарцумян В. А. и др., Теоретическая физика, М., 1942.
99*. Rothenstein, Proc. Phys. Soc., **67A,** № 8, 673 (1954).
100*. Schwebel, Phys. Rev., **103,** 814 (1956).
101*. Wannier, Phys. Rev., **90,** 817 (1953).

Глава 4

СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ

При столкновениях электронов с молекулами возникает ряд дополнительных важных эффектов, которые не наблюдаются при столкновениях с атомами. При упругом рассеянии имеет место интерференция электронных волн, рассеянных различными атомами молекулы, что приводит к искажению углового распределения рассеянных электронов. Это явление может быть использовано для изучения структуры молекул (см. § 1, п. 5). Неупругие столкновения могут вызвать диссоциацию молекулы и возбудить вращательные и колебательные уровни ядер. Диссоциация молекулы под действием электронного удара обычно происходит в результате возбуждения определенного электронного уровня молекулы. Если молекула сложная, то имеется много возможных путей диссоциации. Детальные экспериментальные исследования, проведенные с большим количеством различных молекул, предоставили в наше распоряжение много ценных сведений относительно строения и свойств молекул.

§ 1. ДИФФРАКЦИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ

Если атомы, из которых состоит молекула, рассматривать как самостоятельные рассеивающие системы, то будет происходить интерференция электронных волн, рассеянных отдельными атомами молекулы. Природа этих эффектов зависит от формы и размеров молекулы. Изучение рассеяния электронов молекулами, находящимися в газообразной фазе, дает возможность получить сведения относительно структуры этих молекул. В 1915 г. Дебай [1] разработал теорию рассеяния рентгеновских лучей молекулами газа и начал экспериментальные работы на эту тему, которые уже к 1927 г. позволили получить весьма ценные результаты [2—4]. В 1931 г. Вирл [5] впервые применил для этих целей электроны. С тех пор было сделано большое количество важных работ, в которых, по существу, применялась разработанная им методика (см. п. 5). В настоящее время диффракция электронов является одним из наиболее плодотворных методов исследования структуры молекул.

Если рассматривать молекулу в виде совокупности отдельных атомов, то может быть легко построена теория упругого рассеяния быстрых электронов молекулами. Рассмотрим пучок электронов с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$, падающий на молекулу в направлении единичного вектора $\boldsymbol{n}_0$, которое мы примем за направление оси z. Если принять центр i-го атома за начало координат, то волновую функцию, характеризующую падающую волну единичной амплитуды и соответствующую ей рассеянную волну, возникающую в результате рассеяния на этом атоме, можно записать в виде

$$e^{ikz} + r^{-1}e^{ikr}f(\theta), \tag{4.1}$$

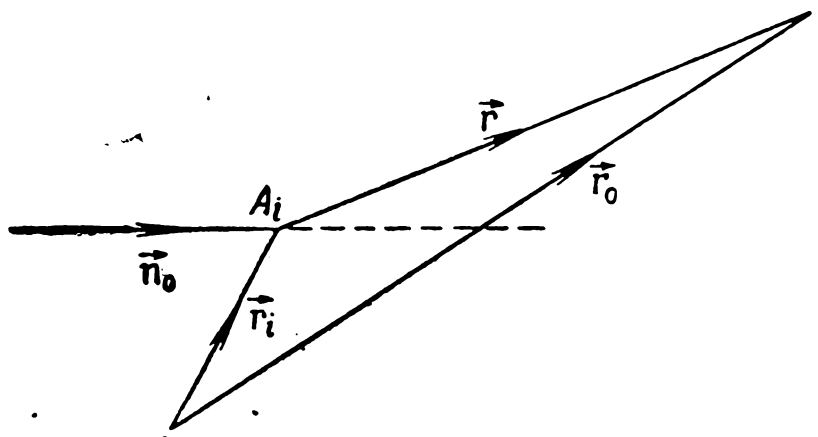
где r — расстояние от центра A_i атома, а θ — угол рассеяния (фиг. 92).

Перенесем начало координат в точку O, находящуюся внутри молекулы. Радиус-вектор i-го атома по отношению к новому началу координат обозначим через $\boldsymbol{r}_i$, тогда уравнение (4.1) запишется как

$$e^{ik(z_0 - z_i)} + \frac{e^{ik(r_0 - r_i)}}{|r_0 - r_i|} f_i(\theta),$$

где координаты, относящиеся к новому началу O, обозначаются индексом 0. Это выражение с фазой, соответствующей новому началу координат, примет вид

$$e^{ikz_0} + \frac{e^{ik|r_0 - r_i|}}{|r_0 - r_i|} e^{ikz_i} f_i(\theta).$$



Фиг. 92.

Далее, поскольку радиус-вектор точки наблюдения $\boldsymbol{r}_0$ является очень большой величиной по сравнению с $\boldsymbol{r}_i$, то приближенно можно написать

$$|r_0 - r_i| = r_0 - \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}_i,$$

где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор в направлении наблюдения, т. е. в направлении рассеяния. Это дает для волны, рассеянной i-ым атомом,

$$r_0^{-1} e^{ikr_0} e^{ik(n_0 - n)\cdot r_i} f_i(\theta). \tag{4.2}$$

Так как в этом выражении учитывается разность фаз между различными рассеивающими центрами, то результирующая амплитуда рассеянной молекулами волны может быть получена путем суммирования (4.2) по всем атомам i. Это дает для дифференциального сечения $I(\theta)\,d\Omega$ выражение

$$I(\theta) = \left| \sum_i e^{ik(n_0 - n)\cdot r_i} f_i(\theta) \right|^2 = \sum_i \sum_j f_i f_j^* e^{ik(n_0 - n)\cdot r_{ij}},$$

где

$$r_{ij} = r_i - r_j. \tag{4.3}$$

Формула (4.3) получена в предположении, что все молекулы имеют вполне определенную ориентацию относительно пучка электронов. Однако в действительности молекулы газа ориентированы беспорядочным образом, и поэтому наблюдаемое дифференциальное сечение может быть получено из уравнения (4.3) путем усреднения его по всем возможным ориентациям молекул. Это среднее значение можно вычислить, рассматривая каждый член уравнения (4.3) в отдельности.

Примем направление $\boldsymbol{n}_0 - \boldsymbol{n}$ за направление полярной оси, тогда среднее по всем возможным ориентациям вектора $\boldsymbol{r}_{ij}$ будет

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_{ij} \int_0^{\pi} \sin\theta_{ij}\, e^{isr_{ij}\cos\theta_{ij}}\, d\theta_{ij},$$

где θ_{ij}^0, φ_{ij}^0 — полярные углы вектора $\boldsymbol{r}_{ij}$ относительно $\boldsymbol{n}_0 - \boldsymbol{n}$, а

$$s = k|\boldsymbol{n}_0 - \boldsymbol{n}| = 2k \sin\frac{1}{2}\theta.$$

Вычисление интегралов приводит к

$$\bar{I}(\theta)=\sum_i\sum_j f_i f_j^* \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \tag{4.4}$$

Это уравнение справедливо только в том случае, если влиянием молекулярных связей на атомные поля можно пренебречь. Это условие выполняется при рассеянии быстрых электронов, которые взаимодействуют с внутренними полями атома, а не с молекулой в целом. Для таких электронов может быть применено приближение Борна (см. гл. 3, § 2, п. 4), которое дает

$$f_i(\theta)=\frac{2m\varepsilon^2}{\hbar^2}\frac{Z_i-F_i(\theta)}{s^2}$$

и

$$\bar{I}(\theta)=\frac{4m^2\varepsilon^4}{\hbar^4 s^4}\sum_i\sum_j (Z_i-F_i)(Z_j-F_j)\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \tag{4.5}$$

где F_i — формфактор, определение которого дано в (3.31).

Прежде чем рассматривать практическую возможность применения этих результатов к исследованию структуры молекул, необходимо учесть влияние неупругих столкновений, так как при использовании фотографических методов они создают фон, влияющий на контрастность между дифракционными максимумами и минимумами. Полное неупругое рассеяние можно рассматривать как некогерентное, причем оно может быть получено путем суммирования вкладов от различных атомов. Таким образом, для полного дифференциального сечения имеем

$$\bar{I}(\theta)=\frac{4m^2\varepsilon^4}{\hbar^4 s^4}\left\{\sum_i\sum_j (Z_i-F_i)(Z_j-F_j)\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}+4\sum_i S_i\right\}, \tag{4.6}$$

где S_i — функция, представляющая полное неупругое рассеяние от атома. Эта функция рассмотрена и табулирована в табл. 15.

Чтобы проанализировать возможность применения рассеяния электронов для определения структуры молекул, удобно переписать уравнение (4.6) в виде

$$\bar{I}(\theta)=\frac{K}{s^4}\left[\sum_i\left\{(Z_i-F_i)^2+4S_i\right\}+\sum_i\sum_j{}'(Z_i-F_i)(Z_j-F_j)\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}\right]. \tag{4.7}$$

В этом уравнении члены под знаком первой суммы не дают дифракционных эффектов. Члены, зависящие от структуры молекул, содержатся под знаком второй суммы, у которой индексы i и j всегда различны. Флюктуации, зависящие от угла и возникающие в результате этих членов, накладываются на фон, который с увеличением угла быстро уменьшается вследствие наличия множителя s^{-4}. Это создает известные трудности для точного определения структуры, которые, однако, можно преодолеть различными способами.

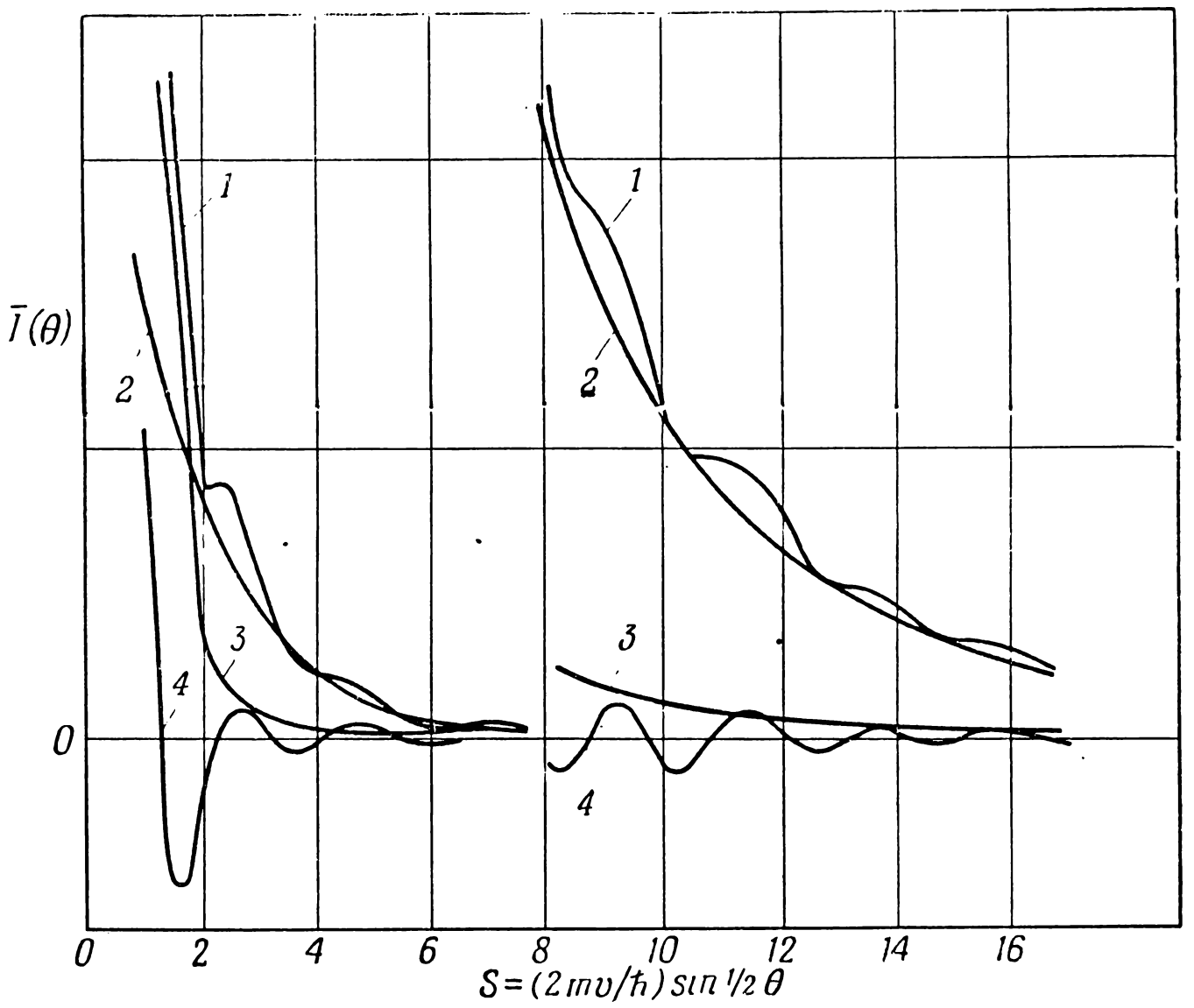
1. ПРИМЕНЕНИЕ К ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМУ УГЛЕРОДУ

Чтобы получить ясное представление о природе различных членов, из которых складывается значение $\bar{I}(\theta)$, полезно рассмотреть некоторый конкретный пример. В качестве такого примера возьмем четыреххлористый углерод, который изучен достаточно полно. Пользуясь таблицами величин F_i и S_i, а также зная структуру тетраэдра для CCl_4 (расстояние между атомами углерода и хлора равно 1,76 Å, а расстояние между соседними атомами хлора — 2,87 Å), можно получить кривые, приведенные на фиг. 93. Кривая *1* представляет изменение $\bar{I}(\theta)$ в функции s, в то время как кривые *2*, *3* и *4* иллюстрируют соответственно вклад от упругого рассеяния на атомах

$\sum_i (Z_i - F_i)^2/s^4$, от неупругого рассеяния на атомах $4\sum S_i/s^4$ и рассеяния, зависящего от структуры молекулы

$$\frac{1}{s^4}\sum_i \sum_j{}' (Z_i - F_i)(Z_j - F_j)\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}.$$

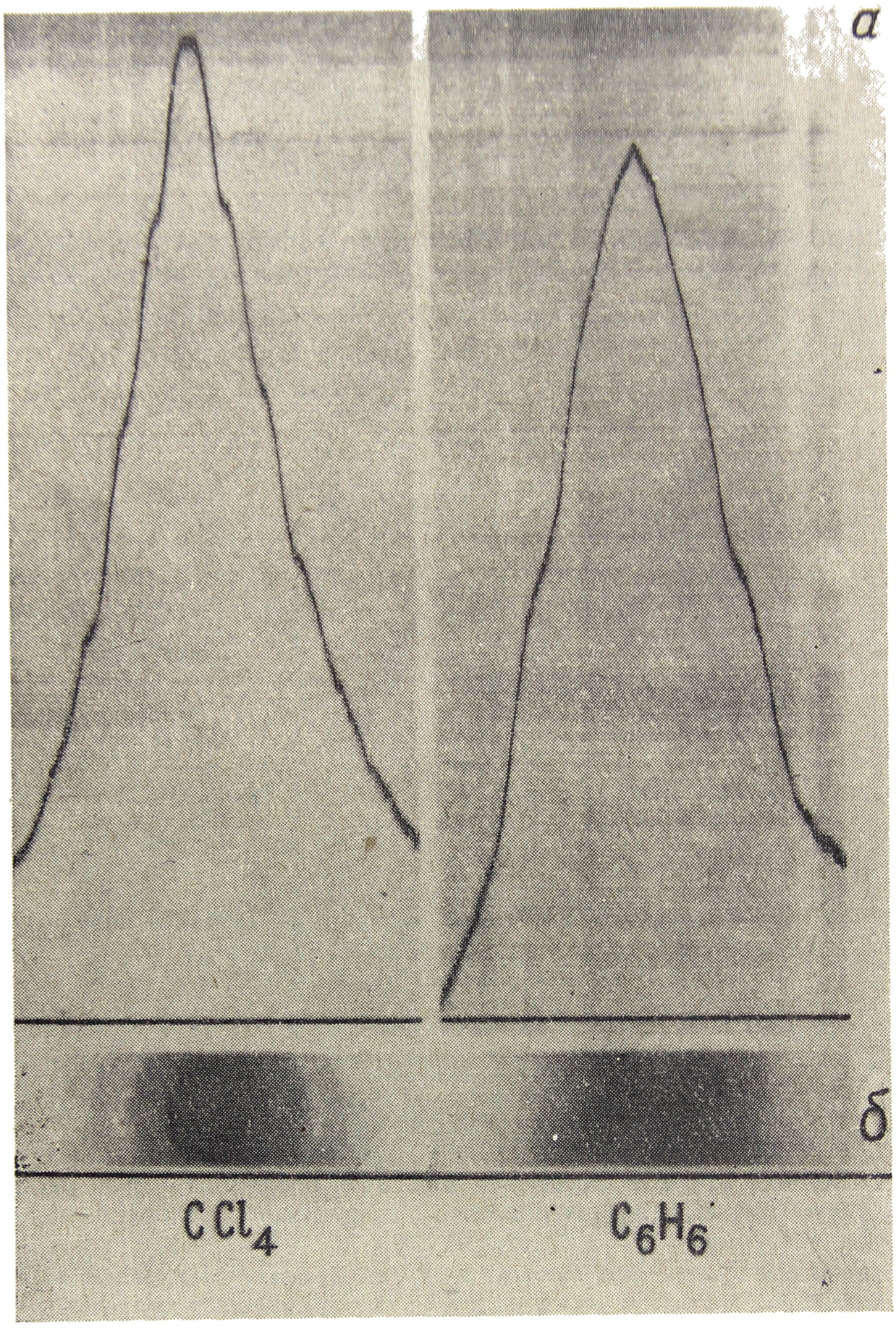
Из этих кривых видно, что уменьшение плавно меняющегося фона происходит с ростом s настолько быстро, что члены, зависящие от структуры



Фиг. 93. Вычисленное угловое распределение $\bar{I}(\theta)$ электронов (рассеянных молекулами CCl_4), из которого видны диффракционные эффекты, обусловленные тетраэдральной структурой.

Масштаб по оси ординат для значений $s>8$ увеличен в 100 раз. Кривая *1* представляет полную интенсивность рассеяния $\bar{I}(\theta)$; кривые *2, 3* и *4* — вклады, вносимые в $\bar{I}(\theta)$ упругим рассеянием на атомах, неупругим рассеянием на атомах и интерференционными эффектами.

молекулы, могут вызвать только небольшие флюктуации, но отнюдь не истинные максимумы и минимумы. Это ясно видно из кривых, которые были получены при микрофотометрировании диффракционных картин. На фиг. 94, *а* представлены кривые, полученные Вирлом для CCl_4 и C_6H_6. Изменение интенсивности во всем исследуемом диапазоне углов рассеяния настолько велико, что для получения заметного почернения пластинки при значительных углах рассеяния необходимо использовать такие интенсивности, при которых для малых углов рассеяния наступает насыщение пластинки (или даже уменьшение почернения). Это свойство пластинки проявляется еще сильнее при визуальном наблюдении диффракционных фотографий. Глаз очень чувствителен к резким изменениям интенсивности и как бы увеличивает контрастность, часто создавая видимость резко очерченных колец максимальной и минимальной интенсивности. Это видно из фиг. 94, *б*, на которой представлены фотографии, полученные Вирлом [5] для CCl_4 и C_6H_6. Эти фотографии сняты в тех же условиях, что и фотографии, с которых были получены микрофотометрические кривые, представленные на фиг. 94, *а*. Прежде чем приступить к рассмотрению способов интерпретации подобного рода фотографий, опишем экспериментальные методы, применяющиеся для их получения



Фиг. 94. Диффракция электронов на молекулах CCl_4 и C_6H_6, наблюдавшаяся Вирлом при использовании электронов с энергией 43 *кэв*.

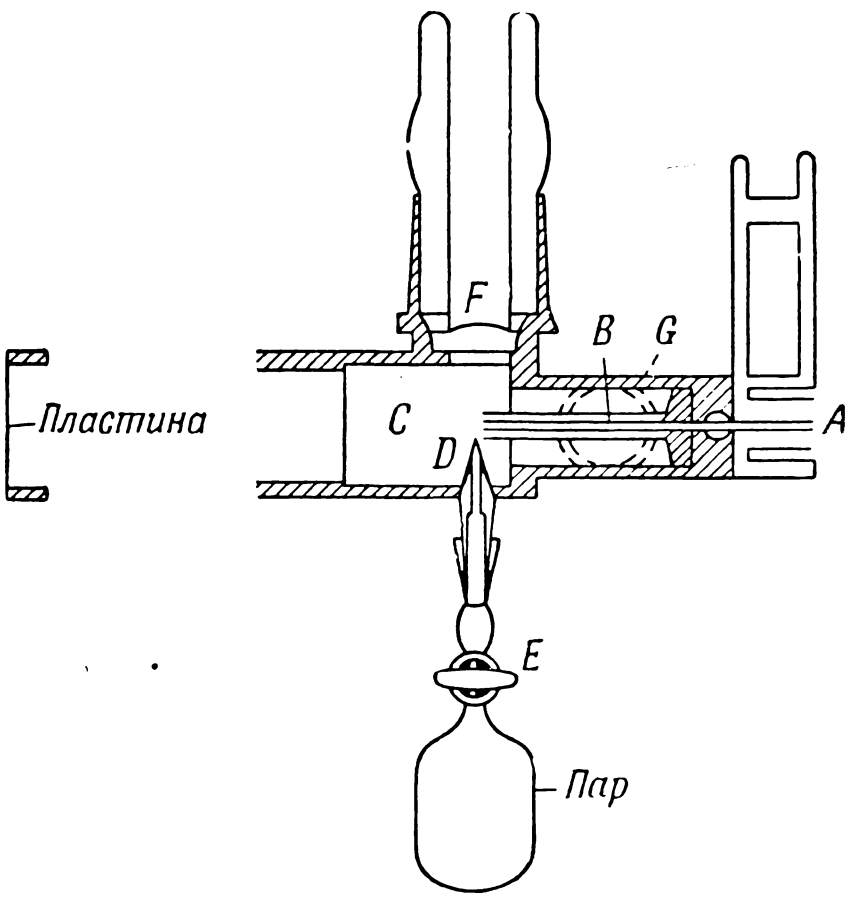
а — микрофотометрические кривые, полученные при тех же условиях, что и на фиг. *б*.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Чтобы получить отчетливую диффракционную картину, хорошо коллимированный пучок электронов с высокой степенью однородности по скоростям пропускается через локализованную струю газа. При этом рассеивающий объем оказывается очень малым. Рассеянные электроны регистрируются на фотопластинке с короткой экспозицией. Аппаратура, применяющаяся при этих измерениях, в основном оставалась такой же, какой пользовался Вирл [5]. Схема соответствующего устройства приведена на фиг. 95.

Аппаратура в основном состоит из трех частей — электронной трубки, диффракционной камеры и фотоаппарата. Пучок катодных лучей, проходя через отверстие *A* в аноде, охлаждаемом водой, коллимируется при прохождении вдоль тонкой трубки *B* длиной 10 *см* и диаметром 0,1 *мм*. Эта трубка

соединяет диффракционную камеру с разрядной трубкой, благодаря чему между ними может поддерживаться нужный перепад давлений газа. Газ или пар поступает в диффракционную камеру через отверстие диаметром 0,1 *мм* в коническом сопле *D*. Это сопло устанавливается перпендикулярно пучку электронов, выходящему из трубки *B*. Между соплом и основным сосудом, в котором содержится вещество, пары которого подлежат исследованию, установлен кран *E*, с помощью которого может быть прекращено истечение пара из сопла *D*. Пары конденсируются на охлаждаемой жидким воздухом поверхности *F*, расположенной непосредственно над соплом *D*. Электроны, рассеянные струей пара, регистрируются при помощи фотопластинки, устанавливаемой на расстоянии 15 *см* от сопла *D*. Для настройки удобно вместо пластинки установить флуоресцирующий экран для визуальных наблюдений. Низкое давление в диффракционной камере, необходимое для работы, поддерживается насосом *G*.



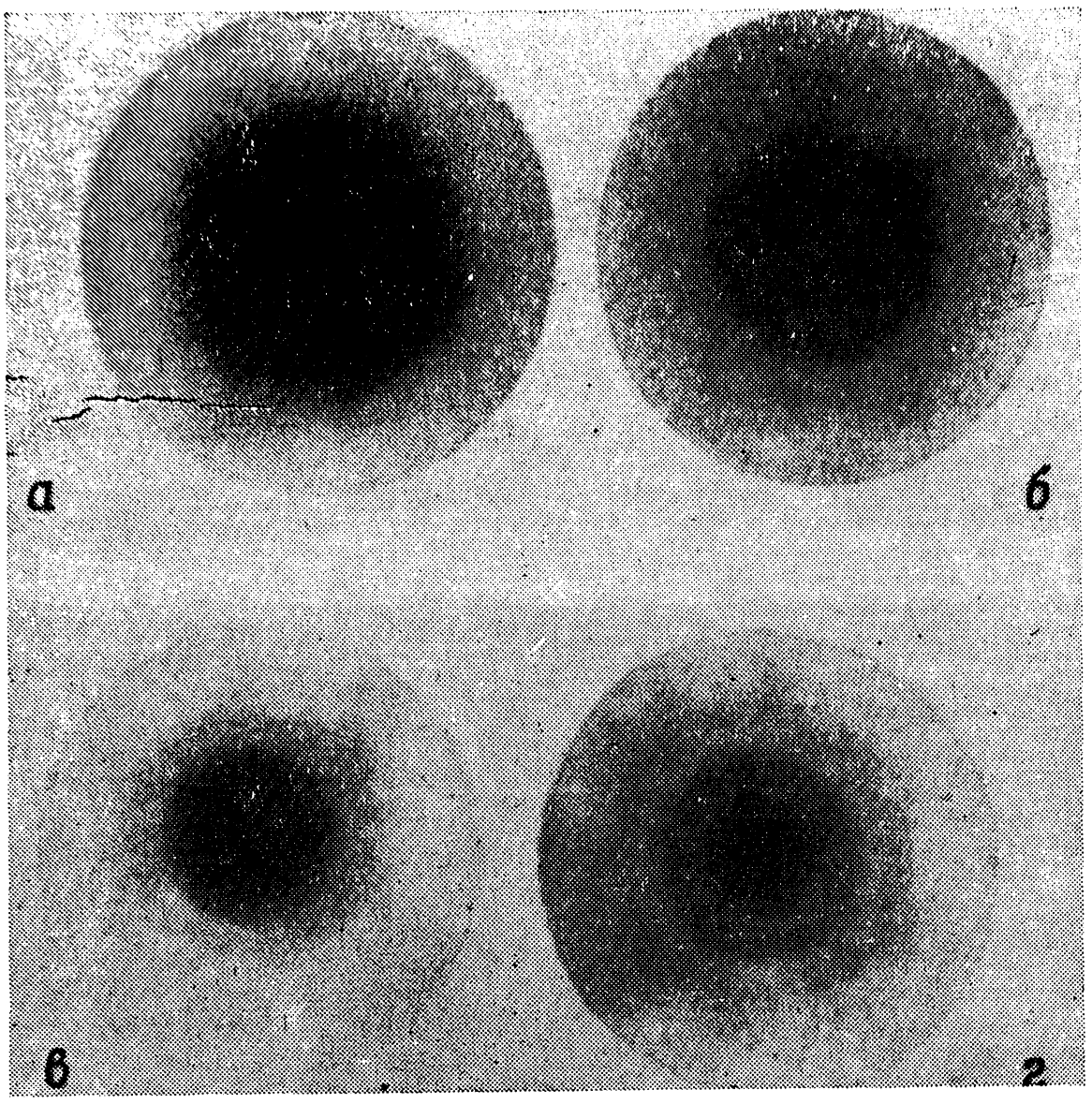
Фиг. 95. Аппаратура, использованная Вирлом для исследования диффракции электронов в газах и парах.

В этих опытах энергия электронов обычно составляла около 40 000 *эв*, соответствующая этой энергии длина волны равна $6 \cdot 10^{-2}$ Å. Для точного определения межатомных расстояний длина волны электрона также должна быть определена с большой степенью точности. Удобным методом калибровки напряжения является наблюдение диффракции электронов на тонких листах золота, размер ребра элементарной ячейки которого хорошо известен и равен 4,070 Å. Длину волны электронов можно с достаточной точностью определить по положению диффракционных максимумов. Чтобы получить требуемую однородность пучка электронов по скоростям, необходимо обеспечить хорошую стабилизацию высокого напряжения. Показателем однородности пучка является наличие резкоочерченных диффракционных колец, получающихся при диффракции пучка электронов на листках золота. Кроме того, можно использовать магнитное поле и наблюдать на экране его воздействие на пучок электронов.

Для получения достаточной четкости изображения необходимо, чтобы остаточное давление в диффракционной камере было по возможности малым. В этом направлении главным образом и велись дальнейшие усовершенствования конструкции Вирла. Например, в аппаратуре, которую использовали Брокуэй и Паулинг [6], струя пара вытекала из отверстия диаметром 0,3 *мм* в направлении откачного патрубка насоса, обладающего высокой скоростью откачки. Верхняя часть сопла полностью закрыта откачным патрубком на глубине 2,5 *см* с зазором менее 0,5 *мм*. Пучок электронов проходит на расстоянии около 2 *мм* над краем сопла через два отверстия в откачном патрубке. Размеры отверстий выбираются с учетом максимального угла рассеяния. Отдельная откачивающая система установлена также на диффракционной камере, которая производит откачку диффракционной камеры и камеры фотоаппарата. Другие усовершенствования аппаратуры произведены Ласло [7] и Косслетом [8].

При проведении эксперимента сосуд нагревают до такой температуры, чтобы давление паров исследуемого вещества составляло примерно

100 *мм рт. ст.* Экспозиция пластинки происходит при открывании затвора на время около $^1/_5$ *сек*. На это же время открывается впускной кран, чтобы обеспечить доступ пара к выпускному отверстию. Если за время одной экспозиции картина получается недостаточно интенсивной, то производится несколько экспозиций с интервалом между ними 10 *сек* или более. В этом случае пар впускается в диффракционную камеру только в те моменты времени, когда производится экспозиция.



Фиг. 96. Типичные диффракционные картины, полученные Вирлом при диффракции электронов.
а — в CS_2; *б* — в CO_2; *в* — в $SiCl_4$; *г* — в $GeCl_4$.

На фиг. 96 приведено несколько диффракционных фотографий для различных веществ, полученных при помощи описанной здесь аппаратуры.

3. АНАЛИЗ ДИФФРАКЦИОННЫХ ФОТОГРАФИЙ[1])

Методы, которые применяются при анализе фотографических картин, можно подразделить на визуальные, фотометрические и компенсационные. Во всех случаях анализ начинается с определенных предположений о структуре и вычисления для этой структуры ожидаемых теоретических картин рассеяния. Это производится независимо от масштабного коэффициента, который определяется при сравнении теоретических и наблюдаемых картин. Даже если получается очень хорошее согласие с экспериментом, нельзя быть полностью уверенным в том, что предполагаемая структура верна. При выборе структуры обычно руководствуются химическими и другими данными. Однако иногда сначала удобно применить метод, который позволяет из диффракционной картины в принципе определить плотность распределения

[1]) Подробное описание методов, применяющихся при анализе диффракционных фотографий, приведено в статье Брокуэя [6]. В этой статье содержится также подробный перечень работ, выполненных до 1936 г.

рассеянных частиц. Для этого сумма по всем атомам заменяется интегралом. Эта замена осуществляется следующим образом. Произведение $f_i f_j$ амплитуд рассеяния для двух атомов, находящихся на расстоянии r_{ij}, заменяется выражением $r^2 D(r)\,dr/s^4$, которое представляет вклад от всех элементарных объемов, находящихся на расстоянии от r до $r+dr$; здесь $D(r)$ — функция, пропорциональная относительной вероятности того, что два атома находятся между r и $r+dr$. Таким образом, имеем

$$\overline{I}(\theta) = I(s) = C \int_0^\infty \frac{r^2 D(r)}{s^4} \frac{\sin sr}{sr} dr,$$

где C — постоянная величина. Этот интеграл может быть обращен, тогда получим

$$D(r) = C' \int_0^\infty s^6 I(s) \frac{\sin sr}{sr}\, ds. \tag{4.8}$$

Зная $I(s)$, можно определить и $D(r)$.

Практически интеграл (4.8) можно заменить суммой по отдельным дифракционным кольцам

$$D(r) = \sum_k \frac{s^6{}_k I_k \sin s_k r}{s_k r}; \tag{4.9}$$

здесь s_k — значение s для k-го кольца, а I_k — интенсивность кольца по визуальной оценке. Расстояние между атомами в молекуле определяется максимальным значением $D(r)$. Практически структура может быть определена точно только для атомов, обладающих достаточно большой рассеивающей способностью. Это обстоятельство ограничивает выбор предполагаемых параметров.

Преимуществом визуального метода является свойство глаза усиливать контрастность. Глаз обладает большой чувствительностью к колебаниям величины, определяемой отношением флюктуации к фону. Поэтому положение максимумов и минимумов, определенных из дифракционных фотографий, сравнивается с положением соответствующих экстремумов в отношении рассеяния, зависящего от структуры, к рассеянию на атомах. Проверка правильности предполагаемой структуры молекулы и определение масштабного коэффициента осуществляется сравнением этих интенсивностей между собой. В этом методе при определении положения визуально наблюдаемых максимумов и минимумов следует учитывать некоторую субъективность. Большим преимуществом этого метода являются его простота, большое количество максимумов и минимумов, которые могут быть исследованы (самые дальние являются наиболее чувствительными к молекулярной структуре), и возможность качественного сравнения интенсивностей.

При применении микрофотометрического метода производится сравнение вычисленных кривых полного рассеяния с микрофотометрическими кривыми. При этом сравнении необходимо учитывать флюктуации. Точность этого метода сравнима с точностью визуального метода. Недостатками метода являются сравнительно малое, за исключением внешней части картины, количество точек, в которых может быть произведено сравнение, и трудоемкость необходимых вычислительных работ.

Для компенсации быстро уменьшающейся интенсивности фона с ростом s предпринимались попытки применения компенсационных методов. Максвелл, Хендрикс и Мосли [9] производили сравнения теоретических и экспериментальных кривых интенсивности (полученных точными фотометрическими методами), предварительно умножив их на s^2. При этом небольшие флюктуации интенсивности превращаются в настоящие максимумы и минимумы.

Косслет [8] производил компенсацию фотометодом путем изготовления компенсационной пластинки, прозрачность которой является функцией радиуса. Эта функция выбирается так, чтобы скомпенсировать плавно меняющийся фон дифракционной картины. Третья пластинка подвергается действию света, проходящего одновременно через негатив и компенсационную пластинку. При этом на пластинке наблюдаются максимумы и минимумы. Полученная картина сравнивается с соответствующими теоретическими кривыми. Наконец, Дебай [10] применил компенсирующее устройство, которое может быть использовано для получения компенсации на первичном негативе.

4. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕТОДА ДИФФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Метод дифракции электронов, применяющийся при исследовании структуры молекул, обладает определенным преимуществом по сравнению с методом дифракции рентгеновских лучей, так как атомные ядра, не рассеивающие рентгеновских лучей, обладают свойством рассеивать электроны. Поэтому дифракционные эффекты, наблюдаемые при рассеянии электронов, оказываются более пригодными для определения расположения ядер в атомах молекулы.

Точность метода очень сильно зависит от рассеивающей способности рассматриваемых атомов. Для данной структуры расстояние между атомами для таких атомов, как хлор, может быть определено с ошибкой менее 1%, в то время как для легких атомов, таких, как углерод, ошибка измерения составляет не менее 5%, а для атомов водорода оно не может быть определено вообще. Эти ограничения влияют также на точность определения структуры. Для вычисления угла связи в трехатомной молекуле, например ClO_2, нужно точно определить расстояние между атомами O — O. Рассеивающая способность хлора гораздо больше рассеивающей способности кислорода, благодаря чему с достаточной точностью можно определить только расстояние Cl — O. Изменение угла связи в пределах от 60 до 180° очень мало влияет на поведение теоретических кривых интенсивности. Несмотря на такие ограничения, этот метод имеет огромное значение, так как вместе с результатами, полученными из других источников, он может быть использован для изучения структуры большого количества молекул. Это видно из приведенного в работе Аллена и Саттона [11] перечня молекул, исследованных этим способом.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ДИФФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Методом дифракции электронов было изучено огромное количество, как органических, так и неорганических молекул. Здесь мы не имеем возможности обсуждать эти результаты подробно. Аллен и Саттон [11][1]) составили подробные таблицы более чем для 500 веществ, которые были исследованы до конца 1949 г.

§ 2. ДИФФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ В ДИАПАЗОНЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СКОРОСТЕЙ

Формула (4.4), в которой не учитывается влияние молекулярной связи на рассеяние, относится к рассеянию быстрых электронов, для которых амплитуда f_i рассеянной i-ым атомом волны достаточно точно определяется приближением Борна. Ожидается, однако, что пренебрежение молекулярной связью тем не менее может быть справедливым и для электронов промежуточных энергий, для которых приближение Борна уже не дает правильного

[1]) По этому вопросу см. также работу Герни [163]. — *Прим. ред.*

значения амплитуды f_i. В этом случае f_i следует определять по формуле Факсена и Хольцмарка [формула (3.20), стр. 108].

В этом параграфе мы рассмотрим рассеяние электронов промежуточных энергий. Экспериментальные и теоретические работы в этом направлении были сосредоточены на изучении углового распределения электронов, упруго рассеянных различными молекулами, и на изучении тонкой структуры края полос поглощения рентгеновских лучей в молекулярных газах. В этом случае электрон, испускаемый при поглощении рентгеновского кванта, в дальнейшем испытывает диффракцию на окружающих атомах.

1. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГО РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

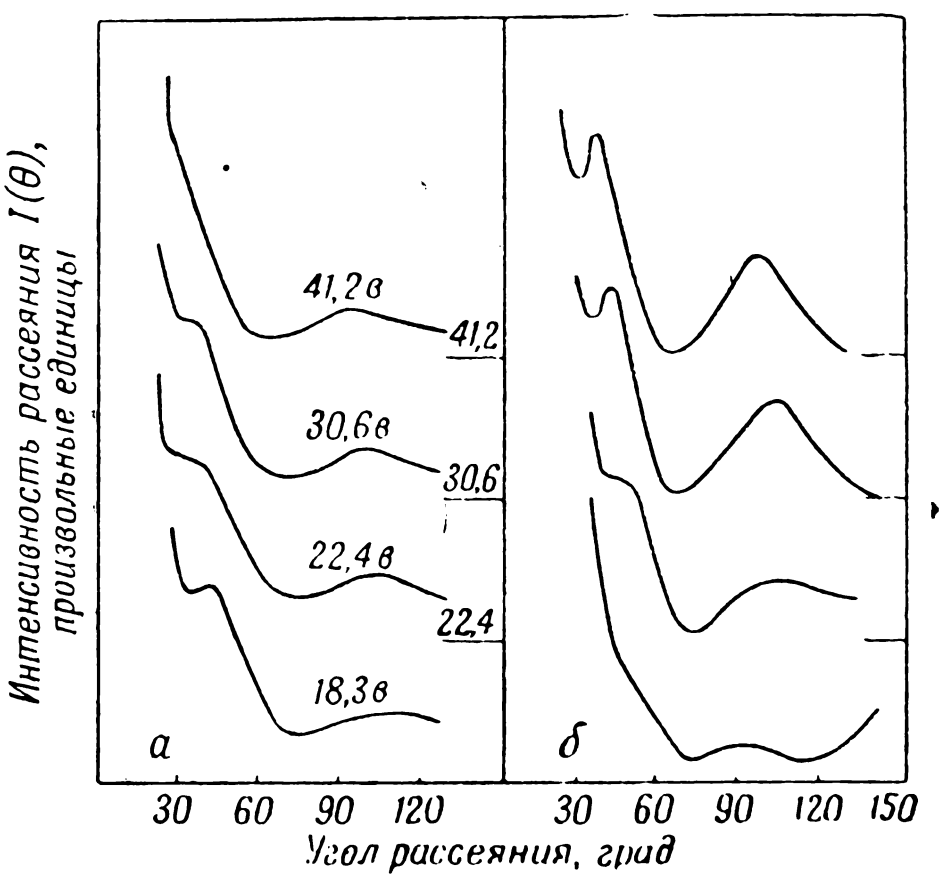
Буллард и Месси [12] впервые применили формулу (4.4), в которой амплитуды f_i были вычислены для статического поля атома при помощи выражения Факсена и Хольцмарка

$$f_i = \frac{1}{2ik} \sum_l (e^{2i\eta_l} - 1)(2l+1) P_l(\cos\theta). \qquad (4.10)$$

Фазы η_l, входящие в это выражение, рассматривались в гл. 3, § 2, п. 2. Буллард и Месси вычислили угловое распределение электронов с энергиями в диапазоне 30—780 *эв*, рассеянных в азоте, причем выявилось вполне разумное согласие с экспериментом [13—15]. Несколько очень интересных расчетов, посвященных этому вопросу, выполнили Хилл и Вудкок [16] для CCl_4. Если пренебречь рассеянием на атомах углерода для этих газов, то интенсивность рассеяния можно написать в виде

$$I(\theta) = I_h(\theta)\left(1 + \frac{3\sin x}{x}\right),$$

где $I_h(\theta)$ — интенсивность рассеяния, соответствующая одному атому галоида; $x = 2kd \sin {}^1/_2\theta$; d — расстояние между атомами галоидов.



Фиг. 97. Сравнение наблюденных и вычисленных угловых распределений электронов промежуточных энергий, рассеянных парами CCl_4.
а — наблюденное; *б* — вычисленное.

На фиг. 97 произведено сопоставление вычисленного по этой формуле распределения $I(\theta)$ для CCl_4 с наблюденным на опыте [16]. Даже для электронов с малой энергией примерно 18 *эв* получается очень хорошее согласие между теорией и экспериментом. Аналогичное соответствие имеет место также для CF_4, но для CBr_4 наблюдается только грубое качественное соответствие с наблюденными кривыми. То обстоятельство, что совпадение оказалось плохим для молекул, содержащих такие большие атомы, как бром, поля которых должны в значительной степени перекрываться, не является случайностью, так как расчеты производились при предположении, что распределение электронов в атомах молекулы не нарушается наличием молекулярной связи и что рассеяние электрона в пределах молекулы происходит только один раз. Неожиданным явился скорее тот факт, что для CCl_4 получилось такое хорошее совпадение.

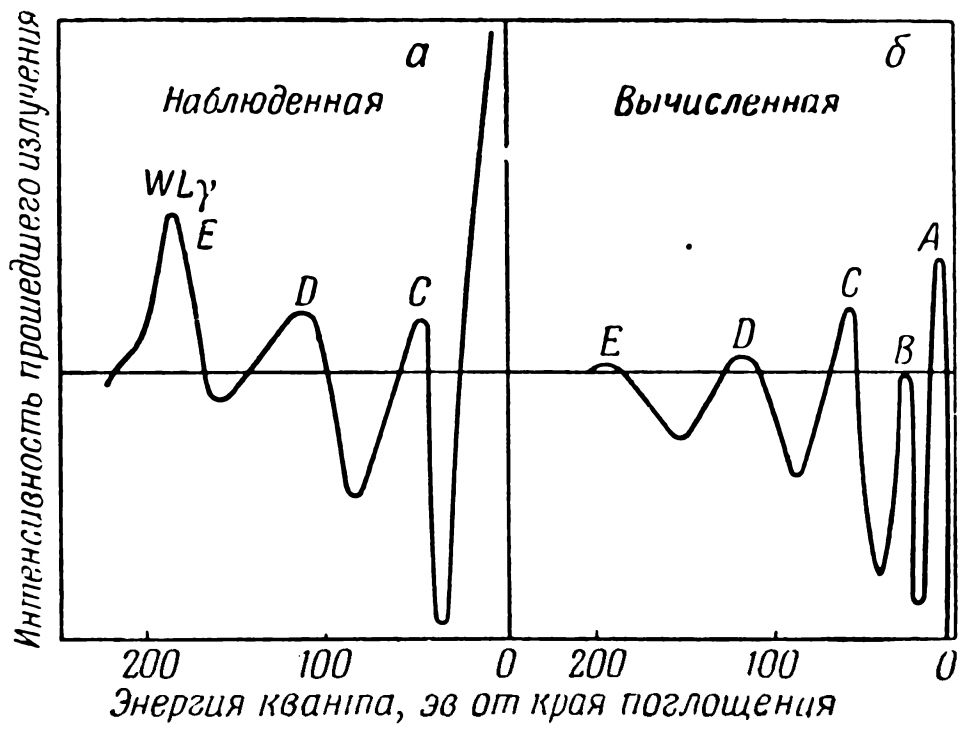
Юз и Мак-Миллен [17] провели анализ результатов, полученных ими при изучении рассеяния электронов в CH_4, C_2H_4 и C_2H_2. Они нашли, что в этих случаях теория дает качественное описание относительного рассеяния. Для анализа результатов измерений, полученных при изучении рассеяния электронов в газообразном броме [18], Фрай [19] ввел совершенно иной способ. Предположив, что справедлива формула

$$I(\theta) = |f_a(\theta)|^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right),$$

где $f_a(\theta)$ — амплитуда волны, рассеянной свободным атомом брома, он сначала определил $|f_a(\theta)|$, а затем получил значения фаз, входящих в формулу (4.10) и дающих наилучшее согласие с наблюденными угловыми распределениями для электронов с энергиями в диапазоне от 15 до 121 *эв*. Эти „наблюденные" фазы мало отличаются от фаз, оцененных Шоу и Снайдером [20] на основании фаз для криптона, вычисленных Хольцмарком (см. гл. 3, § 2, п. 3 и фиг. 64). Фрай не остановился на этом и определил из этих „наблюденных" фаз поле атома брома.

2. ТОНКАЯ СТРУКТУРА КРАЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Если энергия кванта рентгеновского излучения больше энергии K-электрона атомов газа, то этот квант может быть поглощен в газе с испусканием K-электрона в результате фотоэлектрического эффекта. Коэффициент поглощения для одноатомных газов вследствие этого эффекта непрерывно падает по мере увеличения частоты свыше граничной, соответствующей красной границе фотоэффекта. Однако Ханавалт [21] в 1931 г. обнаружил, что для многоатомных газов изменение коэффициента поглощения с изменением энергии кванта может оказаться более сложным. В диапазоне энергий, превышающих красную границу фотоэффекта на несколько сотен *эв*, на кривой зависимости коэффициента поглощения от энергии может наблюдаться ряд максимумов и минимумов. Это видно на фиг. 98,*а*, иллюстрирующей это явление для четыреххлористого германия [22].



Фиг. 98. Структура коротковолнового края K-поглощения в $GeCl_4$.

Разрешающая способность спектрографа не давала возможности разрешить пики A и B вычисленной кривой. Положения пиков C и D на обеих кривых хорошо совпадают. Вычисленный пик E маскируется линией WL_γ.

Теоретическое объяснение максимумов и минимумов впервые было дано Кронигом [23] [1]). Он показал, что они возникают благодаря дифракции на окружающих атомах фотоэлектронов, испускаемых из центрального атома. Этот эффект может быть объяснен соображениями, аналогичными тем, которые приводились ранее при рассмотрении рассеяния электронов.

Пусть A — центральный атом, а B — один из окружающих атомов, тогда $AB = r'n'$. Коэффициент поглощения пропорционален квадрату величины

[1]) См. также [24, 25].

среднего дипольного момента, связанного с электронным переходом, т. е. величине $|\boldsymbol{M}|^2$, где

$$\boldsymbol{M} = \varepsilon \int \psi_0(x, y, z)\, \boldsymbol{r} \psi_f^*(x, y, z)\, d\tau;$$

здесь $\boldsymbol{M}$ — дипольный момент $\varepsilon \boldsymbol{r}$, усредненный по волновым функциям ψ_0, ψ_f начального и конечного состояний; ψ_0 — сферически-симметричная волновая функция для K-электрона атома A. Если электрон испускается в направлении единичного вектора $\boldsymbol{n}_0$, то в отсутствие окружающих атомов ψ_f имеет вид комбинации плоской волны с рассеянной сферической волной. Последняя появляется в результате искажения плоской волны $e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}}$ полем атома A, где k — как обычно, волновое число испущенного электрона.

Наличие атома, такого как атом B, также вызывает искажение плоской волны, так как при этом вводится сферическая волновая система с центром в B. По отношению к A часть этой сферической волновой системы, распространяющаяся в направлении BA, т. е. в направлении $-\boldsymbol{n}'$, будет вести себя, как вторая падающая плоская волна $qe^{-ik\boldsymbol{n}' \cdot \boldsymbol{r}}$, где q — амплитудный фактор, зависящий от интенсивности рассеяния атома B. Эта плоская волна будет также искажаться полем атома A, так что можно написать

$$\psi_f = \psi_f^a(x, y, z) + q\psi_f^b(x, y, z); \qquad (4.11)$$

здесь $\psi_f^a(x, y, z)$ включает падающую плоскую волну $e^{ik\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r}}$ и соответствующую рассеянную волну; $q\psi_f^b(x, y, z)$ содержит кажущуюся плоскую волну $qe^{-ik\boldsymbol{n}' \cdot \boldsymbol{r}}$, обусловленную рассеянием на B, и соответствующую волну рассеяния; $\psi_f^b(x, y, z)$ отличается от $\psi_f^a(x, y, z)$ только тем, что осью симметрии для нее является вектор $-\boldsymbol{n}'$ вместо $\boldsymbol{n}_0$.

Теперь, опуская индекс a, имеем,

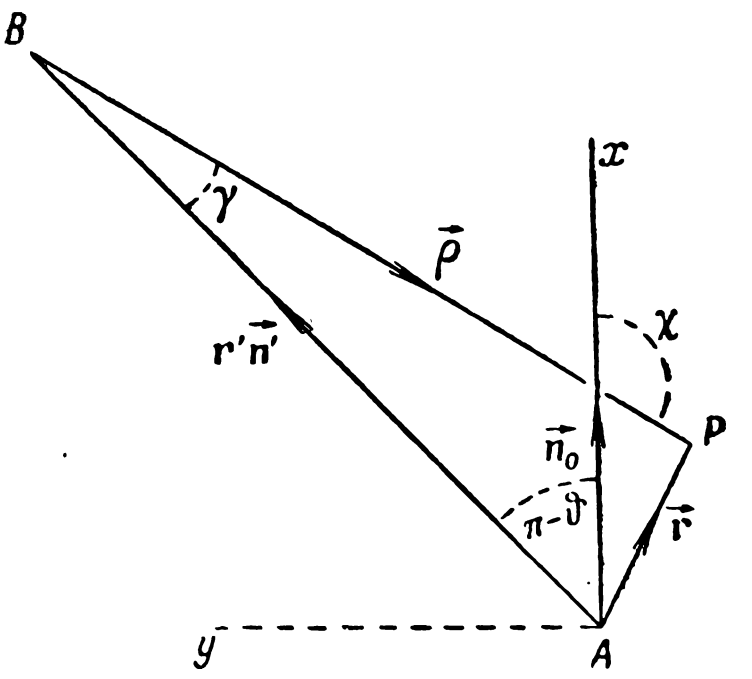
$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_1 + q^* \boldsymbol{M}_2,$$

где

$$\boldsymbol{M}_1 = \varepsilon \int \psi_0(x, y, z)\, \boldsymbol{r} \psi_f^*(x, y, z)\, d\tau,$$

$$\boldsymbol{M}_2 = \varepsilon \int \psi_0(x, y, z)\, \boldsymbol{r} \psi_f^*(x_1, y_1, z_1)\, d\tau.$$

Установим связь между $\boldsymbol{M}_1$ и $\boldsymbol{M}_2$. Примем направление $\boldsymbol{n}_0$ за направление оси x и положим, что $\boldsymbol{n}'$ лежит в плоскости xy (фиг. 99); тогда



Фиг. 99.

$$M_{1y} = M_{1z} = 0,$$
$$x = x_1 \cos\vartheta - y_1 \sin\vartheta,$$
$$y = x_1 \sin\vartheta + y_1 \cos\vartheta, \quad z = z_1.$$

Для вычисления $\boldsymbol{M}_2$ перейдем к системе координат x_1, y_1, z_1. При этом

$$M_{2x} = \cos\vartheta M_{1x}, \quad M_{2y} = \sin\vartheta M_{1x}, \quad M_{2z} = 0,$$

и

$$|\boldsymbol{M}|^2 = |\boldsymbol{M}_1|^2 [1 + (q + q^*)\cos\vartheta + |q|^2],$$

так как вследствие сферической симметрии

$$\psi_0(x, y, z) = \psi_0(x_1, y_1, z_1).$$

Для получения окончательного результата необходимо произвести суммирование по всем окружающим атомам B и усреднить решение по всем возможным направлениям молекул относительно направления испускания.

Окончательно имеем

$$\frac{\chi_m}{\chi_a} = 1 + \frac{1}{2}\sum_B \int_0^\pi |(q_B + q_B^*)\cos\vartheta + |q_B|^2 \sin\vartheta_B d\vartheta_B, \qquad (4.12)$$

где χ_m, χ_a — коэффициенты поглощения молекулы и атома.

Остается вычислить q_B. Так же как и ранее, мы предполагаем, что каждый атом рассеивает независимо от других, и не учитываем прямого и обратного многократного рассеяния между разными атомами. Поместим начало координат в B (см. фиг. 99); тогда в точке ρ волновая функция, определяющая падающую плоскую волну и соответствующую волну, рассеянную атомом B, запишется в виде

$$\psi = e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\rho} + \rho^{-1}e^{ik\rho}f(\chi).$$

При этом предполагается, что $k\rho$ велико по сравнению с единицей. Из равенства $\rho = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$, где $r \ll r'$, имеем

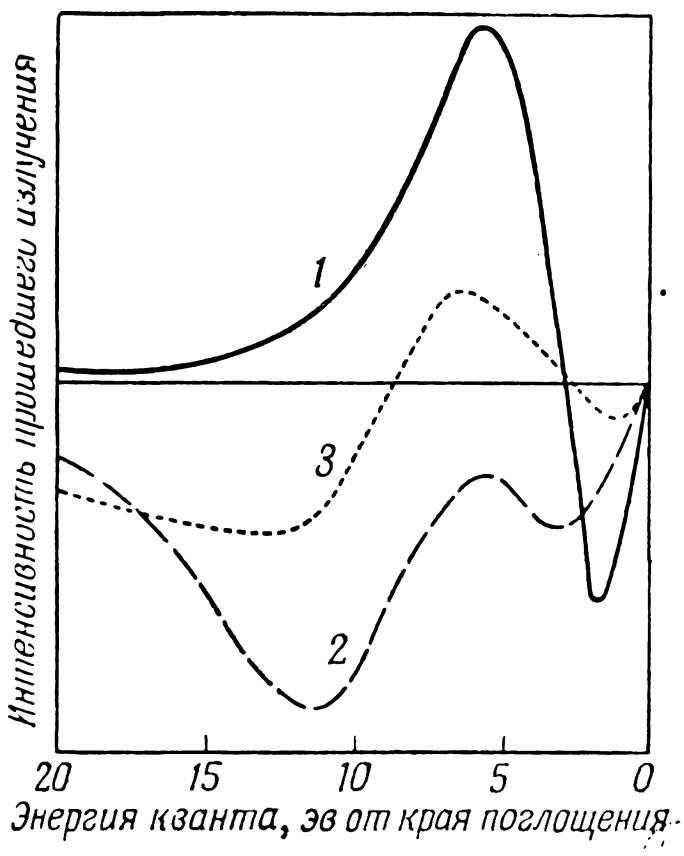
$$\psi = e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}}e^{-ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}'} + \frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}f(\vartheta-\gamma).$$

Так как $r \ll r'$, то $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| \approx r' - \boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}$, и окончательно

$$\psi \approx e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}}e^{-ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}'} + r'^{-1}e^{ikr'}e^{-ik\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}}f(\vartheta)$$
$$= e^{-ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}'}\{e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}} + (r')^{-1}f(\vartheta)\,e^{ikr'(1+\cos\vartheta)}e^{-ik\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}}\}.$$

За исключением постоянного фазового множителя $e^{-ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}'}$, это выражение представляет собой две плоские волны $e^{ik\boldsymbol{n}_0\cdot\boldsymbol{r}} + qe^{-ik\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}}$, где

$$q = (r')^{-1}e^{ikr'(1+\cos\vartheta)}f(\vartheta). \qquad (4.13)$$



Фиг. 100. Структура коротковолнового края K-поглощения в Br_2.

1 — наблюденные значения; *2* — вычисленные из уравнения (4.12), причем использовались фазы, полученные Фраем на основании данных о рассеянии электронов Br; *3* — вычисленные, причем использовались фазы Шоу и Снайдера для Kr.

Если поле атома B известно, то $f(\vartheta)$ может быть вычислено методом парциальных сечений [уравнение (4.10)].

Наиболее подробные вычисления, относящиеся к этой проблеме, выполнили Хартри, Крониг и Петерсен [26] для $GeCl_4$. Амплитуда $f(\vartheta)$ для хлора вычислялась с использованием самосогласованного поля методом Хартри (см. гл. 3, § 2, п. 1), причем различные фазы, входящие в выражение для $f(\vartheta)$, были получены численным интегрированием соответствующих дифференциальных уравнений (см. гл. 3, § 2, п. 2). Достаточно хорошее согласие с экспериментом, как это видно из фиг. 98, получается, если положить, что молекула $GeCl_4$ имеет форму тетраэдра с расстоянием между каждым из атомов хлора и центральным атомом 2,10Å.

Шоу и Снайдер [27] использовали теорию Кронига для вычисления тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей в газообразном броме, для которого имеются экспериментальные данные [28]. В этом случае при малых энергиях электрона обнаруживается особенно большая чувствительность к свойствам фазы η_1. При вычислении значений фаз Шоу и Снайдер использовали результаты расчетов Хольцмарка для криптона (см. фиг. 64). Для этой же цели можно воспользоваться и другим способом, если исходить из значений фаз, полученных Фраем из опытов Арно по рассеянию

электронов в броме (см. § 2, п. 1). На фиг. 100 приведено сравнение наблюденного коэффициента поглощения с вычисленным, причем при вычислении были использованы фазы Фрая. Вообще говоря, если не вдаваться в детали, то можно считать, что имеет место определенное соответствие этих кривых.

В принципе этот метод дает второй способ исследования структуры молекулы, но практически он ограничен, так как для каждого отдельного случая необходимо производить довольно сложные расчеты. Единственной многоатомной молекулой, за исключением $GeCl_4$, которая может быть исследована этим способом, является $AsCl_3$ [22].

§ 3. РАССЕЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ

Перейдем к рассмотрению рассеяния электронов с энергиями, сравнимыми с энергией молекулярных связей и длинами волн порядка (или больше) межатомных расстояний. Эффекты, наблюдаемые при рассеянии таких электронов, должны существенно зависеть от видоизменений распределения электронов относительно атомов в пределах молекулы в результате наличия валентных сил. Экспериментальные данные указывают на то, что это обстоятельство имеет место во многих случаях. Однако очень трудно разработать удовлетворительную теорию, которая позволила бы установить распределение заряда в молекуле по наблюденным эффектам рассеяния. В этом направлении были достигнуты некоторые успехи, однако, как будет видно из п. 2, еще необходимо выполнить большое количество более строгих теоретических работ.

1. НАБЛЮДАЕМЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ

Для медленных электронов полные эффективные сечения многих молекул могут быть определены при помощи методов Рамзауэра и Таунсенда. К числу двухатомных молекул, которые были исследованы этими методами, относятся: водород, кислород, азот, хлор, бром, иод, окись углерода, окись азота и хлористый водород [1]). Наблюденные кривые зависимости эффективных сечений от скорости электрона для этих молекул приведены на фиг. 101 [2]). Если имеется несколько кривых, полученных разными исследователями, то приводятся средние результаты. Результаты, полученные при помощи метода Таунсенда и являющиеся лишь средними диффузионными эффективными сечениями (см. гл. 1, § 8), изображены на фиг. 101 пунктирными линиями, а результаты, полученные методом Рамзауэра,— сплошными линиями.

Для выяснения зависимости полного эффективного сечения от природы химической связи были произведены измерения эффективных сечений для некоторых органических рядов молекул. На фиг. 102,*а* показано различие в поведении эффективных сечений этана, этилена и ацетилена [47—49], а на фиг. 102,*б* — сходство в поведении эффективных сечений молекул парафинового ряда углеводородов от метана (CH_4) до бутана (C_4H_{10}) [49]. Следует также отметить большое сходство в поведении метана [32, 38, 49, 36] и аргона (см. ниже фиг. 103). Оказывается, что детальная структура углеводородов не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на величину эффективного сечения; изомеры в этом отношении ведут себя почти так же, как и нормальные соединения, что видно из фиг. 102,*в*, на которой представлены результаты для нормальных и изомерных форм бутана и пентана [50]. Даже если изомеры очень сильно различаются по структуре, например этиловый спирт (C_2H_5OH) и метиловый эфир ($(CH_3)_2O$ [51], то их эффективные сечения для медленных электронов отличаются мало

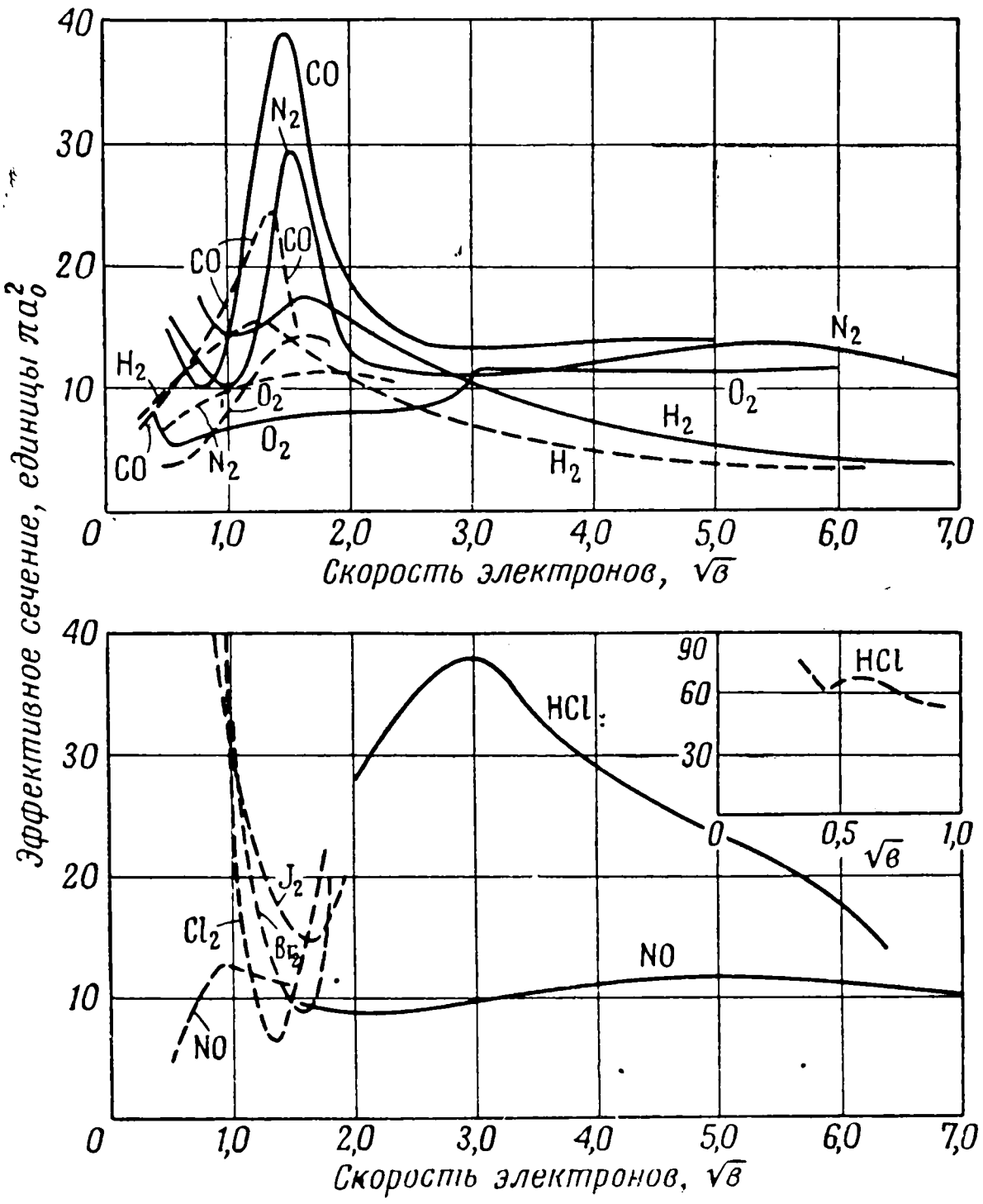
---

[1]) H_2 [29—36]; O_2 [37, 38, 36]; N_2 [29, 39, 32—36, 40]; Cl_2 [41, 40]; Br_2 [42]; J_2 [43]; CO [44, 32, 38, 35, 36]; NO [44, 38]; HCl [45, 46].

[2]) Кривые для HCl даны на фиг. 107 в другом масштабе.

(см. фиг. 102,*в*). Исследовались также и другие группы сходных органических молекул, а именно производилось сравнение однозамещенных метанов CH_3F, CH_3OH, CH_3NH с CH_4; $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3CH$ [51] с CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 [52].

Наконец, на фиг. 102,*г* приведены результаты, полученные для молекул H_2O, NH_3, CO_2 и N_2O [1]), каждая из которых обладает дипольным моментом.



Фиг. 101. Полные эффективные сечения столкновения двухатомных молекул с медленными электронами.

а — H_2, N_2, O_2, CO; *б* — Cl_2, Br_2, J_2, HCl, NO. *Сплошные* кривые — величины, полученные методом Рамзауэра; *пунктирные* кривые — величины, полученные методом Таунсенда; эти величины представляют диффузионные эффективные сечения, усредненные по всему диапазону энергий, при различных средних энергиях.

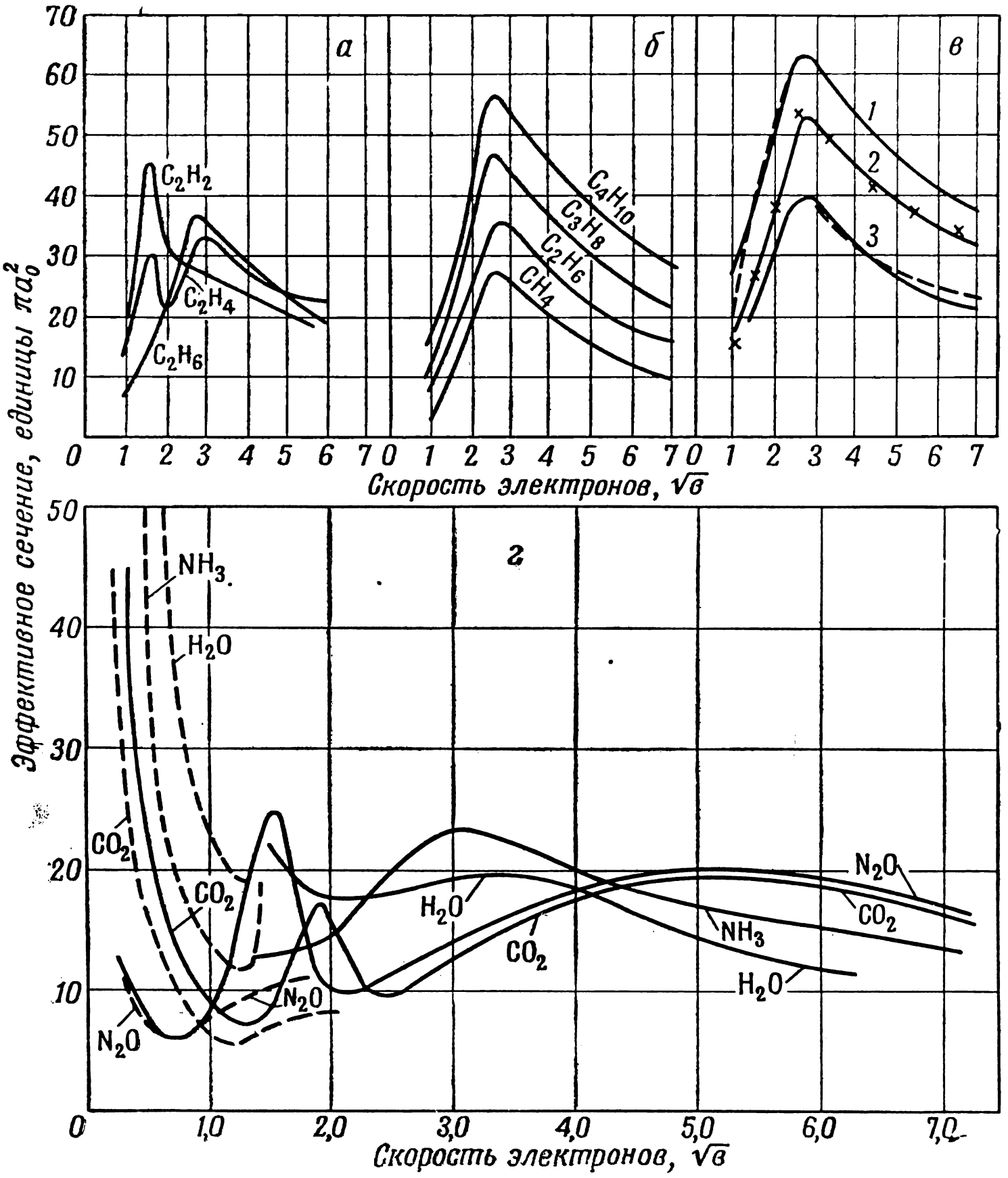
Вообще для различных молекул характер зависимости и значения величин подобны тем, которые наблюдаются для атомов. Прежде чем перейти к обсуждению того, в какой степени могут быть теоретически объяснены некоторые детали, опишем экспериментальные данные, относящиеся к угловому распределению электронов, упруго рассеянных молекулами.

Для изучения углового распределения ряда молекулярных газов — двухатомных молекул H_2, N_2, CO, Br_2 и J_2, углеводородов CH_4, C_2H_6, C_2H_4 и C_2H_2, неорганических гидридов PH_3 и H_2S, двуокиси углерода, четыреххалоидных соединений углерода CF_4, CCl_4 и CBr_4, а также CH_2Br_2 [2]) — были использованы методы наблюдения углового распределения медленных электронов, упруго рассеянных молекулами, которые описаны в гл. 2, § 7.

[1]) H_2O и NH_3 [46, 53]; CO_2 [54, 38, 36]; N_2O [44, 38, 55].

[2]) H_2 [14, 13, 56, 15, 57, 58]; N_2 [14, 13, 15]; CO [13, 59, 60]; Br_2, J_2, CH_2Br_2 [18]; CH_4 [13—15, 17]; C_2H_6 [61]; C_2H_4, C_2H_2 [61, 17]; PH_3, H_2S [15]; CO_2 [13, 15]; CF_4CCl_4, CBr_4

Из них результаты для PH_3 и H_2S уже обсуждались в гл. 3, § 2, п. 4, так как угловые распределения этих молекул в грубом приближении соответствуют угловым распределениям атомов P и S, а результаты для CF_4, CCl_4 и CBr_4 обсуждались в § 2, п. 1 этой главы.



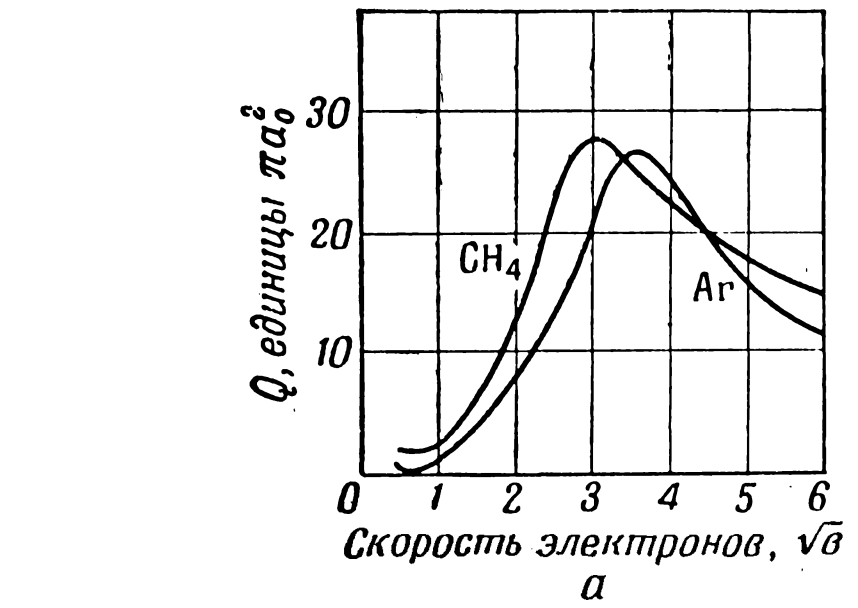
Фиг. 102. Полные эффективные сечения столкновений для медленных электронов, рассеянных молекулами.

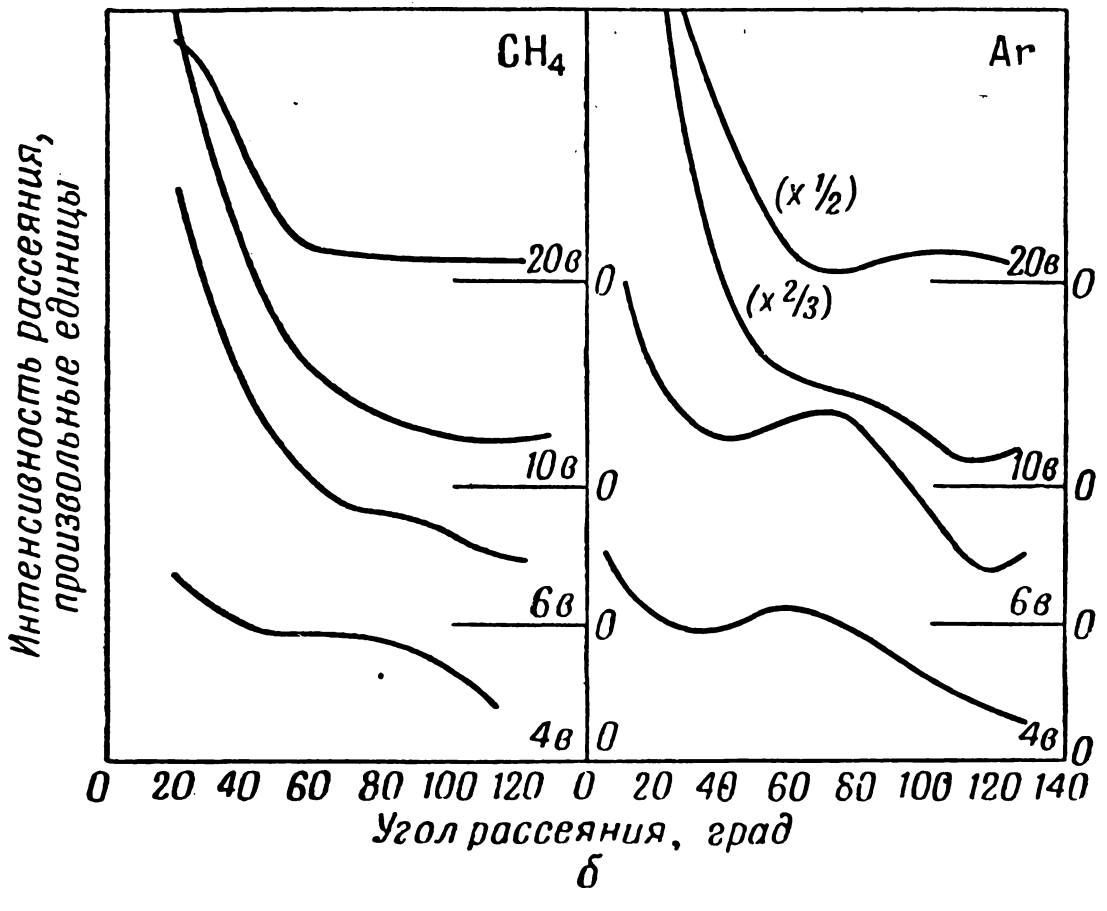
а — C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 (по методу Рамзауэра). *б* — молекулы парафинового ряда CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} (по методу Рамзауэра). *в* — кривая *1* (*сплошная*) — нормальный пентан (C_3H_{12}) (по методу Рамзауэра); (*пунктирная*) — изопентан (C_3H_{12}) (по методу Рамзауэра); кривая *2* (*сплошная*) — нормальный бутан (C_4H_{10}) (по методу Рамзауэра); (*крестики*) — изобутан (C_4H_{10}) (по методу Рамзауэра); кривая *3* (*сплошная*) — метиловый эфир $(CH_3)_2O$ (по методу Рамзауэра); (*пунктирная*) — этиловый спирт (C_2H_5OH) (по методу Рамзауэра). *г* — (*сплошная* кривая) H_2O, NH_3, CO_2, N_2O (по методу Рамзауэра); (*пунктирная* кривая) средние диффузионные эффективные сечения (по методу Таунсенда).

Кривые углового распределения для водорода сходны с аналогичными кривыми для гелия в том отношении, что на них не наблюдается заметных максимумов и минимумов. Кривые для азота и окиси углерода очень сходны между собой при всех энергиях электронов.

Интересные особенности отмечаются при сравнении результатов для метана с результатами для аргона (фиг. 103). Для электронов с энергией выше 20 *эв* никакого соответствия этих результатов не наблюдается, но для

более медленных электронов обнаруживается совершенно отчетливое сходство кривых угловых распределений для этих молекул, которое становится все более отчетливым по мере уменьшения энергии электронов.





Фиг. 103. Сравнение рассеяния медленных электронов в Ar и CH_4.

а — полные эффективные сечения столкновения (по методу Рамзауэра); *б* — угловое распределение.

2. ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ

Чтобы теория упругих столкновений медленных электронов с молекулами была столь же удовлетворительной, как и для атомов, следовало бы распространить метод Факсена — Хольцмарка на рассеяние электронов полями, не обладающими сферической симметрией (см. гл. 3, § 2, п. 4).

Даже при том условии, что это можно сделать, создание теории осложнялось бы тем, что по сравнению с атомными молекулярные поля очень мало изучены. Однако, несмотря на эти трудности, все же оказалось возможным с помощью приближенных методов обобщить теорию Факсена — Хольцмарка, с тем чтобы для некоторых молекул получить результаты, представляющие определенный интерес.

Уравнение Шредингера для движения электронов в сферически-симметричном силовом поле в принципе всегда может быть решено, тогда как аналогичная задача для аксиально-симметричного поля в общем неразрешима. Однако, используя эллиптические координаты, можно получить решение этой

задачи для аксиально-симметричных полей определенной формы, до некоторой степени сходных с истинными полями двухатомных молекул. Стир [62], а позднее Фиск [63] использовали это обстоятельство для развития теории упругого рассеяния медленных электронов двухатомными молекулами. Их теория является прямым обобщением метода Факсена — Хольцмарка для вычисления парциальных сечений (см. гл. 3, § 2, п. 4), который успешно применяется для сферически-симметричных атомных полей.

Полный момент количества движения падающего электрона относительно центра молекулы в этом случае уже не является интегралом движения. С другой стороны, проекция момента количества движения на направление ядерной оси сохраняется и поэтому квантуется, причем она может принимать значения $m\hbar$, где $m=0, 1, 2 \ldots$ Поэтому падающая волна может быть разложена на парциальные волны, для которых $m=0, 1, 2 \ldots$, и т. д. Дальнейшее решение для некоторых типов полей, для которых можно произвести разделение переменных в уравнении Шредингера в эллиптических координатах, может быть получено для заданной величины m следующим образом. Если допустить, что два фокуса эллиптической системы координат (два ядра) взаимно проникают друг в друга (в пределе до объединенного атома), то оказывается возможным получить решение, выраженное через квантовое число $l+m$ полного момента количества движения, так как в этом случае система близка к сферически-симметричной. В эллиптическом случае парциальная волна, обозначаемая индексами m и l, является волной, у которой аксиальный момент количества движения $m\hbar$, а полный момент количества движения (в пределе для объединенного атома) $[(l+m)(l+m+1)]^{1/2}\hbar$.

Для каждой такой парциальной волны фазовый сдвиг η_{lm} определяется рассеивающим полем. Полное эффективное сечение упругого рассеяния Q_0, усредненное по всем направлениям молекулярных осей, определяется как

$$Q_0=\sum_{m,\,l} q_{ml},$$

где

$$q_{ml}=\frac{2\pi}{k^2}\sin^2\eta_{ml}, \quad m=0,$$

$$=\frac{4\pi}{k^2}\sin^2\eta_{ml}, \quad m\neq 0.$$

Здесь, как обычно, $k=mv/\hbar$, где v — скорость электрона. С каждой парциальной волной связана функция углового распределения. При фиксированном направлении оси молекулы она зависит от углов, определяющих направление падающего и отраженного электронов, по отношению к оси молекулы. Если θ — угол между направлением рассеянного электрона и осью молекулы, φ — азимутальный угол, определяющий плоскость, проходящую через ось молекулы и направление рассеяния, а ω и α — аналогичные углы, определяющие направление падающего электрона, то интенсивность рассеяния $I(\vartheta)$ определяется выражением

$$I(\vartheta)=k^{-2}\left|\sum_{m,\,l}(e^{2i\eta_{ml}}-1)\,S_{ml}(kd,\cos\theta)\,S_{ml}(kd,\cos\omega)\cos m(\varphi-\alpha)\right|^2, \quad (4.14)$$

где

$$\cos\vartheta=\cos\theta\cos\omega+\sin\theta\sin\omega\cos(\varphi-\alpha).$$

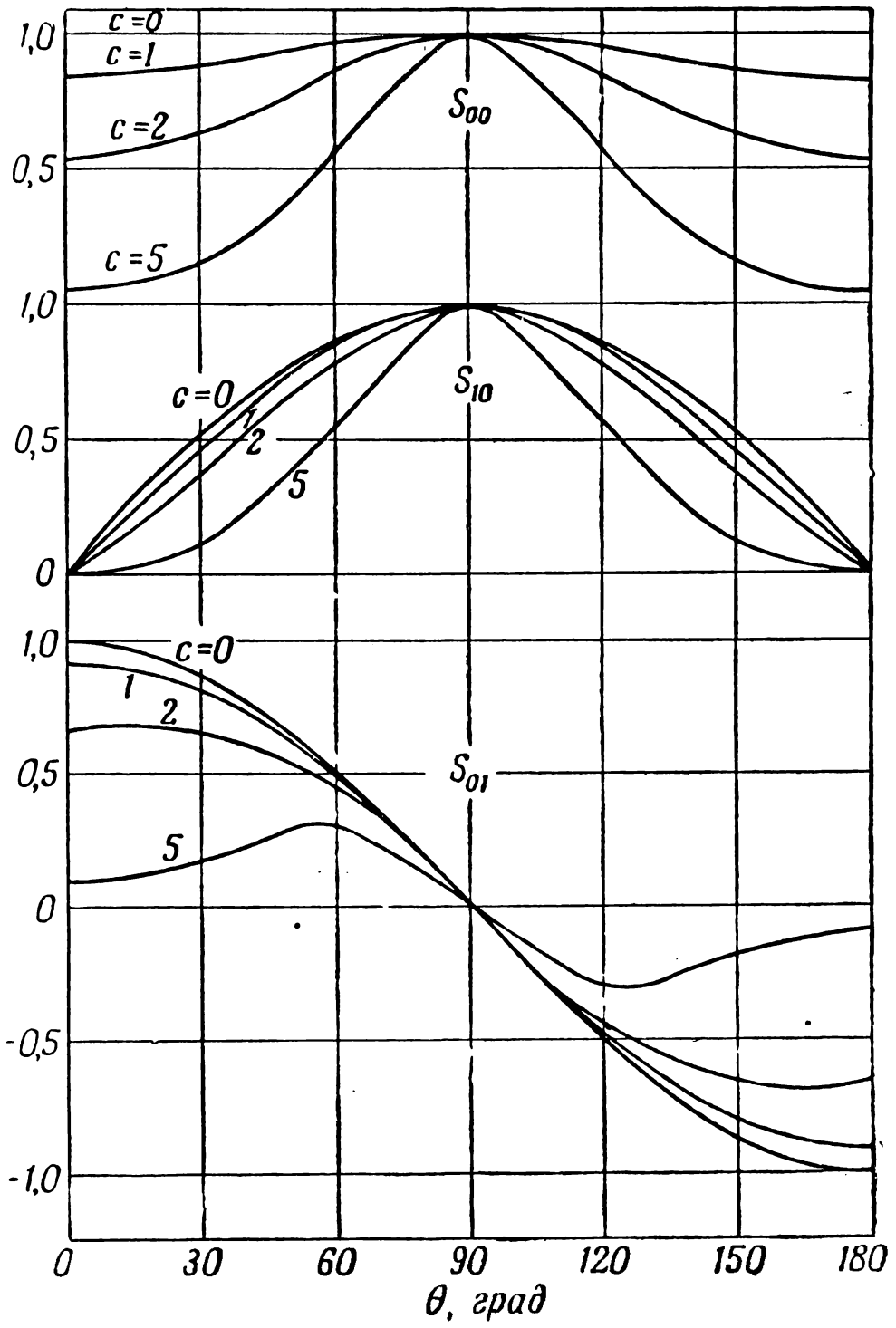
На фиг. 104 приведено несколько первых функций $S_{ml}(c, \cos\theta)$ для квантовых чисел m, l, равных соответственно 0,0, 1,0 и 0,1, и для некоторых типичных значений величины c.

Отметим, что в противоположность рассеянию сферически-симметричным полем функция S_{ml}, а следовательно, и угловое распределение рассеянных

электронов зависят от энергии электронов через kd, где d — расстояние между ядрами.

Как указывалось выше, выражение (4.14) относится к фиксированной ориентации молекул и поэтому должно быть усреднено по всем возможным ориентациям.

Так как для медленных электронов $k \longrightarrow 0$, то все парциальные сечения также стремятся к нулю, за исключением q_{00}, которое стремится к определенному конечному значению. Соответствующая угловая функция S_{00} при



Фиг. 104. Функции $S_{ml}(c, \cos\theta)$ для $m, l = 0,0;\ 1,0;\ 0,1;$ $c = 0,\ 1,\ 2,\ 5.$

$k \longrightarrow 0$ также стремится к постоянному значению, в результате чего усредненное угловое распределение для достаточно медленных электронов приближается к сферически-симметричному точно так же, как это имеет место и для атомов.

При проведении детальных вычислений, включающих определение фаз η_{ml}, необходимо ограничиваться такими аксиально-симметричными рассеивающими потенциалами, которые позволяют произвести разделение эллиптических переменных в волновом уравнении. Тем не менее оказалось возможным выбрать такие формы рассеивающих полей, при помощи которых удается произвести удовлетворительное описание наблюдаемого рассеяния электронов для многих молекул. Впервые детальное изучение рассеяния электронов молекулярными полями было произведено Стиром [62], который использовал

для потенциала молекулярного поля выражение

$$V = -\frac{2Z\varepsilon^2 d^{-1}\rho f(\rho)}{(\rho^2 - \mu^2)}, \tag{4.15}$$

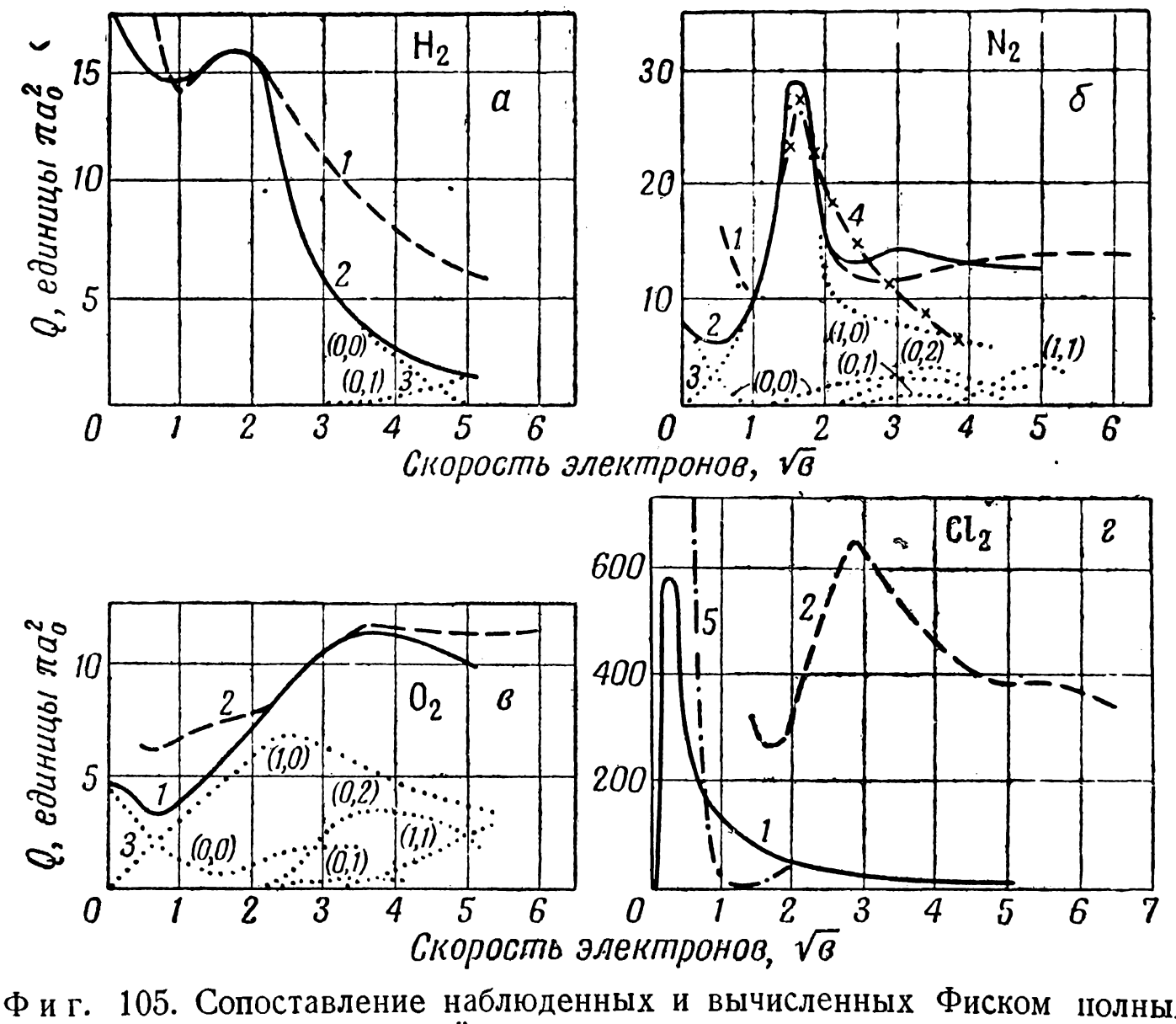
где

$$\rho = \frac{(r+p)}{d}, \quad \mu = \frac{(r-p)}{d}.$$

В этом выражении Z — эффективный заряд ядра, а r и p — расстояния до центров двух атомов, составляющих молекулу. Здесь $f(\rho)$ берется в виде

$$f(\rho) = \frac{(\rho-\rho_0)^2}{(\rho_0-1)^2}, \quad \rho < \rho_0,$$
$$= 0, \qquad \rho > \rho_0.$$

Варьируя соответствующим образом имеющиеся в нашем распоряжении два параметра Z и ρ_0, можно добиться согласия результатов теории с опытными данными. Если принять $\rho_0 = 3{,}46$, а $Z = 4{,}08$, то получается хорошее согласие вычисленных кривых эффективных сечений с наблюденными при энергиях электронов меньше 10 *эв*.



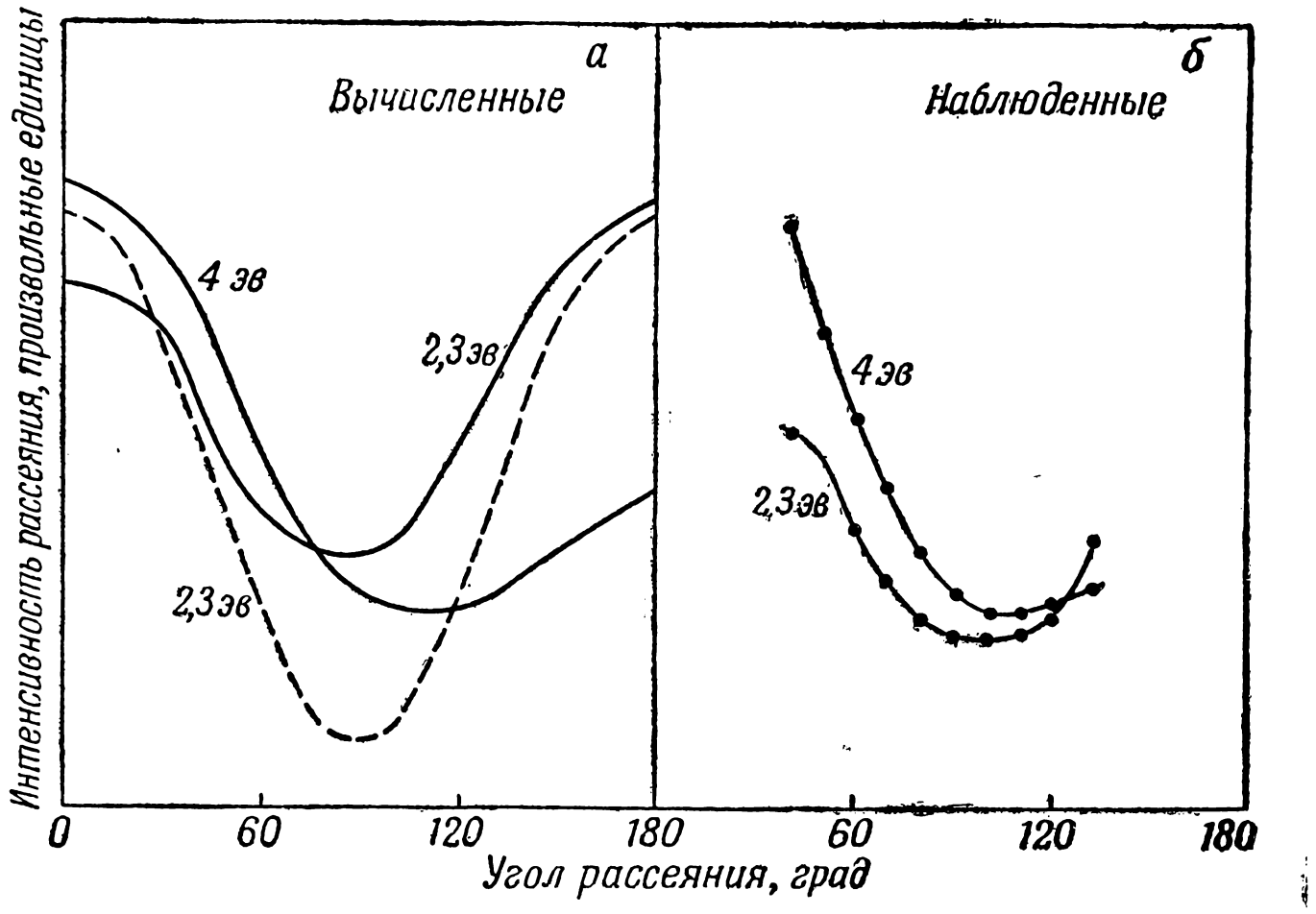
Ф и г. 105. Сопоставление наблюденных и вычисленных Фиском полных эффективных сечений столкновения медленных электронов.

а — в H_2; *б* — в N_2; *в* — в O_2; *г* — в Cl_2; *1* — экспериментальные величины; *2* — кривые, вычисленные Фиском; *3* — вклады, вносимые различными парциальными эффективными сечениями; *4* — кривые для азота, вычисленные Стиром; *5* — наблюденные величины для Cl_2, полученные Бэйли и Хили.

Наиболее детальные расчеты были выполнены Фиском [63], который пользовался методом Морзе и Аллиса, применяющимся при изучении рассеяния атомами (см. гл. 3, § 2, п. 3). Он также принял V в виде (4.15), но $f(\rho)$ выразил в форме

$$f(\rho) = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}\left(\frac{\rho-1}{\rho_0+1}\right)^2.$$

При этом он исследовал изменение η_{ml}, а следовательно, и q_{ml} в зависимости от двух параметров β и x, аналогичных тем, которые были введены Морзе и Аллисом для атомов. Таким образом, $\beta^2 = {}^1/_4 Zd\rho_0$ и $x = \rho_0 kd$. Было найдено, что результаты мало зависят от ρ_0, когда значение этой величины находится в интервале от 1,75 до 3,0. Поэтому всюду при вычислениях ρ_0 принималось равным 2. Величина β зависит только от молекулярного поля, в то время как x пропорционально скорости электрона. При фиксированном x наблюдается периодическая зависимость парциального сечения от β.



Фиг. 106. Сопоставление наблюденных и вычисленных угловых распределений медленных электронов, рассеянных в N_2.

а — вычисленные для 2, 3 и 4 *эв* Стиром, для 2, 3 *эв* Фиском; *б* — наблюденные для 2, 3 и 4 *эв*.

Этот метод был применен для водорода, азота, кислорода [1]) и хлора. Для водорода при энергии электрона менее 10 *эв* учитывается только парциальная волна 0, 0. При этом получается хорошее согласие с наблюденными полными эффективными сечениями, если принять, что $\beta = 0{,}6$ (фиг. 105,*а*). Результаты для азота и кислорода представляют особый интерес, так как здесь выявляются слабые и сильные стороны метода. Кривые фиг. 105,*б* и *в* иллюстрируют хорошее согласие с экспериментом; на этих кривых представлены также вклады, вносимые парциальными сечениями. В результате небольшого увеличения β от 1,32 до 1,35 при переходе от азота к кислороду острый максимум при энергии 2,25 *эв*, наблюдающийся для азота и обусловленный парциальной волной 1,0 для кислорода, отсутствует. Угловое распределение при энергии, соответствующей этому максимуму, получается из усреднения выражения

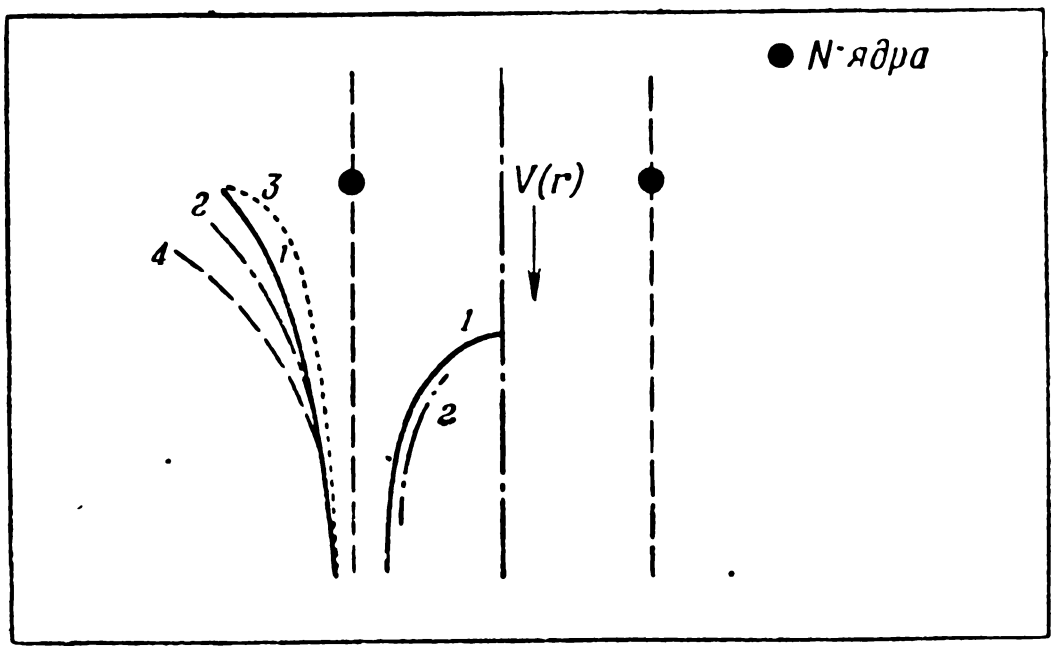
$$[S_{10}(kd, \cos\theta) S_{10}(kd, \cos\omega) \cos(\varphi - \alpha)]^2.$$

На фиг. 106 произведено сопоставление этого распределения с наблюденным. Возможно, что кривые угловых распределений, вычисленные из функции S_{01} (см. фиг. 104), будут гораздо лучше совпадать с наблюденными. Интересно отметить, что Стир, выразив поле молекулы азота по-своему,

---

[1]) Новые данные для эффективных сечений столкновения медленных электронов с молекулой кислорода приведены в работе [164].— *Прим. ред.*

показал, что форма максимума при энергии электронов 2,25 *эв* определяется в основном парциальным сечением 0,1, а не 1,0, как у Фиска. На фиг. 105 вычисленные Стиром эффективные сечения и соответствующие им парциальные сечения сопоставлены с наблюденными, причем, как это видно из фиг. 106, угловые распределения, вычисленные таким образом, также хорошо согласуются с наблюденными. Уменьшая величину β в выражении для поля азота, которым пользуется Фиск, от 1,3 до 1,0, можно получить парциальные сечения, аналогичные полученным Стиром, причем парциальное сечение 0,1 оказывается наиболее важным. При таких малых значениях β также, по-видимому, сохраняется чувствительность к небольшому изменению величины этого параметра при переходе от азота к кислороду.



Ф и г. 107. Изменение молекулярного поля молекулы N_2 вдоль оси.

Поле, вычисленное Стиром (*3*) и Фиском (*1*), сравнивается с полем, которое вычислил Хунд (*2*), используя статистический метод. Поля между ядрами, вычисленные Фиском и Стиром, совпадают с кулоновым полем (*4*).

Интересно сравнить молекулярные поля азота, которые использовали в своих вычислениях Стир и Фиск, с полем, которое вычислил Хунд [64] с помощью приближенного статистического метода. Такое сравнение приведено на фиг. 107.

В рассмотренных выше случаях (H_2, N_2, O_2) имеет место хорошее согласие теории Фиска с экспериментом, чего, однако, не наблюдается при применении ее к хлору; наблюденные полные эффективные сечения хлора оказываются значительно больше вычисленных во всем исследованном диапазоне энергий электронов (см. фиг. 105, *г*). Причина этого до сих пор не ясна и необходимо произвести дальнейшие исследования.

Существует еще одна задача молекулярного рассеяния, которая поддается приближенному теоретическому рассмотрению. Речь идет о случае, когда молекула обладает столь высокой степенью симметрии, что ее рассеивающее поле примерно сферически-симметрично. Интересным примером в этом отношении является метан. В § 3, п. 1 уже отмечалось, что между наблюдаемым на опыте поведением метана и аргона по отношению к медленным электронам имеет место изумительное сходство. В этом случае между средним полем молекулы за ее пределами и полем атома на тех же расстояниях также должно существовать большое сходство. Это можно представить себе следующим образом: у молекулы метана среднее поле, в котором вращаются внешние электроны, обладает большой степенью симметрии. Бюкингем, Месси и Тиббс [65] вычислили сферически-симметричное усредненное поле молекулы метана, усреднив сначала поле от протонов по сфере, после чего дальнейшее вычисление проводилось с использованием обычного метода самосогласованного поля Хартри. Фазы для рассеяния электронов

этим сферически-симметричным полем вычислялись обычным образом (см. гл. 3, § 2, п. 2); при этом оказывается, что следует ожидать близкого сходства между поведением метана и аргона при энергиях электронов менее 20 *эв*. Для электронов с такими энергиями вычисленные фазы 1-го и 2-го порядков для обоих случаев примерно совпадают, в то время как фаза нулевого порядка для аргона превышает фазу для метана на величину π. Так как эти фазы наиболее важны, то в обоих случаях эффекты рассеяния также должны быть очень сходными. То обстоятельство, что фаза нулевого порядка для метана меньше фазы для аргона на величину π, означает, что метан можно считать занимающим то место в ряду ксенон, криптон, аргон, которое, как следовало бы ожидать, должен занимать неон (см. гл. 3, § 2, п. 3). Таким образом, эффект Рамзауэра — Таунсенда в метане возникает в результате того, что молекулярное поле как раз настолько возросло, чтобы ввести точно 2 избыточные полуволны в парциальные волны, соответствующие электронам малой энергии с нулевым моментом количества движения, в то время как поле аргона вводит ровно 3 полуволны, поле криптона — 4, а поле ксенона — 5.

При систематическом изучении рассеяния медленных электронов на основании приближенных теорий, вероятно, можно получить много интересных сведений относительно внешних полей молекул. Однако для этого необходимо изучить гораздо большее количество различных молекул, чем это сделано до настоящего времени.

§ 4. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ. ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

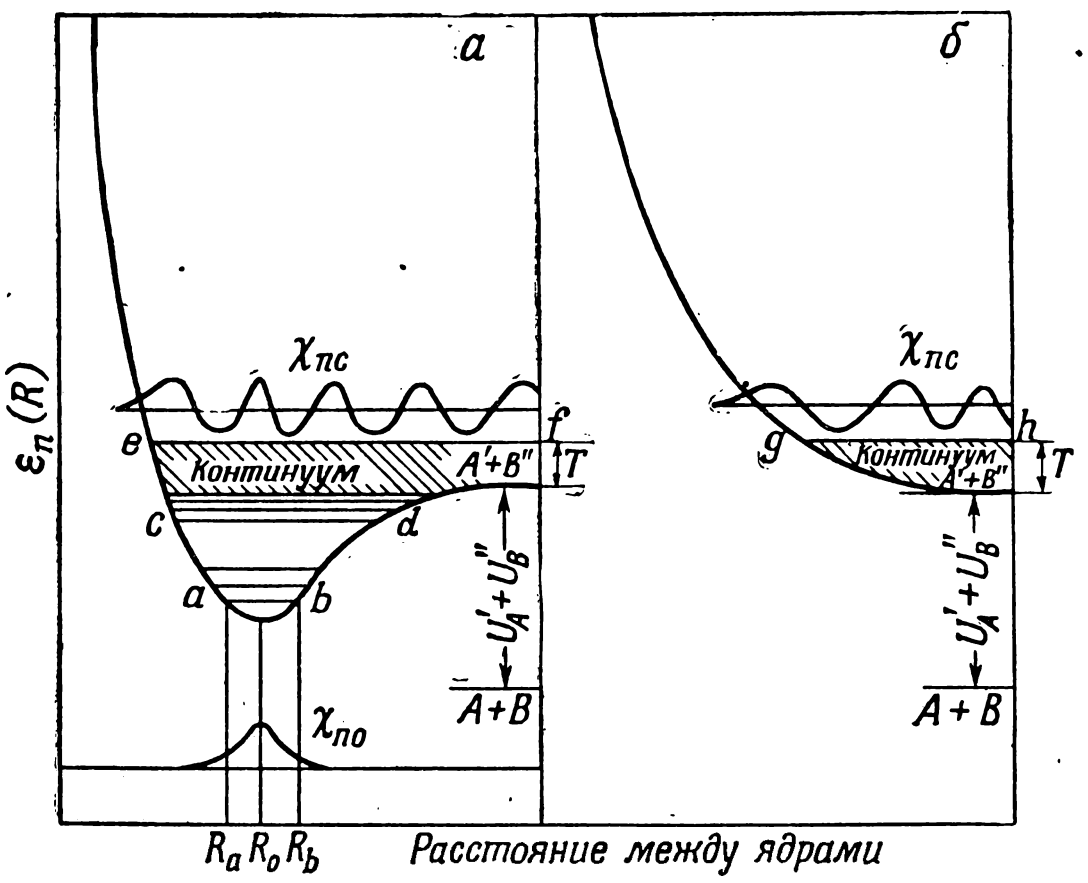
1. ВВЕДЕНИЕ. КВАНТОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Описание квантовых состояний даже двухатомных молекул на первый взгляд кажется весьма сложной задачей. При ее решении следует принимать во внимание как движение электронов вокруг ядра, так и колебания и вращения ядер, в то время как для атомов важно только первое [1]). Однако благодаря тому, что масса ядер велика по сравнению с массой электронов, задача значительно упрощается. Даже для самой легкой молекулы водорода это отношение масс составляет 1850. В результате во всех молекулах электроны оказываются много более подвижными, чем ядра, и они обычно способны приспосабливаться к изменению движения ядер; при этом возмущение, накладывающееся на их движение, оказывается совершенно недостаточным для того, чтобы вызвать переход из существующего состояния. Для любого фиксированного расстояния R между ядрами молекулы AB можно получить ряд электронных энергетических уровней $\varepsilon_n(R)$ и соответствующих им волновых функций $\varphi_n(\boldsymbol{r}, R)$, где $\boldsymbol{r}$ — совокупность электронных координат относительно центра масс ядер; $n = 1, 2, 3 \ldots$ В пределе, когда расстояние между ядрами R неограниченно велико, $\varepsilon_n(R)$ будет просто складываться из энергий двух соответствующих состояний разделенных частиц — либо атомов A и B, либо ионов A^+ и B^-, либо ионов A^- и B^+. Важно, однако, отметить, что не только один электронный уровень молекулы может стремиться к одному и тому же предельному значению энергии, соответст-

[1]) Возбуждению вращательных и колебательных состояний в простейших молекулах водорода посвящены, в частности, работы [165 и 166]. Обе работы теоретические. В работе [165] автор использует приближение Борна и показывает, что основные потери энергии для медленных электронов связаны с переходом 0,0—1,0. Однако результаты расчета дают сильно заниженное значение потерь энергии, не соответствующее результатам экспериментов. В работе [166] излагается метод, разработанный авторами в применении к возбуждению вращательных уровней, и приведены результаты вычислений для различных температур, которые также плохо сходятся с экспериментом. — *Прим. ред.*

вующему бесконечному расстоянию между ядрами. Следовательно, помимо основного электронного уровня молекулы, энергия которого стремится к значению энергии двух атомов, находящихся в основном состоянии, могут быть и другие уровни молекулы, энергия которых также стремится к этой же самой предельной величине.

Учтем теперь движение ядер. Предположим, что движение электронов осуществляется таким образом, что значение энергии системы, обусловленной их движением, составляет $\varepsilon_n(R)$, когда расстояние между ядрами равно R; тогда можно считать, что ядра $Z_1\varepsilon$ и $Z_2\varepsilon$ движутся в силовом поле потенциала $\eta_n(R) = \varepsilon_n(R) + Z_1Z_2\varepsilon^2/R$. Поэтому зависимость $\eta_n(R)$ как функцию от R следует рассматривать как кривую потенциальной энергии для молекулы, находящейся в n-ом электронном состоянии. Ее форма определяет характер ядерных движений. На фиг. 108 приведены два наиболее важных типа таких кривых.



Фиг. 108. Типичные кривые потенциальной энергии и волновые функции колебательного движения для двухатомных молекул.

а — для связанного состояния; *б* — для состояния отталкивания.

На фиг. 108,*а* приведена кривая потенциальной энергии, принимающая при $R = R_0$ минимальное значение; таким образом, R_0 является равновесным расстоянием между ядрами. При $R \to \infty$ кривая асимптотически приближается к значению энергии, представляющему собой сумму энергий U'_A и U''_B двух соответствующих состояний A' и B'' атомов A и B. Если теперь мы предположим, что ядра движутся в поле этого потенциала, то квантовые состояния движения ядер будут определяться рядом дискретных колебательных уровней, например ab и cd (см. фиг. 108,*а*), сходящихся к предельному значению энергии, соответствующему электронной энергии системы при бесконечном расстоянии между ядрами. Выше этого предела будет иметь место континуум несвязанных ядерных состояний, соответствующих диссоциированной молекуле, ядра которой могут обладать различными значениями кинетической энергии относительного движения. Такие ядерные уровни показаны на фиг. 108, *а*. Полная энергия молекулы в определенном электронном состоянии, соответствующем случаю, показанному на фиг. 108, *а*, дается выражением

$$\varepsilon_n(R_0) + v_{ns},$$

где v_{ns} — энергия движения ядер.

Соответствующая этой энергии волновая функция имеет вид

$$\Psi_{ns}(R, \boldsymbol{r}) = \psi_n(R, \boldsymbol{r})\chi_{ns}(R); \qquad (4.16)$$

здесь $\psi_n(R, \boldsymbol{r})$ — электронная волновая функция, определенная для каждого расстояния между ядрами; χ_{ns} — волновая функция, описывающая движение ядер. Волновая функция χ_{n0} для самого нижнего колебательного состояния очень мала при значениях $R < R_a$ и $R > R_b$, т. е. вне области классического движения. На фиг. 108, *а* приведен вид этой функции. Для более высоких колебательных уровней волновая функция колебательного движения χ_{ns} в пределах классической области имеет s узлов, вне ее она также оказывается малой.

Состояния, лежащие в области сплошного спектра ядерных уровней, уже не соответствуют устойчивой молекуле, однако волновая функция приближенно все еще может быть записана в виде (4.16). В этом случае функция χ_{nc}, описывающая движение ядер, в классической области состоит из плоских модулированных волн, а при меньших расстояниях между ядрами она быстро спадает до нуля, как это схематически показано на фиг. 108, *а*.

Состояние в области сплошного спектра ядерных уровней, представленное на фиг. 108, *а* линией *ef*, соответствует движению двух атомов A' и B'', движущихся с относительной кинетической энергией T. Если кривая потенциальной энергии соответствует основному электронному уровню, то оба атома будут находиться в своих нормальных состояниях. Важно отметить также, что если энергия системы при бесконечном удалении ядер слагается из суммы энергий двух ионов A^+, B^-, то состояние, подобное состоянию *ef*, будет соответствовать движению этих ионов с относительной кинетической энергией T.

На кривых потенциальной энергии второго типа, которые приведены на фиг. 108, *б*, минимум отсутствует, что указывает на наличие эффективных отталкивающих сил между атомами (AB, $A'B''$, A^-B^+ или A^+B^-), существующих при всех расстояниях между ядрами. При этих условиях никаких стационарных ядерных состояний не существует и устойчивая молекула существовать не может; такое электронное состояние соответствует отталкиванию. Этот случай во многом сходен с предыдущим (кривые типа, показанного на фиг. 108, *а*), если энергия движения ядер лежит в области сплошного энергетического спектра. Волновая функция в этом случае опять-таки может быть записана в форме (4.16), вид функции χ_{nc} при этом приведен на фиг. 108, *б*. Состояние, изображенное линией *gh* на фиг. 108, *б*, совершенно аналогично состоянию *ef*, представленному на фиг. 108, *а*.

Точно такое же рассмотрение применимо и к молекулярным ионам, например AB^+ или AB^-. Различие заключается только в том, что при бесконечном расстоянии между ядрами кривая потенциальной энергии асимптотически приближается для иона AB^+ к сумме энергий нормального и возбужденного состояний A и B^+ или A^+ и B, а для иона AB^- — к сумме энергий соответственно A и B^- или A^- и B.

Для устойчивой молекулы, находящейся в основном электронном состоянии, кривая потенциальной энергии имеет вид, представленный на фиг. 108, *а*. Имеются такие молекулы, например He_2^+, для которых в основном электронном состоянии потенциальные кривые относятся к типу, показанному на фиг. 108, *б*, т. е. соответствуют отталкиванию, в то время как некоторым из возбужденных электронных уровней соответствуют кривые фиг. 108, *а*. В лучшем случае такие молекулы могут быть только метастабильными, так как в конце концов они должны перейти в основное состояние отталкивания.

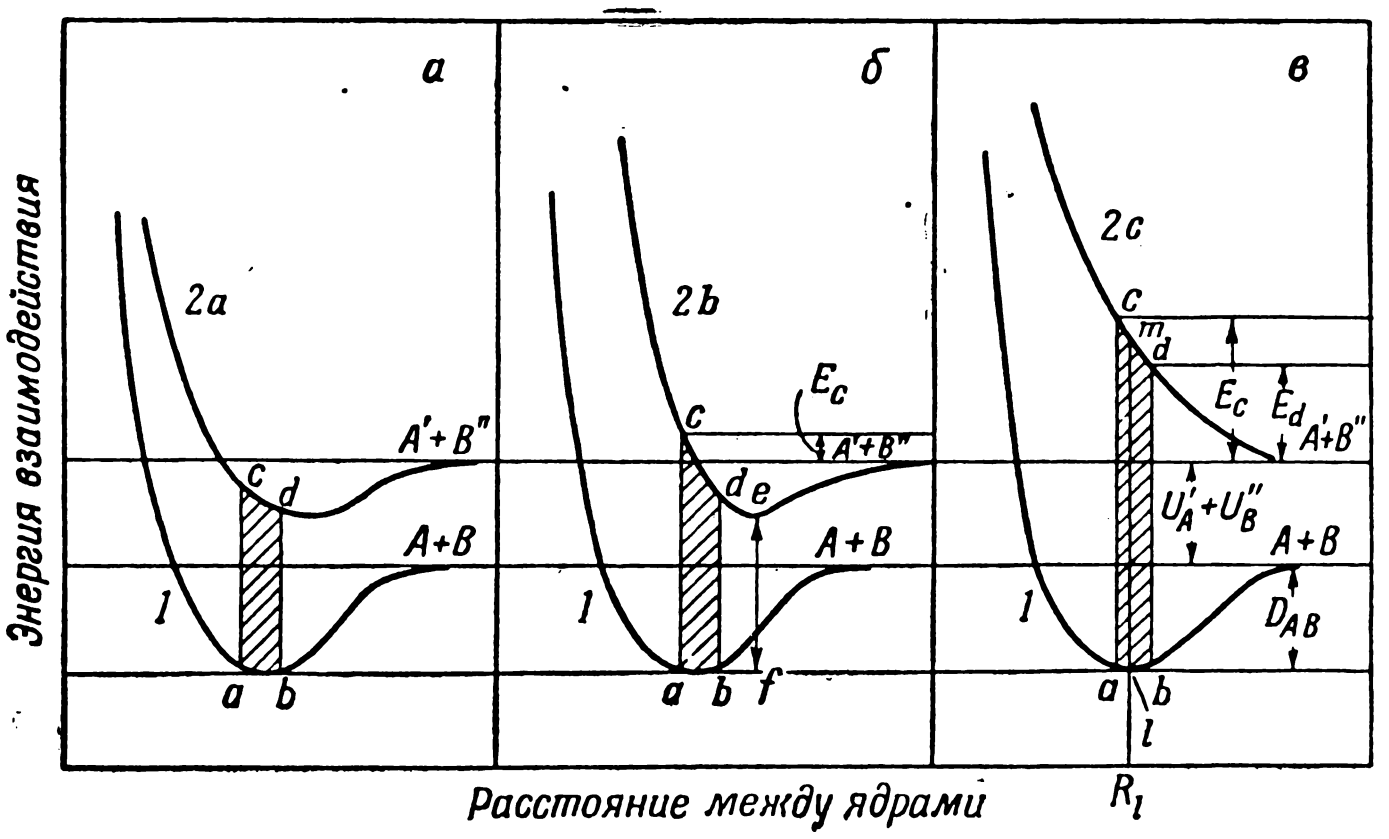
Выше мы совершенно не принимали во внимание вращение молекулы. Каждый колебательный уровень, изображенный на фиг. 108, *а*, в действительности является сложным, состоящим из совокупности вращательных

уровней, наличие которых может привести ко многим важным энергетическим переходам в молекуле. Поскольку здесь мы не имеем возможности подробно рассмотреть эти эффекты, для детального ознакомления с энергетическими уровнями молекулы читателю следует обратиться к специальной литературе по молекулярным спектрам [66, 67].

Не следует забывать, что приведенное здесь рассмотрение, которое во многих случаях оказывается полезным, является тем не менее весьма приближенным. Такие эффекты, как взаимодействие электронного движения ядер, которыми мы здесь пренебрегаем, могут рассматриваться как малые внутренние возмущения, способные, однако, вызвать переходы между различными электронными состояниями, определенными выше. Важные примеры этого будут рассмотрены в последующих разделах.

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ. ПРИНЦИП ФРАНКА — КОНДОНА

Электронные переходы в молекуле могут происходить в результате либо внутреннего, либо внешнего возмущений, т. е. электронного удара, поглощения или испускания излучения. При этом немедленно возникает вопрос, как изменится при электронных переходах расстояние между ядрами. Ответ на этот вопрос, составляющий содержание принципа Франка — Кондона, может быть получен, если вспомнить, что отношение масс протона и электрона велико, вследствие чего утверждается, что при электронных переходах расстояние между ядрами и скорость относительного движения их изменяются незначительно; переходы происходят столь быстро, что ядра не успевают переместиться на заметные расстояния. Это приводит к некоторым возможным следствиям для электронного перехода, который зависит от формы кривых потенциальной энергии начального и конечного состояний. Такие переходы лучше всего изучать при помощи кривых потенциальной энергии, как это, например, показано на фиг. 109, иллюстрирующей переходы в верхнее электронное состояние молекулы AB.



Фиг. 109. Электронные переходы в молекулах из заданного начального состояния в три различных конечных состояния, соответствующих разным кривым потенциальной энергии и иллюстрирующие принцип Франка — Кондона.

Во всех трех случаях, приведенных на фиг. 109, кривая *1* представляет потенциальную энергию начального электронного состояния, а кривые $2a$, $2b$ и

$2c$ — три различные возможные кривые потенциальной энергии конечного состояния. Расстояние между ядрами, соответствующее основному колебательному уровню, будет во всех трех случаях в основном принимать значения, лежащие между точками a и b. Согласно принципу Франка — Кондона, оно должно оставаться в этих пределах и после перехода. Поэтому конечные состояния молекулы будут представлены точками, лежащими между c и d на верхней кривой. Три типа кривых, представленных на фиг. 109, при этом соответствуют следующим возможным случаям.

Случай а. Конечное состояние целиком находится в области дискретных колебательных уровней верхней кривой потенциальной энергии. В этом случае при переходе всегда образуется устойчивая молекула, находящаяся в возбужденном электронном состоянии и обладающая также некоторым возбужденным колебательным уровнем.

Случай б. Область, в которой должно находиться конечное состояние, расположена частично в сплошном энергетическом спектре, а частично в дискретном спектре колебательных уровней верхней потенциальной кривой. Определенная часть переходов будет поэтому приводить к диссоциации молекулы, в то время как другая часть приводит к образованию устойчивых возбужденных молекул. Когда происходит диссоциация, молекула распадается на два атома A', B'' (или AB, или A^+B^-, или A^-B^+, в зависимости от того, к какому значению стремится потенциальная энергия при больших R), относительная кинетическая энергия которых лежит в диапазоне энергий от 0 до E_c (см. фиг. 109, *б*).

Случай в. Конечное состояние целиком находится в области сплошного спектра ядерных уровней. В этом случае диссоциация молекулы происходит при всех переходах из нижнего электронного состояния в верхнее. Относительная кинетическая энергия атомов или ионов при диссоциации молекулы лежит в интервале от E_c до E_d (см. фиг. 109, *в*).

Ионизация молекулы. Частным случаем перехода молекулы в верхнее электронное состояние является ее ионизация. В этом случае рассмотрение переходов ведется аналогично тому, как это делалось выше. Здесь, однако, верхняя кривая потенциальной энергии соответствует электронному состоянию молекулярного иона AB^+. Переходы типа a приводят к устойчивому иону AB^+, переходы типа $б$ — либо к устойчивому иону, либо к диссоциации на нейтральный атом и атомарный ион, обладающих относительной кинетической энергией в пределах от 0 до нескольких E_c, переходы типа $в$ — к нейтральному атому и атомарному иону с относительной кинетической энергией между E_d и E_c.

Энергия ионизации молекулы может быть определена как разность значений энергий основных состояний молекулы и молекулярного иона. Это определение, однако, не дает возможности установить никакого простого соотношения, с помощью которого можно определить энергию, необходимую для того, чтобы из нейтральной молекулы получился ион. Милликен ввел понятие вертикальной энергии ионизации, которое оказалось весьма полезным. Вертикальная энергия ионизации — это минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из молекулы, находящейся в нормальном состоянии без изменения расстояния между ядрами. (Предполагая, что верхнее состояние соответствует иону AB^+, из фиг. 109 следует, что вертикальная энергия ионизации изображается отрезком bd во всех трех случаях.) Согласно принципу Франка — Кондона, это совершенно естественно для любого реального перехода. Так как для молекулы, находящейся в нормальном состоянии, и молекулярного иона равновесные расстояния между ядрами не совпадают, то ясно, что вертикальная энергия ионизации уже не будет являться разностью энергий нормальных состояний молекулы и молекулярного иона.

(На фиг. 109, *б* отрезок *bd* представляет собой вертикальную энергию ионизации, а *ef* — разность энергий нормальных состояний.)

Не следует забывать, что такое описание является лишь приближенным, хотя и очень полезным, и поэтому не исчерпывает всех возможных переходов; например, может произойти ионизация молекулы при поглощении ею энергии, меньшей, нежели вертикальная энергия ионизации. Вероятность такого процесса, правда, мала, но все же остается конечной. Переход из *b* в *e* (см. фиг. 109,*б*) теоретически возможен, но вероятность его также очень мала. Это может привести к некоторой неопределенности в значениях ионизационных потенциалов молекулы, зависящей от чувствительности регистрирующего устройства. Однако, ввиду того что вероятность найти ядра на расстоянии, соответствующем точке *f*, мала (см. фиг. 109,*б*), вероятность ионизации при энергии, меньшей, нежели вертикальный ионизационный потенциал, оказывается незначительной (см., однако, стр. 198 и 210)[1]).

Энергетические соотношения при переходах с диссоциацией. Рассмотрим переход молекулы из основного в верхнее электронное состояние. Примем энергию двух атомов A и B, находящихся в нормальном состоянии, за нулевую потенциальную энергию. Если D_{AB} — энергия диссоциации молекулы AB, $T_{\min}$ — минимальная энергия относительного движения атомов A' и B'' (или ионов A^+ B^- или $A^- \cdot B^+$), возникших в результате перехода, а U'_A, U''_B — полная энергия возбуждения этих атомов, то, согласно принципу Франка — Кондона, минимальная энергия $E_{\min}$, необходимая для того, чтобы вызвать переход, будет равна

$$E_{\min} = U'_A + U''_B + D_{AB} + T_{\min}, \tag{4.17}$$

что видно из фиг. 109,*в*, на которой $T = E_d$.

Эта формула применима также и к ионизации молекулы, сопровождающейся, например, образованием возбужденных атомов A' и ионов B^+. Значение этой формулы заключается в том, что с ее помощью можно получить некоторые сведения относительно D_{AB} и свойствах продуктов диссоциации A', B^+, если измерить величины $E_{\min}$ и T. При измерениях подобного рода обычно удается определить только кинетическую энергию T^+ ионов B^+. Если M_A и M_B — массы атомов A и B, то из закона сохранения импульса следует, что

$$T = \left(1 + \frac{M_A}{M_B}\right) T^+. \tag{4.18}$$

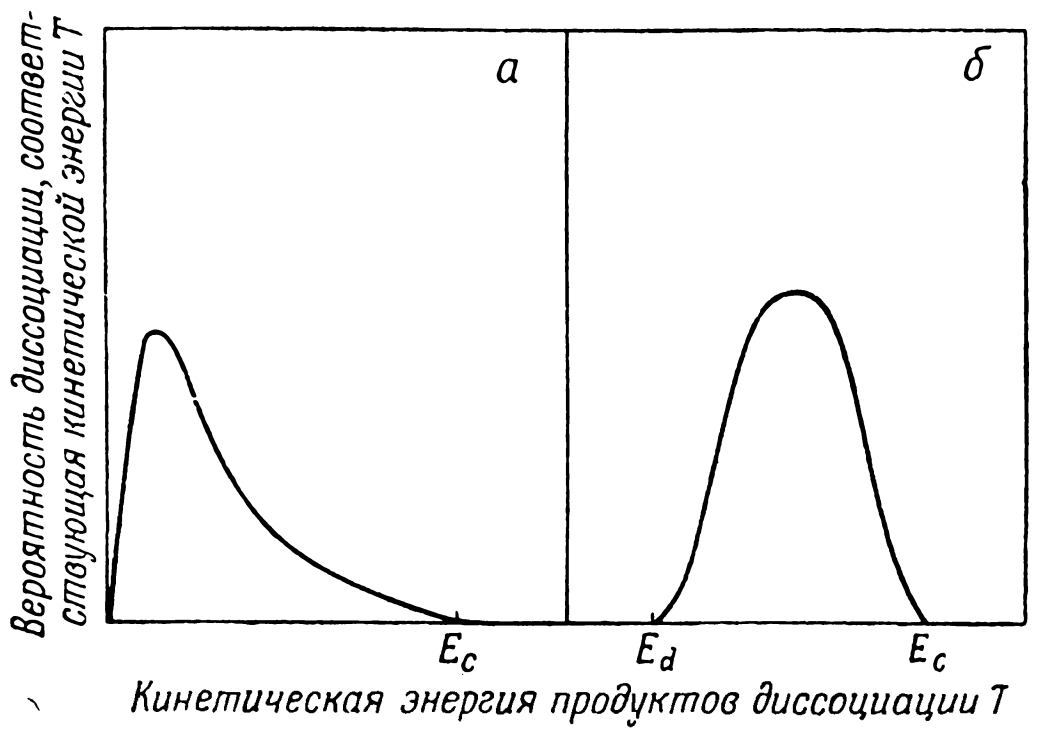
Эти соотношения будут использованы в § 5, п. 4 и § 6, п. 3—5.

Распределение по энергиям атомов или ионов при переходах с диссоциацией. При электронных переходах с диссоциацией продукты диссоциации (атомы или ионы) могут обладать относительными кинетическими энергиями, лежащими в пределах определенного диапазона. Интересно и важно иметь несколько способов определения вероятности того, что в этом диапазоне энергия будет иметь какое-то определенное значение. Эта вероятность определяется в основном вероятностью того, что расстояние между ядрами принимает какое-то определенное значение, лежащее в классической области. Из фиг. 109,*в* следует, что вероятность перехода из *l* в *m* определяется главным образом вероятностью того, что расстояние между ядрами в начальном

---

[1]) Исследование ионизации молекул электронным ударом [167] производилось с помощью весьма совершенной импульсной техники. Разброс по энергиям электронов не превышал 0,1 *эв*, что позволило отчетливо наблюдать некоторые важные особенности на кривой ионизации. Показано также, что результаты сходятся с формулой Милликена для молекулярного азота.— *Прим. ред.*

состоянии составит R_l. Эта вероятность дается выражением $\chi_{00}^2(R_l)$, где χ_{00} — волновая функция колебательного движения, входящая в уравнение (4.16). Используя эту функцию как весовой множитель, получаем распределение по энергиям атомов, образующихся при переходах, соответствующих случаям *а* и *б*. Вид этих распределений приведен на фиг. 110. Между ними имеет место существенное различие. В случае, приведенном на фиг. 110,*а*, когда атомы или ионы могут образовываться с нулевой кинетической энергией, кривая распределения спадает более или менее круто в сторону малых значений энергии. В случае же *б*, когда образующиеся атомы или ионы обязательно обладают некоторым конечным значением кинетической энергии, кривая распределения оказывается более симметричной, что видно из фиг. 110,*б*. То обстоятельство, что эти кривые различаются между собой, может быть использовано для получения сведений о происходящих процессах (см. § 6, п. 2).



Фиг. 110. Распределение по кинетической энергии продуктов диссоциации, образующихся в результате электронного удара.

а — конечному состоянию соответствует кривая потенциальной энергии типа 2*b* фиг. 109; *б* — конечному состоянию соответствует кривая потенциальной энергии типа 2*c* фиг. 109.

Переходы в нижние состояния. Переходы в нижние состояния рассматриваются аналогичным образом. Эти переходы могут привести к образованию устойчивой молекулы или к диссоциации, в зависимости от характера кривой потенциальной энергии в нижнем состоянии и от расстояния между ядрами.

3. ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ

Существуют два пути образования отрицательных устойчивых ионов при столкновении электрона с молекулой: первый из них — захват электрона молекулой, второй — распад молекулы под действием электронного удара на положительный и отрицательный ионы. Рассмотрим каждую из этих возможностей отдельно.

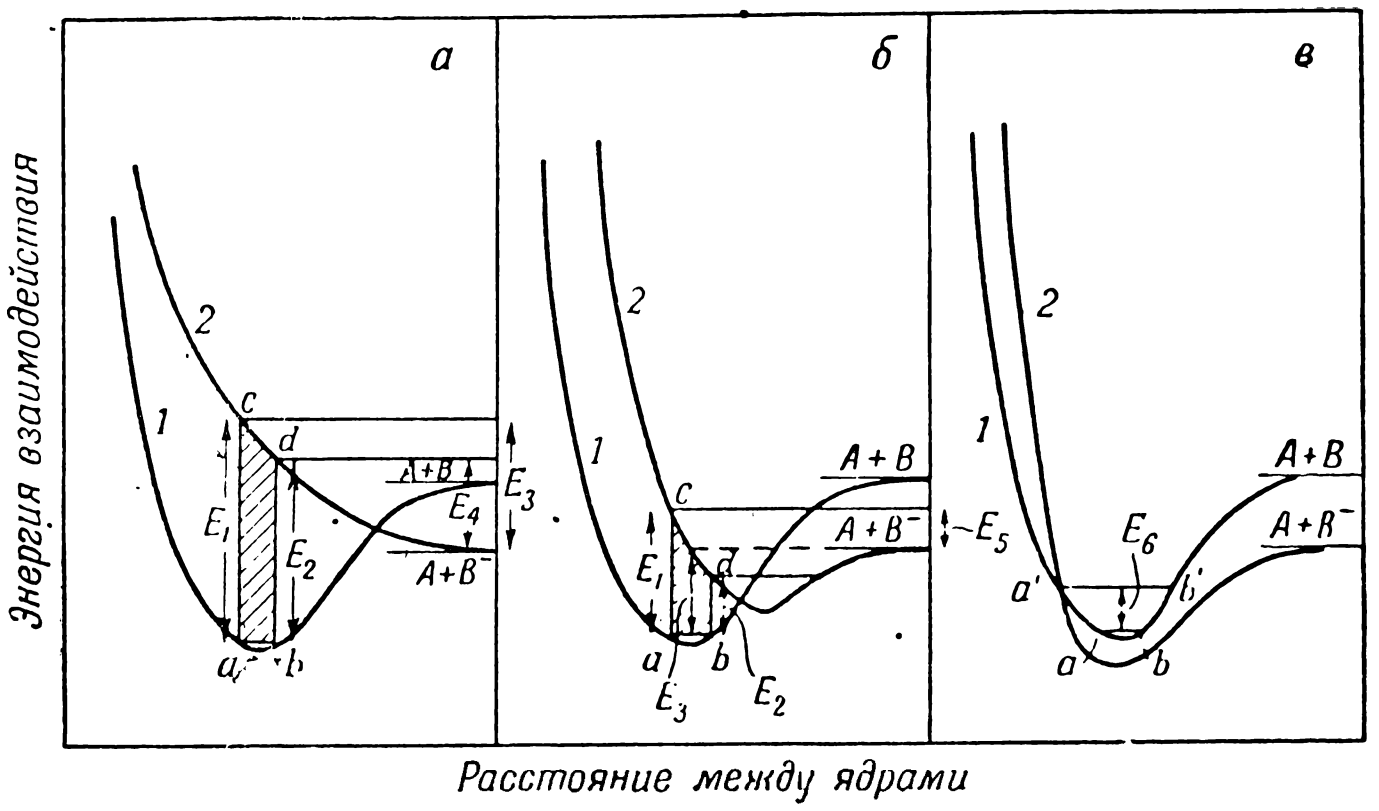
Образование отрицательных ионов при захвате электрона. Если электрон захватывается нейтральной молекулой, то можно считать, что переход осуществляется между двумя электронными уровнями отрицательного молекулярного иона. В начальном состоянии один из электронов находится на несвязанной орбите и кривая потенциальной энергии такого иона точно совпадает с кривой потенциальной энергии нейтральной молекулы в ее начальном состоянии. Последствия захвата зависят от положения верхней кривой потенциальной энергии относительно нижней. При этом могут встретиться три случая, соответствующие разным кривым потенциальной энергии (фиг. 111).

Во всех трех случаях кривая *1* представляет собой потенциальную энергию начального состояния нейтральной молекулы *AB*, в то время как кривая *2* в каждом из этих случаев представляет потенциальную энергию для состояния отрицательного молекулярного иона, образовавшегося при захвате электрона молекулой *AB*. При бесконечно большом расстоянии между ядрами верхние

кривые стремятся к сумме энергий некоторых состояний A и B^-. Если, как это обычно бывает, эти состояния являются нормальными, то верхняя кривая при бесконечном расстоянии между ядрами стремится к значению энергии, меньшему, чем для кривой *1*, на величину электронного сродства B.

В случаях *а* и *б* в соответствии с принципом Франка — Кондона переходы сосредоточены в пределах заштрихованной площади *abcd*, т. е. конечные состояния лежат на верхней кривой потенциальной энергии между точками *c* и *d*.

Поэтому в случае *а* энергия конечного состояния оказывается больше предельной энергии, соответствующей бесконечно большому расстоянию между ядрами. В результате этого образовавшийся отрицательный молекулярный ион распадается на атом A и ион B^-, полная кинетическая энергия



Фиг. 111. Кривые потенциальной энергии, иллюстрирующие три возможных способа образования отрицательных ионов из молекулы AB при захвате электрона.

которых будет лежать между E_3 и E_4. Пороговая энергия электрона примерно равна E_2, но когда энергия электрона превышает E_1, вероятность захвата снова быстро падает.

С другой стороны, в случае *б* некоторые из возможных конечных состояний попадают в ту область, где энергия оказывается меньше предельной, соответствующей бесконечному расстоянию. Диссоциация происходит только тогда, когда энергия электрона лежит между E_1 и E_3. В этом случае кинетическая энергия, приходящаяся на долю A и B^-, находится в интервале от 0 до E_5. Переходы, обусловленные захватом электронов с энергиями между E_2 и E_3, приводят к образованию молекулярных ионов AB^-, находящихся в возбужденном колебательном состоянии. Если только такой ион не теряет избытка своей энергии каким-нибудь иным путем, то он теряет захваченный электрон и снова превращается в нейтральную молекулу в основном состоянии в результате процесса, прямо противоположного тому, который привел к его образованию. Совершенно иными процессами, приводящими к устранению избыточной энергии, являются излучение или удар 2-го рода, в результате которых образуется устойчивая молекула AB^-. Излучение в результате переходов из одного колебательного уровня на другой является очень медленным процессом, и обычно им можно пренебречь. Однако, если давление не слишком мало, процесс стабилизации в результате столкновений 2-го рода может оказаться весьма важным.

Скорость образования устойчивого иона AB^- в результате захвата электрона и последующего стабилизирующего столкновения при малых давлениях

пропорциональна давлению и при высоких давлениях вследствие насыщения может оказаться не зависящей от него. Таким образом, если τ — среднее время, необходимое для того, чтобы молекула AB^-, находящаяся в возбужденном колебательном состоянии, отдала избыток своей энергии в результате столкновения с молекулой газа, а θ — время до спонтанной диссоциации молекулы, то $1/\tau$ пропорционально газовому давлению, а θ не зависит от давления. Если в момент времени $t=0$ имеется возбужденная молекула, то вероятность того, что в момент времени t молекула окажется недиссоциированной, будет равна $e^{-t/\theta}$. Вероятность того, что она передаст свой избыток энергии в результате столкновения в течение промежутка времени от t до $t+dt$, составляет $e^{-t/\tau}dt/\tau$. Тогда полная вероятность того, что в результате стабилизирующего столкновения образуется устойчивый ион, прежде чем произойдет развал, определится как

$$\rho = \int_0^\infty e^{-t\,(1/\tau+1/\theta)}\,\frac{dt}{\tau},$$

$$= \frac{\theta}{(\theta+\tau)},$$

$$= \frac{p}{(p+p')},$$

где p — газовое давление, а p' — критическое давление, для которого $\theta=\tau$. Поэтому если p достаточно велико, то ρ оказывается от него не зависящим. Вследствие этого нельзя утверждать, что если скорость образования отдельных молекулярных отрицательных ионов не зависит от давления в определенном диапазоне давлений, то она останется не зависящей от него также и при меньших давлениях.

Если, как в случае *в*, образуются устойчивые молекулярные ионы, то должны иметь место стабилизирующие столкновения. Для кривых потенциальной энергии, имеющих вид, приведенный на фиг. 111,*в*, не существует переходов с заметной вероятностью, если только нейтральная молекула не возбуждена вначале до колебательного уровня такого, например, как $a'b'$. Для молекулы, находящейся в таком возбужденном состоянии, вероятность захвата электрона оказывается большой. Можно представить себе следующую последовательность событий. Падающий электрон вначале возбуждает нейтральную молекулу до колебательного уровня $a'b'$, а затем захватывается на возбужденный колебательный уровень молекулы AB^-. Будучи предоставлена сама себе, эта молекула снова распадается в результате обратного процесса, однако благодаря столкновениям 2-го рода она может оказаться устойчивой, что полностью аналогично рассмотренному выше случаю *б*. Этот процесс возможен только, если электроны обладают энергиями, очень близкими к E_6 (см. фиг. 111,*в*).

Некоторой разновидностью случая *в* является случай, когда падающий электрон вначале переводит молекулу в новое возбужденное электронное состояние с таким колебательным возбуждением, что электрон может затем захватиться на возбужденный колебательный уровень некоторого электронного состояния AB^-.

Резюмируем сказанное выше.

Случай а. В результате захвата электронов с энергиями от E_1 до E_2 происходит диссоциация на атомы A и ионы B^-, кинетическая энергия которых лежит в диапазоне от E_3 до E_4. Этот процесс может быть назван „диссоциацией с прилипанием“.

Случай б. При захвате электронов с энергиями от E_1 до E_3 происходит диссоциация молекул на атомы A и ионы B^- с кинетическими энергиями между 0 и E_5. Электроны с энергиями от E_2 до E_3 также захватываются,

причем образуются молекулярные ионы AB^-, находящиеся в возбужденном колебательном состоянии. В отсутствие стабилизирующих столкновений, т. е. при малых давлениях, эти ионы оказываются неустойчивыми, и за короткое время, порядка 10^{-8} *сек,* они испускают электроны и превращаются снова в нейтральные молекулы. Однако при высоких давлениях образуются устойчивые молекулярные ионы AB^-.

Случай в. В этом случае захватываются электроны с энергиями, близкими к E_6, причем образуются молекулярные ионы AB^- в возбужденном колебательном состоянии, которые затем распадаются, если давление недостаточно велико, чтобы имела место стабилизация.

Обычно диапазон энергий от E_1 до E_2 и т. д. соответствует энергии порядка нескольких *эв* и можно ожидать, что в случае *а* этот диапазон будет несколько большим вследствие большей крутизны части кривой потенциальной энергии, соответствующей состоянию отталкивания. Нетрудно видеть также, что E_2 — минимальная энергия электрона, необходимая для того, чтобы произошла „диссоциация с прилипанием", не может быть равна нулю, если только электронное сродство B не превышает энергию диссоциации D_{AB} основного состояния молекулы AB. Это положение справедливо для всех случаев, кроме молекул галоидов. Действительно, отрицательные ионы, образующиеся при захвате очень медленных электронов, являются обычными молекулярными ионами AB^-, создающимися в результате процессов, рассмотренных выше. Так как они будут стабилизированы, только если давление окажется достаточно большим, то маловероятно, что они будут образовываться в заметных количествах при экспериментах с низкими давлениями.

Определение энергии диссоциации и электронного сродства. Соотношение (4.17) применимо к процессам „диссоциации с прилипанием" столь же успешно, как и к другим столкновениям, сопровождающимся диссоциацией. Если продукты диссоциации A и B^- находятся в своих основных состояниях, то в уравнении (4.17) сумма $U'_A + U''_B$ заменяется величиной $-E_a$, где E_a — электронное сродство B. Поэтому, производя экспериментальное изучение соотношения между энергией падающего электрона и кинетической энергией иона B^-, можно получить либо энергию диссоциации AB, либо электронное сродство B. Следует помнить, однако, что продукты диссоциации могут находиться в возбужденном состоянии, и при их опознавании могут возникать определенные сомнения. Это до некоторой степени ограничивает значение метода, но все же он весьма полезен. Применение его для изучения электронного сродства O и энергии диссоциации CO будет описано в § 6, п. 4.

Диссоциация на положительный и отрицательный ионы. Под действием электронного удара молекула может перейти в возбужденное электронное состояние, которое приводит к диссоциации не на 2 нейтральных атома, а на ионы A^+ и B^-, находящиеся либо в нормальном, либо в возбужденном состояниях. Этот процесс существенно отличается от других процессов возбуждения, приводящих к диссоциации, только природой продуктов диссоциации. Соотношение между энергией электрона E и кинетической энергией образовавшихся ионов опять-таки дается в виде (4.17). Если ионы A^+ и B^- находятся в своих нормальных состояниях, то $U'_A + U''_B$ заменяются величиной $I - E_a$, представляющей разность между энергией ионизации I атома A и электронным сродством E_a атома B. Помимо различия продуктов диссоциации, отличие этого процесса образования отрицательных ионов от процесса, связанного с захватом, заключается в том, что вероятности этих процессов по-разному зависят от энергии электронов. Процесс с захватом электрона имеет место только в узком диапазоне энергий порядка нескольких *эв*, в то время

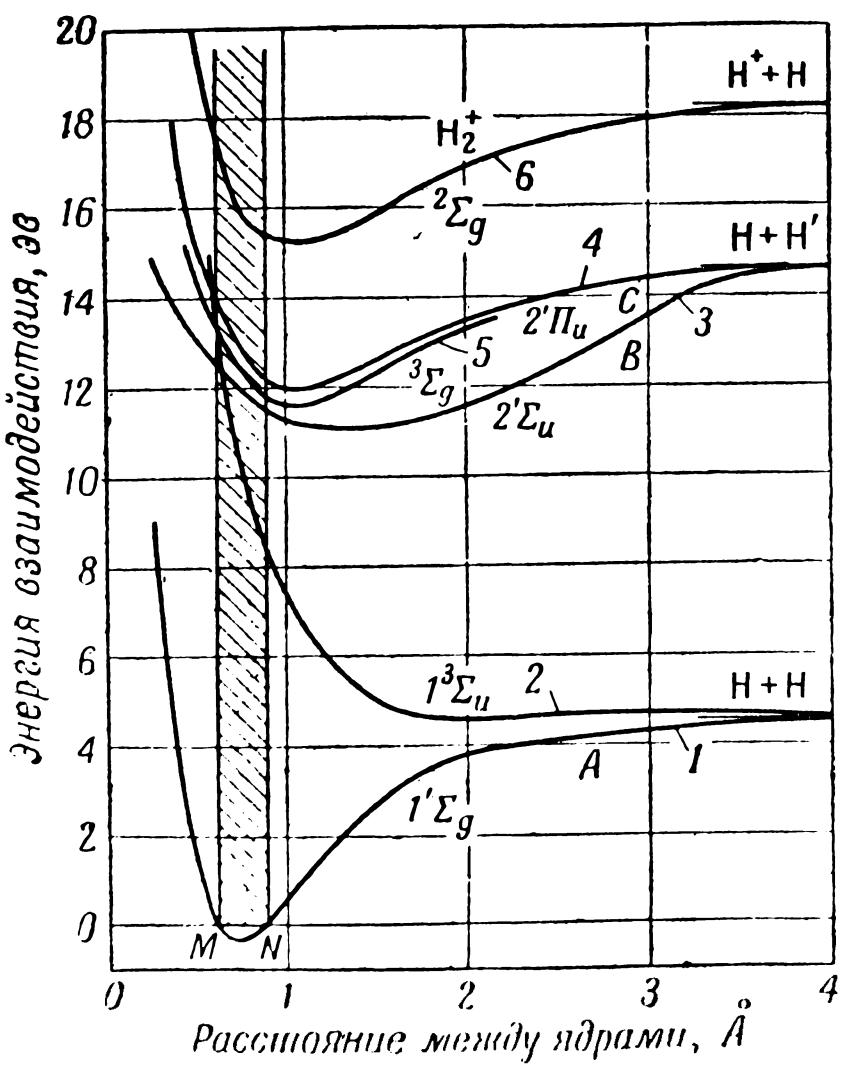
как зависимость от энергии вероятности процесса без захвата во многом сходна с аналогичной зависимостью для любого процесса электронного возбуждения, т. е. вероятность возрастает до максимума при энергии, в несколько раз превышающей пороговое значение, и затем с увеличением энергии постепенно спадает (см. фиг. 24, *а*). Примеры образования отрицательных ионов без захвата электрона будут рассмотрены в § 6, п. 3 и 4.

§ 5. ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОНАМИ

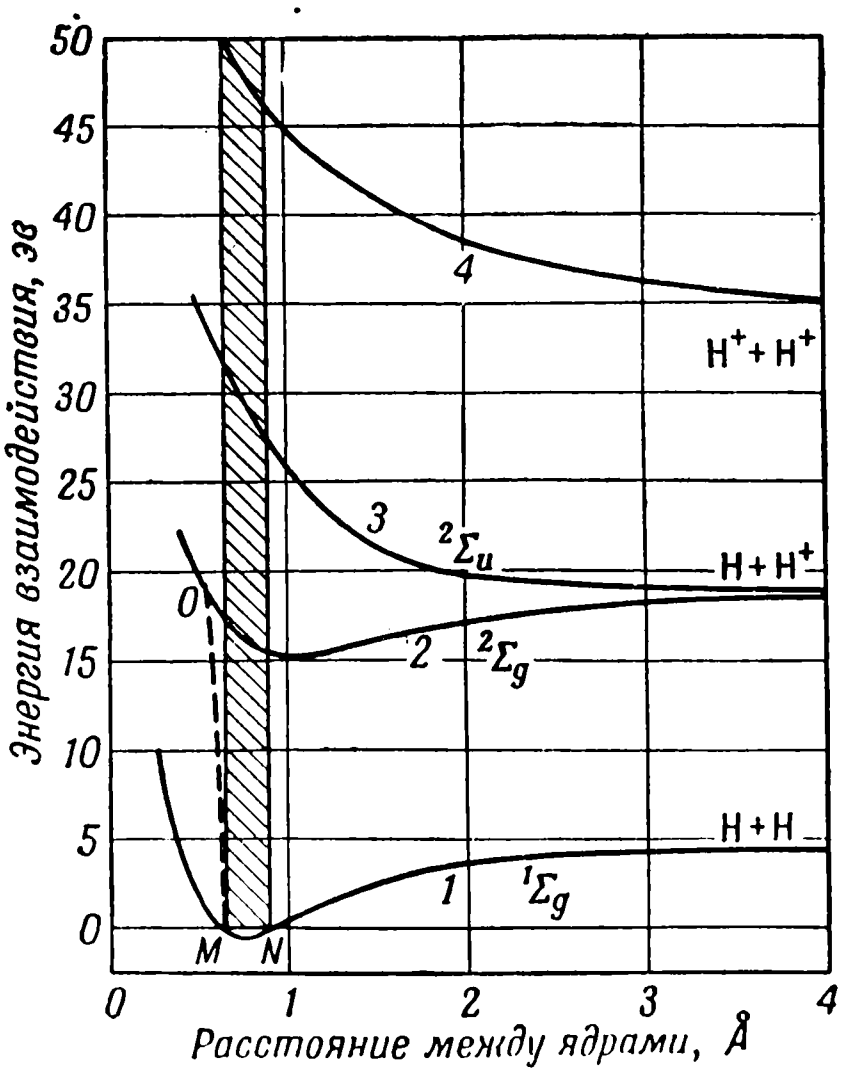
Кривые потенциальной энергии для нижних электронных состояний молекулы водорода и молекулярного иона H_2^+ известны гораздо более детально, чем для любых других молекул. Молекула водорода может служить примером почти всех эффектов, которые здесь рассматривались. Явления, происходящие при электронном ударе, вызывающем возбуждение электронных уровней, были очень тщательно исследованы экспериментально. При этом хорошо подтверждаются как форма кривых потенциальной энергии, предсказанных теорией, так и результаты, относящиеся к процессам возбуждения, если, как было указано выше, пользоваться принципом Франка — Кондона. Поэтому некоторую часть настоящего параграфа мы посвятим детальному описанию как ожидаемых эффектов, так и экспериментов, их подтверждающих.

1. ОЖИДАЕМЫЕ ЭФФЕКТЫ

На фиг. 112 приведены кривые потенциальной энергии для наиболее интересных электронных состояний молекулы водорода, лежащих не выше 20 *эв* относительно основного состояния. В то же время на фиг. 113 в уменьшенном масштабе приведены некоторые состояния, лежащие не выше 50 *эв* от основного, включая, в частности, наиболее интересные состояния ионизованной молекулы.



Фиг. 112. Кривые потенциальной энергии для электронных состояний H_2 и H_2^+, лежащие не выше 20 *эв* от основного состояния.



Фиг. 113. Кривые потенциальной энергии для более высоких энергетических состояний H_2^+.

Рассмотрим сначала фиг. 112. Кривая *1* соответствует основному электронному состоянию молекулы с равновесным расстоянием между ядрами 0,76 Å и энергией диссоциации 4,4 *эв*. В основном колебательном состоянии расстояния между ядрами, соответствующие классической области, лежат между точками M и N. Это основное электронное состояние является синглетным ($^1\Sigma_g$). Самое нижнее триплетное состояние ($^3\Sigma_u$), являющееся состоянием отталкивания, изображено на кривой *2* фиг. 112. В пределе, когда расстояние между ядрами велико, энергия молекулы, находящейся в этом состоянии, стремится к энергии двух атомов водорода, находящихся в основном состоянии, совершенно так же, как и для основного состояния. Состояние отталкивания представляет особый интерес, так как его существование было предсказано Гайтлером и Лондоном [68] при создании ими квантовой теории валентности. То обстоятельство, что электронная пара (два электрона с противоположными спинами) способствует увеличению эффекта связи, в то время как два электрона с параллельными спинами препятствуют связыванию, было обобщено ими в теории электронной парной связи, которая в настоящее время широко применяется в квантовой химии. Кривые *3* и *4* представляют собой два хорошо известных устойчивых синглетных возбужденных состояния, так называемые состояния B ($^1\Sigma_u$) и C ($^1\Pi_u$). Кривая *5* соответствует наинизшему устойчивому триплетному состоянию ($^3\Sigma_g$), а кривая *6* — основному состоянию ($^2\Sigma_g$) молекулярного иона H_2^+. Согласно принципу Франка — Кондона, переходы из основного состояния под действием электронного удара должны происходить по вертикали в пределах заштрихованной области (см. фиг. 112).

Поэтому по мере увеличения энергии электронов, вызывающих возбуждение, можно ожидать следующих эффектов. Никакого заметного электронного возбуждения не должно происходить до тех пор, пока энергия электронов не достигнет 8,8 *эв*, при которой начинается возбуждение триплетного состояния отталкивания ($^3\Sigma_u$). Это приведет к диссоциации молекулы на два нормальных атома, каждый из которых обладает кинетической энергией 2,2 *эв*. При дальнейшем увеличении энергии станет возможным возбуждение состояний B и C; при этом будет происходить испускание ультрафиолетового света, так как будут иметь место радиационные переходы, приводящие возбужденную молекулу в основное состояние. При энергии 11,8 *эв* может происходить возбуждение устойчивого триплетного состояния (кривая *5*). Это также приведет к диссоциации, так как радиационные переходы из этого состояния могут осуществляться только в нижнее триплетное состояние, которое является состоянием отталкивания. При увеличении энергии электрона, помимо возможности возбуждения других электронных уровней молекулы, будут образовываться устойчивые ионы H_2^+, когда энергия электронов превысит вертикальную энергию ионизации, равную 15,4 *эв*.

Для рассмотрения явлений, происходящих при дальнейшем увеличении энергии, удобно обратиться к фиг. 113. На этой фигуре кривые *1* и *2* представляют соответственно нормальное состояние $^1\Sigma_g$ молекулы и нормальное состояние $^2\Sigma_g$ молекулярного иона H_2^+. Кривая *3* представляет состояние отталкивания $^2\Sigma_u$ иона H_2^+, диссоциирующего на H и H^+ в нормальных состояниях. Существование этого состояния представляет интерес в связи с другой существующей теорией, применяемой в квантовой химии, которая известна под названием метода молекулярных орбит. В этом методе предполагается, что свойства молекулы определяются совокупностью свойств отдельных электронов, а не электронными парами. Способствует ли отдельный электрон связыванию или разрыхлению, зависит от симметрии его волновой функции по отношению к ядерным координатам. Это в упрощенном виде следует из двух потенциальных кривых *2* и *3* для иона H_2^+ (приведенных на фиг. 113), для которых волновая функция отдельного электрона в молекулярном ионе, соответствующая кривой *2*, симметрична по отношению к ядерным коор-

динатам, а соответствующая кривой *3* — антисимметрична. Наконец, кривая *4* представляет собой кулоновское отталкивание двух протонов.

Как и на фиг. 112, вероятные переходы должны осуществляться по вертикали в пределах заштрихованной площади. Поэтому, когда энергия электрона достигает 28 *эв*, начинается возбуждение неустойчивого состояния H_2^+, соответствующего кривой *3*, что приводит к образованию атома водорода и протона, каждый из которых обладает кинетической энергией 5 *эв*. Увеличение энергии падающего электрона может привести к росту этой энергии до 7 *эв*, так как в этом случае становится возможным возбуждение молекулы при начальном расстоянии между ядрами, соответствующем точке *M* (см. фиг. 113). Наконец, когда энергия бомбардирующих электронов достигает 46 *эв*, может произойти возбуждение состояния, соответствующего H_2^{++}, т. е. двум протонам. Эти протоны будут обладать энергией от 7 до 10 *эв*.

Таблица 18

Начальный потенциал, *эв*	Состояние возбуждения *	Предсказанные эффекты
8,8	$H_2 1^3\Sigma_u$ (Наинизшее триплетное состояние)	Диссоциация на нормальные атомы H с кинетической энергией 2,2 *эв*
11,5	$H_2 2^1\Sigma_u$ (*B*)	Ультрафиолетовое излучение в результате радиационных переходов из *B* в основное состояние
11,8	$H_2 2^3\Sigma_g$	Диссоциация на нормальные атомы H с испусканием сплошного спектра в результате радиационных переходов из состояния $2^3\Sigma_g$ в состояние отталкивания $1^3\Sigma_u$
12,6	$H_2 2^1\Pi_u$ (*C*)	Ультрафиолетовое излучение в результате радиационных переходов из *C* в основное состояние
15,6	$H^+ {}^2\Sigma_g$ (Основное состояние)	Ионизация без диссоциации
18	$H_2^+ {}^2\Sigma_g$	Образование медленных протонов в результате диссоциации на нормальные H и H^+. (Переходы мало отклоняются от принципа Франка — Кондона.)
28	$H_2^+ {}^2\Sigma_u$ (Состояние отталкивания)	Диссоциация на нормальные H и H^+, каждый из которых обладает кинетической энергией 5 *эв*
46	H_2^{++} (Отталкивание)	Диссоциация на два протона, обладающих кинетической энергией 10 *эв*

* Система обозначений электронных состояний двухатомных молекул та, которая используется в книге Герцберга [67].

Следует, однако, заметить, что, хотя все переходы на $^2\Sigma_g$-уровень H_2^+, соответствующие принципу Франка — Кондона, приводят к устойчивому иону H_2^+, переход, подобный *MO* и изображенный на фиг. 113, привел бы к образованию H_2^+, возбужденного выше энергии диссоциации. Этот переход соответствовал бы сравнительно небольшому отклонению от принципа Франка — Кондона; имеются основания полагать, что для самой легкой молекулы H_2 его можно обнаружить экспериментально. Начальный потенциал при этом составляет 18 *эв*, а образовавшиеся протоны обладают очень малой кинетической энергией, причем чем меньше эта кинетическая энергия, тем больше соответствие с принципом Франка — Кондона. Поэтому оказывается возможным

отличить протоны, образовавшиеся в результате такого перехода, от протонов, которые возникают при возбуждении неустойчивого состояния, не только по начальному потенциалу, но и по энергии протонов (см. § 5, п. 4).

Описанные процессы сведены в табл. 18. Рассмотрим эти процессы в отдельности более подробно.

2. ДИССОЦИАЦИЯ НА НОРМАЛЬНЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Еще в 1925 г. Блэккет и Франк [69] заметили, что интенсивность возбуждения бальмеровских линий атомов водорода при прохождении пучка электронов через водород при низких давлениях оказывается приблизительно пропорциональной давлению. Это указывает на то, что диссоциация происходит в основном непосредственно при столкновении молекулы с электроном, а не в результате последовательности процессов, подобных

$$H_2 + e \longrightarrow H_2^+ + e,$$
$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H^+ + H.$$

В 1927 г. работами Глоклера, Бакстера и Дальтона [70], а также Юза и Скеллета [71] было установлено существование процессов непосредственной диссоциации при столкновении

$$H_2 + e \longrightarrow H + H + e.$$

Затем их результаты двумя годами позже подтвердили Дорш и Кальман [72].

Во всех трех случаях принципиальные основы экспериментального метода были одинаковыми. Пучок электронов с определенной энергией, которую можно было контролировать, пропускался через газообразный водород. Образующийся при этом атомарный водород регистрировался тем или иным способом. Методы регистрации в этих трех исследованиях были различными. Две группы исследователей, работавшие первыми, в своих экспериментах использовали постоянную массу водорода при давлении порядка 0,1 *мм рт. ст.*, причем диссоциацию они регистрировали по падению давления. В опытах Глоклера, Бакстера и Дальтона внутренние стенки медного цилиндра, в котором содержался водород, подвергались окислению, чтобы обеспечить падение давления. Образующийся атомарный водород, соединяясь с кислородом, уменьшал количество окиси, в результате чего образовывались пары воды, которые конденсировались на ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Юз и Скеллет вымораживали атомарный водород непосредственно на стеклянных стенках баллона, в котором содержался водород. Баллон (в виде стеклянной трубки) изнутри был покрыт проводящим слоем напыленного вольфрама и погружался в жидкий воздух. В обоих экспериментах падение давления регистрировалось при помощи измерения температуры проволочки. Оба эксперимента показали, что начальный потенциал диссоциации имеет значение, лежащее между 11,4 и 11,5 *эв*. Это значение меньше ионизационного потенциала молекулы более чем на 4 *эв*, и поэтому ясно, что это явление не имеет никакого отношения к ионизации. В добавление к этому Юз и Скеллет произвели специальное изучение зависимости изменения скорости диссоциации от давления. Полученная зависимость дает ясное указание на то, что этот процесс является первичным.

Метод, который использовали Дорш и Кальман, отличался от метода предшествовавших авторов тем, что диссоциация производилась в потоке газообразного водорода, а наличие атомарного водорода регистрировалось по почернению осадка хлористого свинца в результате реакции

$$PbCl + H \longrightarrow HCl + Pb.$$

Это увеличило чувствительность регистрации, благодаря чему было отмечено появление диссоциации при энергии электронов несколько меньше 11,5 *эв* (вплоть до 8,0 *эв*). С другой стороны, проводились специальные исследования с целью определить, способны ли электроны, обладающие энергией, как раз достаточной для того, чтобы вызвать диссоциацию в результате возбуждения в нормальной молекуле колебательного уровня с энергией 4,4 *эв*, передать свою энергию при столкновении. Было найдено, что вероятность такого события меньше $3 \cdot 10^{-6}$ на одно столкновение. Найдено также, что эффективность диссоциации под действием пучка электронов значительно возрастает по мере увеличения энергии от 10 *эв* до энергии ионизации.

Из рассмотрения приведенных на фиг. 112 наиболее точных кривых потенциальной энергии для состояний $1^1\Sigma$ и $1^3\Sigma$ молекул H_2 видно, что, согласно принципу Франка — Кондона, вертикальная энергия возбуждения, необходимая для диссоциации, составляла бы 8,8 *эв*, однако из вида волновой функции колебательного движения χ_{11} следует, что вероятность диссоциации очень мала до тех пор, пока энергия значительно не превысит эту величину. Таким образом, находит себе объяснение начальный потенциал 11,4 *эв*, найденный в ранней работе.

Дальнейшее доказательство существования диссоциации при возбуждении триплетного состояния получено из экспериментов, в которых для возбуждения использовалось электронное облако с некоторым распределением по скоростям. Наиболее подробное и полное исследование, посвященное этому вопросу, произвел Пул [73], который определил энергетическую эффективность образования атомов в положительном столбе слоистого тлеющего разряда в водороде как функцию отношения F/p — напряженности поля в положительном столбе к давлению газа. Эта функция может быть связана с эффективным сечением столкновений Q_{diss}, сопровождающихся диссоциацией, и с изменением его от энергии, если воспользоваться теорией электронной диффузии, описанной в гл. 1, § 5.

Если $f(E)\,dE$ — количество электронов с энергиями между E и $E+dE$, то число актов диссоциации, происходящих за 1 *сек*, будет равно

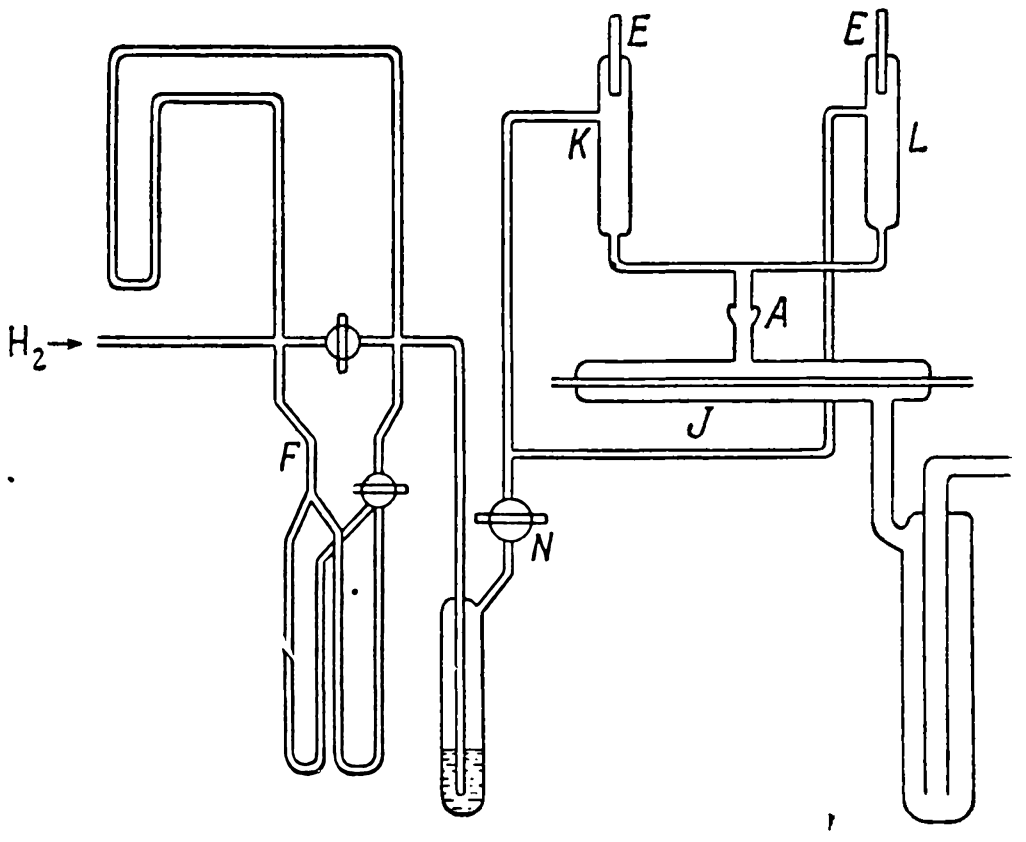
$$N\int_0^\infty Q_{\text{diss}}(E)\,vf(E)\,dE,$$

где v — скорость электрона с энергией E, а N — количество молекул в 1 $см^3$. В этом случае работа, совершенная электронным облаком, составит εFu, где u — скорость дрейфа, т. е. расстояние, которое проходит электрон в направлении поля за 1 *сек*. Величина η, определяемая количеством актов диссоциации на единицу энергии, выражается как

$$\eta = \frac{N}{\varepsilon Fu}\int_0^\infty Q_{\text{diss}}(E)\,vf(E)\,dE. \qquad (4.19)$$

Так как $f(E)$ и u зависят от отношения F/p, а N пропорционально p, то ясно, что и η — функция F/p. На основании данных, полученных из опытов по изучению диффузии электронов в водороде (см. гл. 1, § 6 и 7), могут быть получены скорость дрейфа u и средняя скорость электрона c. Если предположить, что распределение $f(E)$ является максвелловским, и если известно $Q_{\text{diss}}(E)$, то эта формула может быть использована для вычисления η. Важно помнить, однако, что формула применима только в том случае, если газ в основном состоит из молекул. Если же создается большая концентрация атомов, то формула без соответствующих поправок неприменима.

В опытах Пула через трубку, в которой поддерживался слоистый тлеющий разряд, протекал водород, причем скорость протекания можно было регулировать. Атомарный водород, создающийся в положительном столбе разряда под действием электронов, попадал вместе с протекающим молекулярным водородом в калориметр, в котором он рекомбинировал. При этом производилось измерение теплоты рекомбинации. Определив ее значение, а также зная энергию связи H_2, можно было определить скорость, с которой атомарный водород достигает калориметра. Подводимая к положительному столбу мощность определяется по току разрядной трубки и падению потенциала вдоль столба. Из этих измерений была получена величина μ, которая представляет собой количество диссоциированных молекул, поступающих в калориметр в виде атомов, на единицу энергии, подводимой к положительному столбу. Эта величина не равна величине η, которая определена уравнением (4.19), так как степень диссоциации в положительном столбе оказывается большей ввиду того, что часть атомов, прежде чем достигнуть калориметра, терялась вследствие рекомбинации на стенках. Чтобы получить η, опыты проводились при фиксированном значении давления и при различных значениях скорости потока водорода U и подводимой мощности W. В пределе при бесконечно малом значении W и бесконечно большом U доля атомарного водорода стремится к нулю, и прежде чем произойдет рекомбинация на стенках, атомы успевают достигнуть калориметра. Поэтому величина η может быть найдена для каждого давления путем экстраполяции μ к исчезающе малым значениям W и $1/U$.



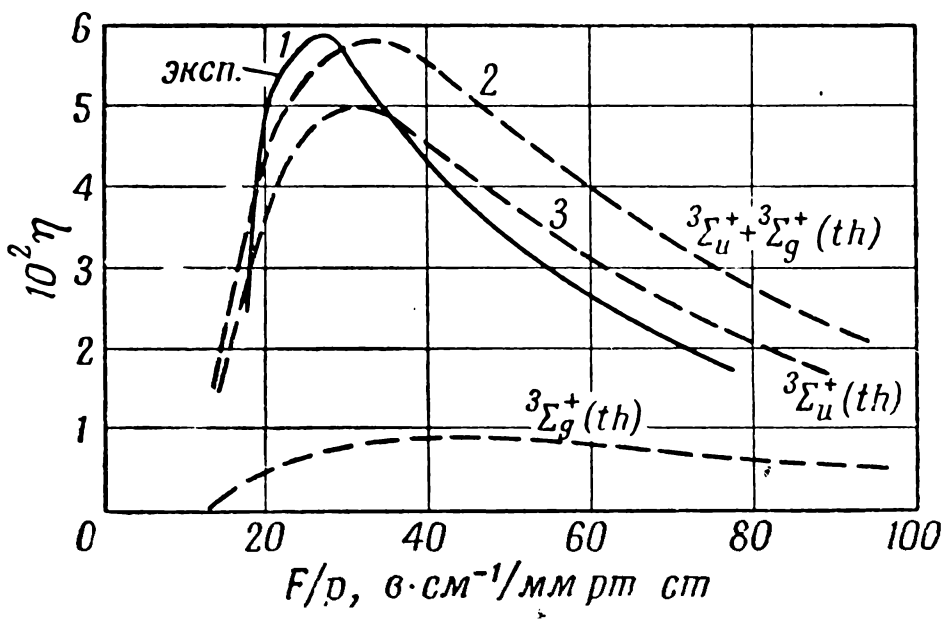
Фиг. 114. Прибор, использованный Пулом, для изучения диссоциации H_2 под действием электронного удара.

Общая схема установки приведена на фиг. 114. Водород проходил через капиллярный счетчик потока F, при выходе из которого он насыщался парами воды. Газ попадал в разрядную трубку в двух точках K и L, расположенных неподалеку от электродов E, и проходил через боковую трубку A в калориметр J, а затем откачивался насосом. При помощи устройства, дающего возможность варьировать скорость откачки, оказалось возможным поддерживать постоянным давление при различной скорости потока. Чтобы уменьшить рекомбинацию на стенках, стеклянные стенки разрядной трубки калориметра и боковой трубки покрывались метафосфорной кислотой. Для обеспечения непрерывного действия этого покрытия необходимо, чтобы в водороде содержались пары воды. Хотя благодаря этому покрытию рекомбинация не исчезла, однако она оставалась постоянной, чего нельзя было достигнуть без такого покрытия. Калориметр представлял собой стеклянную трубку, внутри которой концентрично располагалась медная трубка, покрытая платиной. Через трубку проходила вода, скорость которой можно было регулировать. Газ из положительного столба через центрально расположенную боковую трубку попадал в калориметр, и атомы водорода рекомбинировали на стенках медной трубки. При равновесии скорость выделения тепла в результате рекомбинации можно было определить по

потоку воды и разности температур воды у входного и выходного отверстий, которые определялись двумя термопарами. Стеклянная трубка калориметра имела внутренний диаметр 25 *мм* и длину 42 *см*, в то время как наружный диаметр медной трубки составлял 5,5 *мм*, толщина его 0,75 *мм* и длина 65 *см*. Скорость потока воды изменялась в пределах от 4 до 55 $см^3/мин$.

Постоянное напряжение, приложенное к разрядной трубке, составляло 5000 *в*, давление водорода изменялось от 0,4 до 1,35 *мм рт. ст.*, скорость потока — от 700 до 6 000 $см^3/сек$, и токи разряда достигали 100 *ма*. Полученные результаты в функции F/p приведены на фиг. 115.

Грубое представление о величине эффективного сечения, соответствующего наблюденным величинам энергетической эффективности η, может быть получено следующим образом. Так как электронные возбуждения, приводящие к диссоциации, относятся к интеркомбинационному типу (переходы из синглетного в триплетное состояние), то, по-видимому, эффективные сечения будут большими только для электронных энергий, близких к потенциалу возбуждения (см. гл. 2, § 4, п. 4 и 5 и гл. 3, § 3, п. 5). При этом эффективное сечение возбуждения наинизшего триплетного состояния $Q(^3\Sigma_u)$ под действием электронов с энергией V можно записать в виде



Фиг. 115. Зависимость энергетической эффективности η диссоциации H_2 под действием электронов от F/p.

1 — экспериментальные результаты Пула; *2* и *3* — теоретические кривые, вычисленные на основании приближения (4.20), причем S принято равным 0, 45 πa_0^2.

$$\begin{aligned} Q(^3\Sigma_n) &= S, \quad V_e < V < 2V_e, \\ &= 0, \quad V > 2V_e, \end{aligned} \tag{4.20}$$

где V_e — энергия возбуждения; S — константа. Аналогичное предположение может быть сделано также относительно возбуждения состояния $^3\Sigma_g$. В этом случае, как и выше, эффективное сечение в грубом приближении может быть представлено константой, равной $^1/_3 S$ в интервале $V_e < V < 2V_e$. Используя величины потенциалов возбуждения этих двух состояний 9,5 и 12 *в* и предполагая, что распределение электронов по скоростям является максвелловским со средней скоростью c, соответствующей рассматриваемому значению F/p, получаем достаточно хорошее совпадение с наблюденными результатами, если S положить равным $0{,}45\pi a_0^2$ (см. фиг. 115).

Доказательство того положения, что медленные электроны в водороде могут терять энергию до 9,5 *эв*, дали Джонс и Уиддингтон [74]. Они использовали аппаратуру, описанную в гл. 2, § 8, п. 1, при помощи которой производился анализ по скоростям первоначально однородного пучка электронов, прошедшего через газ без заметного отклонения. Они нашли, что относительное число электронов, потерявших такое количество энергии, имеет максимальное значение при энергии падающих электронов 16 *эв* и что оно очень быстро уменьшается при больших энергиях. В максимуме вероятность потери составляет 0,25 от вероятности возбуждения состояния C, энергия возбуждения которого равна 12,6 *эв* (см. табл. 19). Электроны, вызывающие возбуждение состояния C, которое является оптически разрешенным (см. гл. 3, § 3, п.5), испытывают небольшие отклонения, в то время как электроны, возбуждающие триплетное состояние, распределены после столкновения приблизительно равномерно. Поэтому в опытах, подобных опытам Джонса и Уиддингтона, наблюдается гораздо больше таких столк-

новений, которые приводят к возбуждению состояния C, а не таких, которые приводят к возбуждению триплетного состояния. Эти наблюдения поэтому не согласуются с большими значениями эффективных сечений, определенных из опыта Пула.

Такие же потери энергии обнаружил Рамьен [75][1]), который использовал метод диффузии Герца, описанный в гл. 2, § 5, п. 2. Потери начинают наблюдаться при начальной энергии электрона несколько больше 9 *эв* и становятся более вероятными при увеличении энергии до 11,7 *эв* (максимальная энергия, которая использовалась в этих опытах). При этой энергии эффективное сечение диссоциации составляло примерно 1/40 часть от полного эффективного сечения столкновения ($12\pi a_0^2$, см. фиг. 101), так что $Q_{\text{diss}} \approx 0{,}3\pi a_0^2$.

Наконец, Критгоф и Орнштейн [76] при исследовании функции оптического возбуждения некоторых молекулярных и атомных линий водорода (см. гл. 2, § 4) получили кривую, выражающую зависимость вероятности диссоциации молекулы при электронном ударе в функции энергии электрона в диапазоне 14—50 *эв*. На кривых наблюдается крутое возрастáние по мере того, как энергия спадает до значений ниже 18 *эв*, что как раз и ожидается, если имеет место возбуждение триплетного состояния молекулы.

Метод, который использовался для получения кривой диссоциации, заключался в следующем. Вследствие диссоциации под действием электронного удара и рекомбинации на стенках экспериментальной камеры наступает равновесие. Если m — степень диссоциации, а p — давление, то

$$Ap\frac{1-m}{1+m} = p^2\frac{4m^2}{(1+m)^2}, \tag{4.21}$$

где A — пропорционально удельной диссоциации электронным ударом. Из (4.21) получим

$$1+\frac{4p}{A} = \frac{1}{m^2}. \tag{4.22}$$

Наблюдая изменение интенсивности молекулярных линий от давления, можно определить A для любого значения энергии электрона.

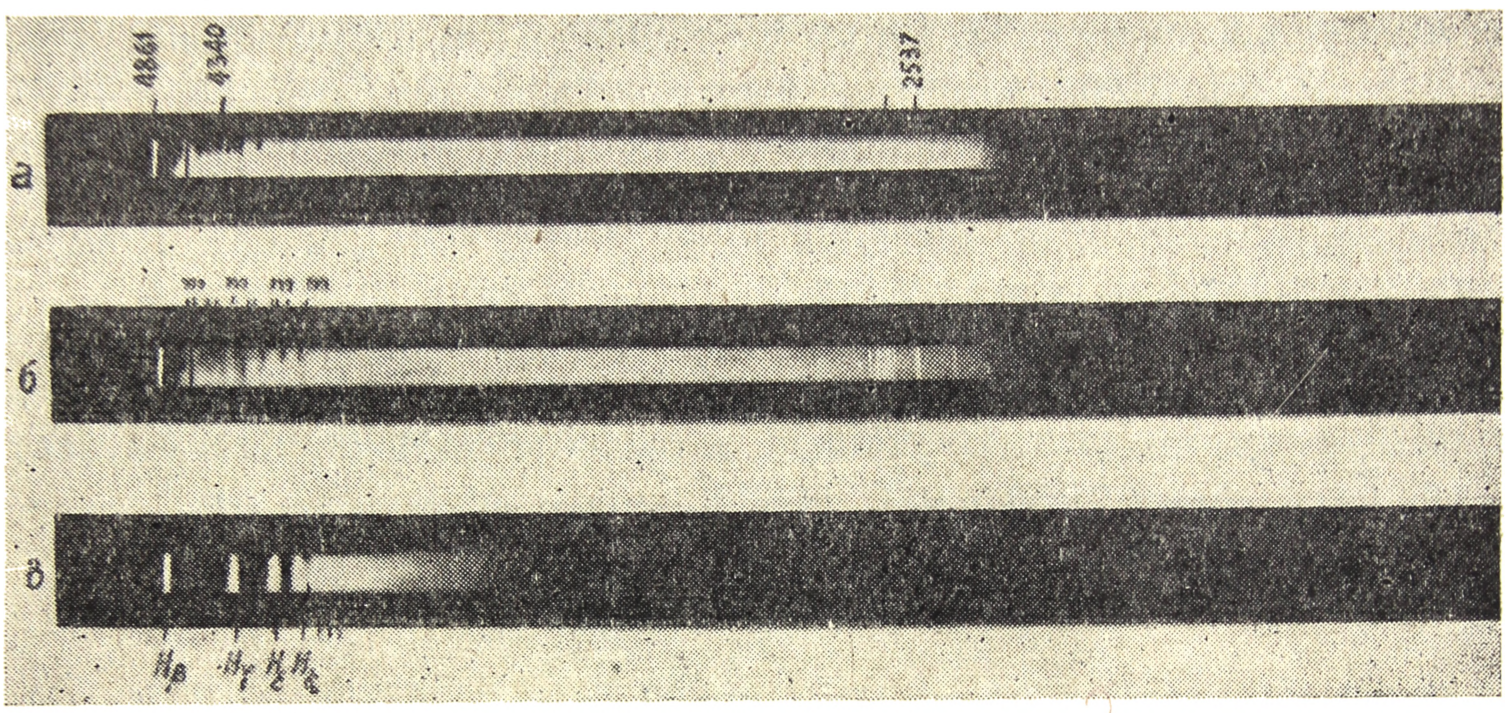
Теоретическая оценка величины Q_{diss} до сих пор находится в неудовлетворительном состоянии. Поскольку Q_{diss} соответствует интеркомбинационному переходу, зависимость изменения Q_{diss} с энергией электронов, вероятно, имеет форму (характерную для триплетных состояний), которая показана на фиг. 24,*б* для возбуждения ^3S-уровней гелия. Вычисление Q_{diss} произведено с помощью приближения Борна — Оппенгеймера, которое дает острый максимум эффективного сечения для возбуждения состояния $^3\Sigma_u$ при энергии, на 16 *эв* превышающей вертикальную энергию возбуждения, а в случае состояния $^3\Sigma_g$ — при энергии, превышающей вертикальную энергию возбуждения всего на несколько *эв*. Отношение этих двух эффективных сечений в максимуме составляет 3:1, однако этому нельзя придавать никакого значения, поскольку вычисленные абсолютные значения вблизи максимума заведомо слишком велики (см. гл. 3, § 3, п. 4). Несомненно, однако, что электроны с энергией в диапазоне 10—15 *эв* способны довольно эффективно производить диссоциацию молекул водорода на нормальные атомы без заметного образования ионов H_2^+ (см. § 5, п. 4). Это представляет практическое значение для конструкций источников протонов (см. § 5, п. 5).

Остается рассмотреть другое следствие возбуждения состояния $^3\Sigma_g$ — сплошной спектр молекулярного водорода. При изучении деталей этого спектра были достигнуты значительные успехи, хотя невозможно предска-

[1]) См. также § 7.

зать абсолютную величину эффективного сечения возбуждения для наиболее интересного начального состояния.

Сплошной спектр молекулярного водорода. Нетрудно видеть, что в результате возбуждения состояния $^3\Sigma_g$ молекулярного водорода должно происходить испускание сплошного спектра вследствие переходов из состояния $^3\Sigma_g$ в неустойчивое состояние $^3\Sigma_u$. О существовании континуума, простирающегося по всему диапазону длин волн от 4000 до 2000 Å, в спектре излучения молекулярного водорода было известно давно и имелось много различных версий относительно его возникновения, пока Винанс и Штукельберг [77][1]) не дали ему в 1928 г. правильного объяснения. На фиг. 116 приведены три спектрограммы, полученные Венковым [79], на



Фиг. 116. Сплошной спектр H_2, сфотографированный Венковым.

а — сплошной молекулярный спектр, энергия возбуждающего электрона наименьшая; *б* — промежуточный случай; *в* — более высокая энергия электрона, в результате наблюдается сплошной атомный спектр.

которых отчетливо видно наличие сплошного спектра. После 1928 г. распределение интенсивности в сплошном спектре при контролируемых условиях возбуждения было очень тщательно изучено [80—83]. В частности, в 1931 г. Финкельнбург и Вейцель [84] показали, что пороговая энергия электронов для возбуждения такого спектра составляла 11,8 *эв*, что находится в хорошем согласии с предсказанной величиной. Джэймс, Кулидж и Презент [85] разработали также теорию распределения интенсивности и получили хорошее согласие с экспериментом, в частности с самыми новыми наблюдениями Кулиджа [86].

Полная теория распределения интенсивности включает не только вычисление относительной вероятности радиационного перехода с любого колебательного уровня верхнего состояния $^3\Sigma_g$ в различные состояния неквантованного ядерного движения, обусловленные неустойчивым нижним состоянием $^3\Sigma_u$, но и определение относительного количества возбужденных молекул в каждом колебательном состоянии. Для любых заданных экспериментальных условий вторая часть этой задачи оказывается более сложной для проведения точных расчетов. Как будет показано ниже, Кулидж так осуществил свои эксперименты, что свел к минимуму вклады, вносимые возбужденными колебательными уровнями состояния $^3\Sigma_g$.

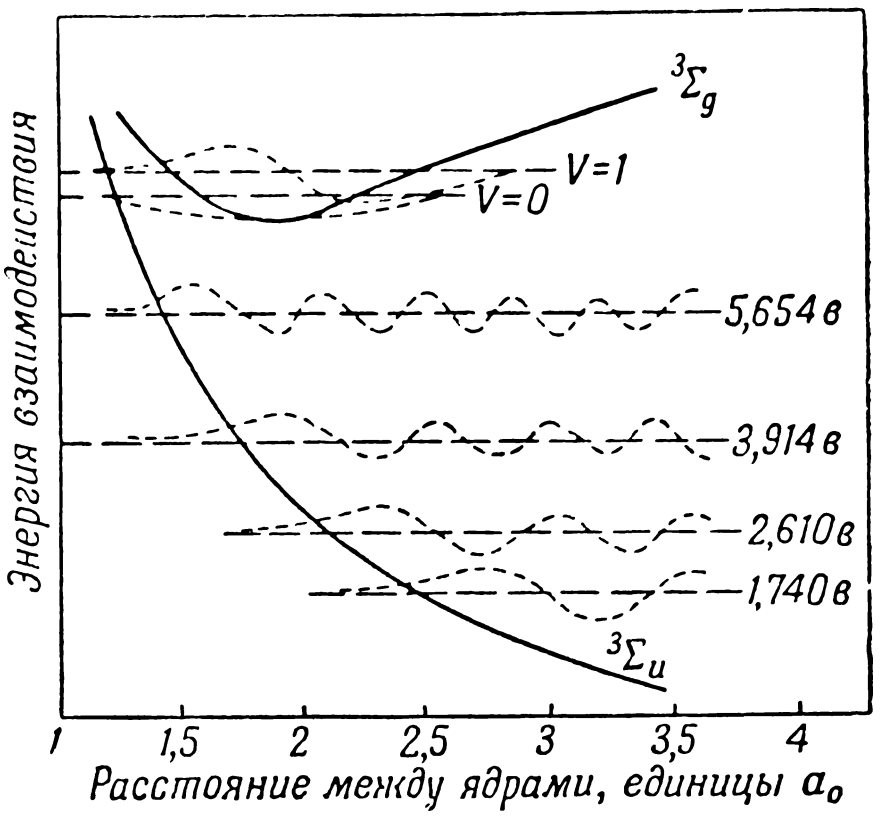
Первая часть расчетов может быть выполнена обычным способом. Относительная вероятность различных переходов определяется перекрытием

[1]) См. также [78].

соответствующих волновых функций ядра, форма которых представлена на фиг. 117.

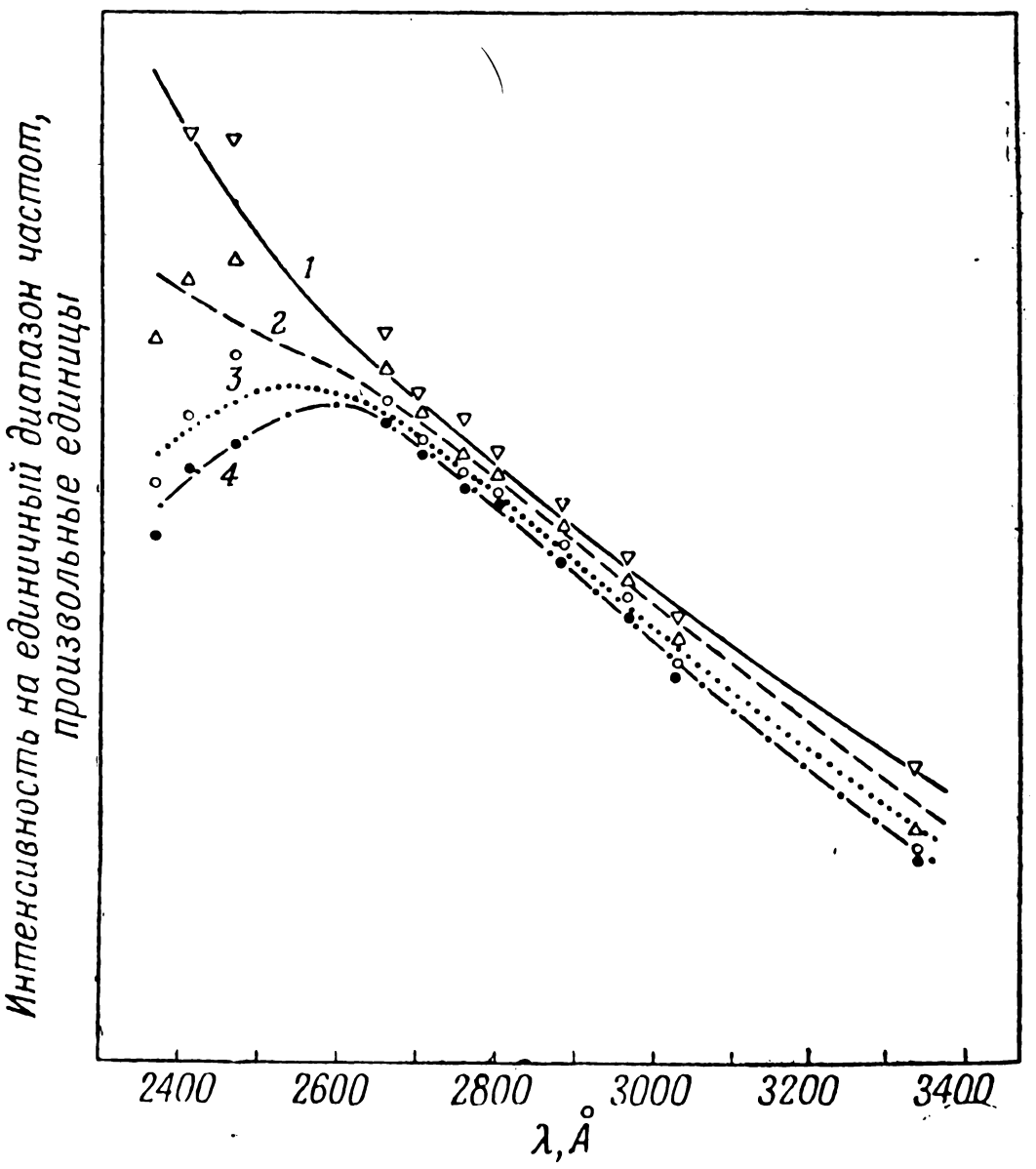
Функции могут быть вычислены, если известны кривые потенциальной энергии для двух электронных состояний.

На фиг. 118 приведены результаты, полученные для относительной вероятности переходов из основного колебательного уровня верхнего состояния $^3\Sigma_g$ на более низкий уровень, которые сопровождаются испусканием излучения в указанном диапазоне длин волн. Аналогичные кривые получили Джэймс и Кулидж [85] для других начальных колебательных уровней состояния $^3\Sigma_g$. Чтобы вычисление довести до конца, они предположили, что функция возбуждения для любого уровня верхнего состояния возрастает линейно с ростом энергии сверх энергии пороговой



Фиг. 117. Кривые потенциальной энергии для состояний $^3\Sigma_u$ и $^3\Sigma_g$ молекулы H_2, вычисленные Кулиджом, Джэймсом и Презентом.

Сплошной спектр возникает при переходах $^3\Sigma_g \longrightarrow {}^3\Sigma_u$. *Пунктирными* линиями обозначены волновые функции для двух наинизших колебательных состояний уровня $^3\Sigma_g$ и для четырех состояний с различной кинетической энергией, связанных уровнем отталкивания $^3\Sigma_u$.



Фиг. 118. Сравнение вычисленных и наблюденных распределений интенсивности в сплошном спектре H_2, возбужденном электронным ударом.

Вертикальный потенциал возбуждения составляет 11,72 *эв*. Кривые показывают вычисленное распределение интенсивности для электронов, энергия которых превышает вертикальный потенциал возбуждения на величину Δ_0 *эв*. *1* — величина Δ_0 равна 0,5; *2* — величина Δ_0 равна 0,3; *3* — величина Δ_0 равна 0,1; *4* — величина Δ_0 равна — 0,1. *Точками* обозначены распределения интенсивности для электронов, соответствующих различным значениям величины Δ_0: ▽ — 0,55; △ — 0,35; ○ — 0,15; ● — 0,05. Возможность возбуждения при отрицательном значении Δ_0 обусловлена малым, но все же конечным распределением электронов по энергиям, соответствующим температуре нити накала (1100° К).

для данного перехода и что коэффициент пропорциональности изменяется для различных колебательных уровней верхнего состояния $^3\Sigma_g$ как квадрат интеграла перекрытия волновых функций ядра начального (основное колебательное состояние основного электронного уровня $^1\Sigma_g$) и конечного состояний.

Чтобы детально проверить результаты этой теории, Кулидж в своих опытах возбуждал спектр в потоке водорода при давлении 0,015 *мм рт. ст.* при помощи примерно однородного по энергии пучка электронов силой тока 25 *мка,* испускаемых оксидным катодом косвенного накала. При этом предпринимались особые меры для обеспечения чистоты газа. Излучение анализировалось фотографическим сравнением с откалиброванной стандартной ртутной дугой с помощью небольшого кварцевого спектрографа Хилгера, причем большое внимание уделялось тому, чтобы обеспечить точную фотометрию, несмотря на чрезвычайно слабый источник. Чтобы свести к минимуму эффекты, связанные с неточностью оценки относительного заполнения различных колебательных уровней верхнего состояния, была проделана большая серия измерений, в которых средняя энергия электрона была очень близка к вертикальной энергии возбуждения основного колебательного уровня 11,72 *эв*. Кроме того, вводились поправки, учитывающие возможность возбуждения в небольших количествах верхних колебательных уровней вследствие наличия некоторого распределения по энергиям электронов в пучке, которое определялось, исходя из измерения температуры нити накала (1100° K). При этих условиях (см. фиг. 118) получалось хорошее согласие теоретических результатов с результатами наблюдений.

Это исследование было проведено также и с дейтерием, для которого ожидаются несколько иные результаты. В то время как для дейтерия кривые потенциальной энергии электронных состояний остаются такими же, как и для водорода, колебательные состояния изменяются вследствие увеличения массы ядра. Согласие теории с экспериментом и в этом случае получается столь же хорошим.

После этой и более ранней работы почти не остается сомнений в том, что сплошной спектр возникает в результате процессов, которые здесь указывались, и можно считать, что теория удовлетворительно описывает это явление. Гораздо меньше внимания было уделено исследованию функции возбуждения для состояния $^3\Sigma_g$ при различных энергиях электронов. Так как здесь имеет место изменение мультиплетности, то общая форма этой функции должна быть типичной для таких переходов (см. ранее). Помимо ранних наблюдений Финкельнбурга [78], которые дают указания на это, единственной подробной экспериментальной работой, посвященной этому вопросу, является работа Лунта, Мика и Смита [87], которые использовали метод электронного облака. Они наблюдали относительную энергетическую эффективность η_{ex} возбуждения сплошного спектра как функцию F/p для стационарного разряда в потоке водорода. Эта величина связана с эффективным сечением $Q_{ex}(E)$ возбуждения верхнего состояния под действием электронов с энергией E так же, как η и Q_{diss} в выражении (4.19). Наблюденные изменения согласуются с характерной формой функции возбуждения для интеркомбинационных переходов, но, если отсутствует удовлетворительная теория для Q_{ex} и если сведения относительно распределения по скоростям возбуждающих электронов неполны (см. гл. 3, § 4, п. 3), никаких сколько-нибудь полных сведений об изменении Q_{ex} с энергией электронов получено быть не может.

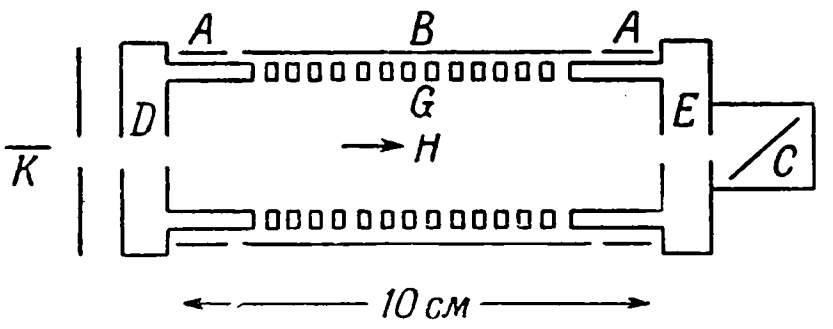
3. ВОЗБУЖДЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ H_2

Сравнительно мало усилий было предпринято для изучения эффективных сечений возбуждения устойчивых возбужденных состояний H_2. Кажется ясным, что резонансный потенциал, наблюдаемый при 12,8 *эв*, соответствует возбуждению состояния $2^1\Pi$ или C (см. фиг. 112). В этом случае применяется метод Уиддингтона (см. гл. 2, § 8, п. 1), служащий для исследования потерь энергии электронов, испытывающих лишь очень малые отклонения. Роско [88] воспользовался приближением Борна для вычисления дифференциальных эффективных сечений возбуждения состояния C, а также состояний $B(2^1\Sigma)$, $D(3^1\Pi)$ и $^1X(2^1\Sigma)$ под действием электронов с энергией 400 *эв*, однако угловые распределения [15, 89, 90] не наблюдались при энергиях электронов выше 150 *эв*.

Критгоф и Орнштейн [76] измерили функции оптического возбуждения линий $\lambda = 4634$ Å и 4617 Å молекулы, которые соответствуют уровням $3^1\Sigma$ и $3^3\Pi$. Было сделано допущение относительно зависимости степени диссоциации водорода от энергии электронов [см. уравнение (4.22)]. При этом они получили такие формы характеристик соответствующих атомных переходов, которые и ожидались (см. гл. 2, § 4, п. 4а и гл. 3, § 3, п. 5).

4. ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Образование ионов, обладающих кинетической энергией. Впервые экспериментальное доказательство наличия ионов с кинетическими энергиями в несколько *эв*, получающихся при ионизации молекул водорода, дали Бликни и Тэйт [91] и более детально Бликни в 1930 г. [92]. Они использовали установку (аналогичную описанной в гл. 2, § 2, п. 2), в которой ионы, создающиеся локализованным пучком электронов, ускорялись по направлению к щели, через которую они поступали в камеру для магнитного анализа. Пики ионного тока, наблюдаемые в коллекторе после прохождения ионов через эту камеру, при определенных значениях энергии электронов становятся очень острыми, в то время как при других энергиях электронов, было обнаружено, что их форма оказывается довольно сильно размытой, что указывает на значительный разброс начальных скоростей ионов. Этот метод затем был воспроизведен более точно Хагструмом и Тэйтом [93], работа которых будет описана ниже более подробно. Лоцир [94] через несколько месяцев после первых экспериментов Бликни впервые произвел количественное исследование распределения ионов по скоростям.



Фиг. 119. Прибор Лоцира для измерения скорости ионов, образующихся при электронном ударе.

Схема прибора, которым пользовался Лоцир, изображена на фиг. 119. Приборы такого типа широко применялись при экспериментах и с другими молекулярными газами. Принцип действия такого прибора совершенно очевиден. Однородный пучок электронов с энергией V_e *эв* проходил через газ при давлении примерно $2 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.*, причем магнитное поле напряженностью 100—150 *гс*, параллельное пучку, препятствует боковому размытию пучка. Из числа ионов, созданных пучком, могут пройти через щели, прорезанные в окружающем металлическом цилиндре, только те ионы, которые движутся в направлении, перпендикулярном пучку. При этом анализ по скоростям этих ионов может быть произведен методом задерживающего потенциала, так как скорости их направлены одинаково.

На фиг. 119 показана вольфрамовая нить накала (K), которая является источником электронов пучка. Пучок электронов ускоряется разностью потенциалов V_e, приложенной между K и D, и проходит через отверстие в диафрагме D. Пучок после прохождения через камеру, в которой происходят столкновения, проходит через отверстие в диафрагме E и собирается на электроде C. Чтобы на электрод приходили все электроны пучка, между C и E прикладывался собирающий потенциал 175 *в*. Ионы, создающиеся в камере, движутся по направлению к стенкам окружающего пучок цилиндра G, в котором прорезан ряд щелей, расположенных по образующей и по окружности его. Через эти щели ионы, движущиеся в радиальном направлении, поступают в пространство за цилиндром G. Ионы могут собираться на внешнем цилиндре B, при этом цилиндры A играют роль охранных колец. Чтобы иметь возможность производить анализ по скоростям положительных ионов, между цилиндрами G и A может быть приложен задерживающий потенциал V_R.

Прибор изготовлялся из меди, заключался в пирексовую стеклянную трубку, и его можно было нагревать до 400° С. Длина цилиндра составляла 10 *см*, длина щели в цилиндре G — 0,5 *мм*, а ширина — 3 *мм*. Токи пучка электронов достигали значения 5—8 *мка*. В значение энергии электронов V_e вводились поправки, учитывающие их начальную скорость. Кроме того, в величину задерживающего потенциала, действующего на положительные ионы, также необходимо вводить поправки, учитывающие влияние магнитного поля на траектории положительных ионов.

Из рассмотрения уравнения (4.17) мы видим, что если V_i — минимальная энергия электрона, при которой в результате определенного процесса могут образовываться ионы с энергией V_f, то

$$V_i = 2V_f + V_0, \tag{4.23}$$

где V_0 — константа. Для процесса ионизации при энергии 28 *эв* (см. табл. 18), соответствующего переходу из основного состояния в самое нижнее состояние отталкивания H_2^+ (см. фиг. 113), V_0 является суммой энергии диссоциации H_2, выраженной в *эв*, и ионизационного потенциала H и составляет 17,9 *эв*. Аналогичным образом для переходов, в результате которых образуются два протона, V_0 оказывается на 13,5 *эв* больше. В своих экспериментах Лоцир мог наблюдать V_i как функцию V_f для обоих этих процессов. Для этого устанавливалась требуемая величина задерживающего потенциала V_R, а следовательно, и V_f и производилось наблюдение ионного тока B в зависимости от напряжения V_e, ускоряющего пучок электронов. До тех пор, пока потенциал V_e не достигал значения, необходимого для первого процесса образования H_2^+, ионный ток отсутствует; по достижении этого значения ток плавно возрастает с ростом V_e до тех пор, пока V_e не достигает значения, после которого наклон кривой изменяется. Это изменение наклона соответствует величине V_i для второго процесса образования двух протонов. На фиг. 120 приводится сравнение зависимостей между V_f и V_i, полученных Лоциром, и теми, которые получаются на основании выражения (4.23) для таких процессов. Видно, что имеет место хорошее совпадение, что подтверждает теорию, которая рассматривалась в § 4, п. 2.

Эффективные сечения различных процессов ионизации. Сечение ионизации водорода под действием электронов в диапазоне энергий от порогового значения до 750 *эв* было измерено Тэйтом и Смитом [95], которые использовали установку, описанную в гл 2, § 2, п. 1. В этих измерениях не было предпринято никаких попыток разграничить различные процессы ионизации, хотя несколькими годами раньше Бликни [92] дал величины относительных вероятностей наиболее важных из них в зависимости от энергии

электронов. Автор пользовался масс-спектрографом, аналогичным описанному в § 6, п. 2. При помощи этой установки регистрировались медленные ионы H_2^+, получающиеся в результате процесса

$$H_2 + e \longrightarrow H_2^+ (^2\Sigma_g) + 2e, \tag{4.24}$$

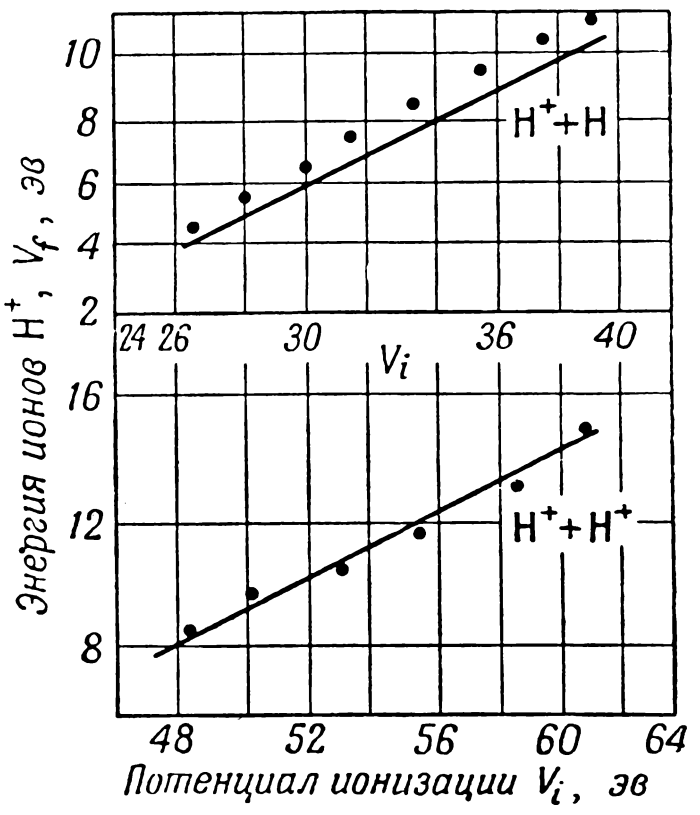
и протоны сравнительно большой энергии, получающиеся из

$$H_2 + e \longrightarrow H_2^+ (^2\Sigma_u) + 2e \longrightarrow H + H^+ + 2e, \tag{4.25}$$

а также медленные протоны из реакции

$$H_2 + e \longrightarrow H_2^+ (^2\Sigma_g) + 2e \longrightarrow H + H^+ + 2e, \tag{4.26}$$

причем начальные потенциалы согласуются с величинами, предсказанными теорией и приведенными в табл. 18. Хагструм и Тэйт [93], используя свой масс-спектрограф и методы, описанные в § 6, п. 2, регистрировали также две группы протонов, соответствующие реакциям (4.25) и (4.26). Однако эти авторы показали, что очень трудно, если не невозможно, получить сведения об относительных вероятностях реакций, в результате которых образуются ионы с сильно отличающимися кинетическими энергиями. По-видимому, в большинстве случаев эффективность собирания медленных ионов гораздо больше, чем быстрых. Поэтому величинам относительных вероятностей, которые получены Бликни, не следует придавать большого значения. Эти величины еще раз измерил Ньюхол [96], который использовал установку типа установки Лоцира, причем ввел новый способ анализа образующихся ионов.



Фиг. 120. Начальный потенциал (V_i) для ионов с кинетической энергией V_i, образующихся при диссоциации и ионизации молекулы H_2 на $H^+ + H$ и $H^+ + H^+$.

Точки — экспериментальные значения; *сплошная* кривая — предсказанные.

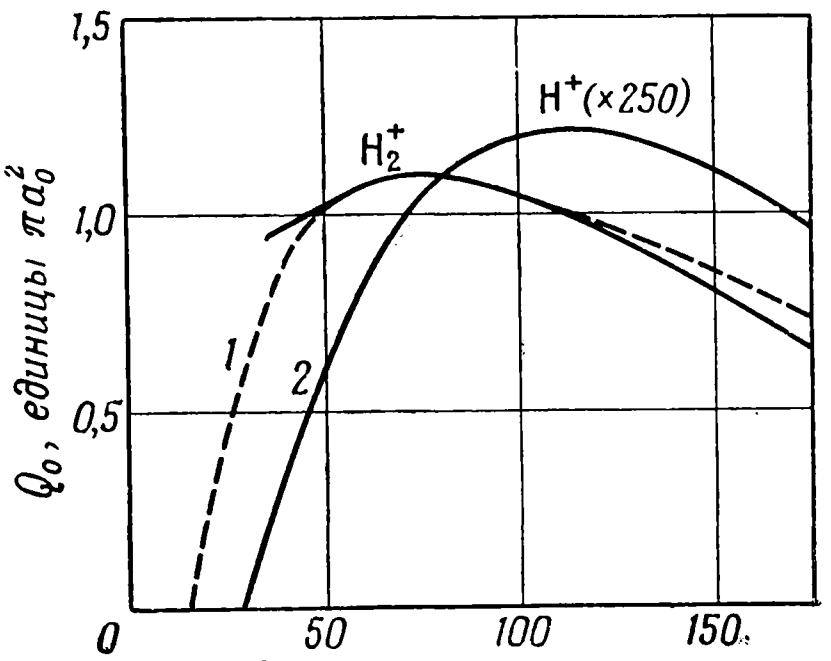
Предположим, что пучок электронов проходит вдоль оси металлического цилиндра, внутри которого находится газ при низком давлении ($5 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.*). Когда электронный ток очень мал, поле внутри цилиндра отсутствует, но, начиная с определенного значения тока i (ампер), пространственный заряд приводит к избыточному потенциалу V_R стенок по отношению к пучку [97], причем

$$V_R = 1{,}52 \cdot 10^4 i \left(1 + 2 \lg \frac{R}{\rho}\right) \Big/ V_0^{1/2}; \tag{4.27}$$

здесь R — радиус цилиндра, а ρ — радиус пучка электронов, обладающих кинетической энергией V_0 *эв*. При этих условиях достигнут стенок цилиндра те из образующихся ионов, которые обладают кинетической энергией, большей V_R. Небольшая часть таких ионов может пройти через отверстие в цилиндре и затем после ускорения эти ионы анализируются в параллельном пучку электронов магнитном поле с фокусировкой на 180°. В этом случае эффективность собирания ионов на электроде спектрографа не зависит от их начальной кинетической энергии. Кроме того, если образующиеся ионы обладают только тепловыми энергиями, то тормозящий потенциал пространственного заряда способен вызвать заметное отклонение от линейности в зависимости от ионного тока и тока в пучке даже при очень малых токах пучка, таких, как 2 *мка*.

Это обстоятельство совершенно отчетливо наблюдал Ньюхол для ионов H_3^+, но для протонов никакого отклонения от линейности не наблюдалось при силе тока пучка от нескольких микроампер до 100 *мка*. Для более высоких значений силы тока пучка было обнаружено отклонение от линейности, на основании чего можно получить сведения о распределении протонов по энергиям. Было найдено, как и ожидалось, что разброс по энергиям составляет несколько *эв*.

Эти эксперименты служат убедительным доказательством того, что группа медленных протонов, которую наблюдали Бликни, а также Хагструм и Тэйт, возникает при очень маловероятных переходах и что принцип Франка — Кондона по-прежнему полностью сохраняет свое значение для объяснения этого явления.



Фиг. 121. Наблюденные эффективные сечения образования H^+ и H_2^+ при столкновениях электронов с H_2.

1 — данные Тэйта и Смита; *2* — данные Ньюхола.

Используя наблюденные отношения протонного тока к току молекулярных ионов H_2^+, а также зная абсолютные величины полного эффективного сечения ионизации, полученные Тэйтом и Смитом, Ньюхол получил сечение для процесса

$$H_2 + e \rightarrow H^+ + H + 2e,$$

которое приведено на фиг. 121 в функции энергии электронов. Он нашел, что оно составляет приблизительно 1/200 часть сечения образования H_2^+. Начальный потенциал полностью согласуется с предсказанным (28 *в*).

Остается учесть процесс двойной ионизации

$$H_2 + e \rightarrow H^+ + H^+ + 3e$$

с начальным потенциалом 46 *в*. До сих пор этот процесс был обнаружен только Лоциром и никаких оценок величины его эффективного сечения не имеется. Судя по измеренному эффективному сечению для процесса двойной ионизации гелия, оно, вероятно, сравнимо с сечением процесса (4.26). Это подтверждают эксперименты Лоцира.

5. ПРИМЕНЕНИЕ К КОНСТРУКЦИИ ПРОТОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Описанные выше процессы ионизации и диссоциации H_2 под действием электронного удара имеют важное применение для получения частиц высоких энергий, необходимых при ядерных исследованиях. Для таких источников очень важно получение таких условий, при которых отношение количества ионов H^+ к H_2^+ было бы возможно большим.

В одном из широко применяемых типов источников используется низковольтный дуговой разряд (см. гл. 8, § 2, п. 1). В такой дуге ионизация осуществляется в основном пучком электронов с энергией в несколько сот *эв*, испускаемых накаленным катодом. Дополнительно к этому имеет место ионизация под действием быстрых электронов плазмы, но поскольку электронная температура плазмы дуги обычно составляет всего несколько *эв*, то этот источник ионизации имеет относительно небольшое значение.

Сечение процесса ионизации H_2, приводящего к устойчивому состоянию $^2\Sigma_g$ ионов H_2^+, примерно в 200 раз больше сечения возбуждения состояния $^2\Sigma_u$, которое приводит к диссоциации молекулы на H и H^+ (см. § 5, п. 4).

Наблюденные концентрации H^+, очевидно, должны получаться в результате многократных процессов.

Одним из возможных процессов является возбуждение состояния $^3\Sigma_u$ молекул H_2, которое сопровождается диссоциацией. Атомарный водород затем ионизуется в результате вторичного процесса. Протоны могут быть получены также либо при диссоциации H_2^+ в результате перехода $^2\Sigma_g \longrightarrow {}^2\Sigma_u$, либо в результате прямой ионизации H_2^+ с образованием двух протонов. Так как сюда включаются многократные процессы, то вероятность образования H^+ должна оставаться малой по сравнению с вероятностью образования H_2^+, за исключением случая очень высоких плотностей ионов. Далее, поскольку диссоциация H_2 связана с интеркомбинационным переходом, то, по-видимому, наибольшее количество актов диссоциации происходит под действием медленных электронов плазмы. В то время как для низковольтной дуги ионизация осуществляется главным образом быстрыми электронами, в источниках тлеющего разряда или в разряде безэлектродного типа, где быстрые электроны отсутствуют, ионизация осуществляется электронами плазмы.

Относительное значение различных процессов иллюстрирует табл. 19, в которой приведены средние значения вероятности ионизации и диссоциации молекул H_2, которые поступают в разрядную плазму через боковое отверстие, пересекая ее один раз. Ионизация производится пучком электронов с энергией 100 *эв* при плотности тока в пучке 10 $a/см^2$. Концентрация электронов плазмы принимается равной 10^{12} $см^{-3}$, а электронная температура — 4 *эв*. Разряд происходит в трубке диаметром 1 *см*.

Таблица 19

Процесс	Относительное количество молекул, участвующих в процессе при однократном прохождении через область разряда	
	под действием быстрых электронов	под действием электронов плазмы
а) Ионизация с образованием H_2^+	$30{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
б) Диссоциация на H	—	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
в) Процесс *б* с последующей ионизацией атома H и образованием H^+	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
г) Образование H^+ из молекулы H_2 при однократном процессе	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	—
д) Процесс *а* с последующей диссоциацией H_2^+ на H^+	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$

Количество ионов H^+, образующихся в результате всех этих процессов при однократном прохождении через область дуги, составляет примерно 1% от количества ионов H_2^+. В случае тлеющего или безэлектродного разряда условия оказываются даже еще менее благоприятными.

В действительности же наблюдаются гораздо большие плотности протонов, что происходит, по-видимому, потому, что атомарный водород не обязательно должен рекомбинировать на стенках, а может снова испаряться в атомарном виде. Если со стенок испаряются равные количества атомарного и молекулярного водорода, то отношение количества ионов H^+ к H_2^+, создающихся при прохождении через плазму, составляет примерно половину, когда условия горения дуги такие, как это указано выше. Очевидно, что свойства материала стенок разрядной камеры, от которых зависит наличие или отсут-

ствие рекомбинации, должна иметь первостепенное значение для того, чтобы в разряде могла быть достигнута высокая плотность протонов.

Это положение подтверждается, например, тем, что, как было обнаружено в случае безэлектродного разряда, в сосуде с металлическими стенками могут быть получены очень высокие концентрации протонов (до 80% полной ионизации).

§ 6. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С ДРУГИМИ МОЛЕКУЛАМИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Неупругие столкновения электронов с молекулами изучались для самых разнообразных молекул. Полученные данные и экспериментальная техника, применявшаяся при их получении, могут быть кратко подытожены следующим образом.

а) Диссоциация на нейтральные частицы под действием электронного удара. Потенциал, при котором начинает происходить диссоциация некоторых молекул на нейтральные части, был изучен при помощи техники, аналогичной той, которая описывалась выше для водорода (см. § 5, п. 2).

б) Начальные потенциалы, природа и относительное количество различных продуктов ионизации. Основным методом, который применяется для получения этих данных, является метод масс-спектрографа, типичный пример применения которого описан в гл. 2, § 2, п. 2. Охватываемый диапазон энергий электронов обычно простирается от нескольких *эв* до нескольких сот *эв*, причем используются однородные пучки электронов.

в) Абсолютные сечения ионизации. Аппаратура, которая используется для этих целей, аналогична аппаратуре, описанной в гл. 2, § 2, п. 1 и применяющейся для соответствующего изучения эффективных сечений ионизации атомов.

г) Соотношение между энергией электронов и кинетической энергией образующихся ионов. Исследования этого типа были выполнены при помощи аппаратуры типа Лоцира, описанной выше в § 5, п. 4, но в последних экспериментах успешно применялся также и масс-спектрограф. Энергия электронов при этом также охватывала диапазон от нескольких *эв* до нескольких сот *эв*.

д) Образование отрицательных ионов. Это явление было изучено двумя способами: путем использования однородного пучка электронов, когда ограничиваются электронами с энергиями не менее нескольких *эв*, и путем использования метода электронного облака, где получаются величины, усредненные по энергетическому распределению электронов. Последний способ, хотя и дает менее определенные сведения, имеет то преимущество, что он может быть использован для изучения свойств значительно более медленных электронов.

е) Изучение оптического возбуждения. Изучение этих явлений совершенно аналогично соответствующим исследованиям для атомов, описанным в гл. 2, § 4.

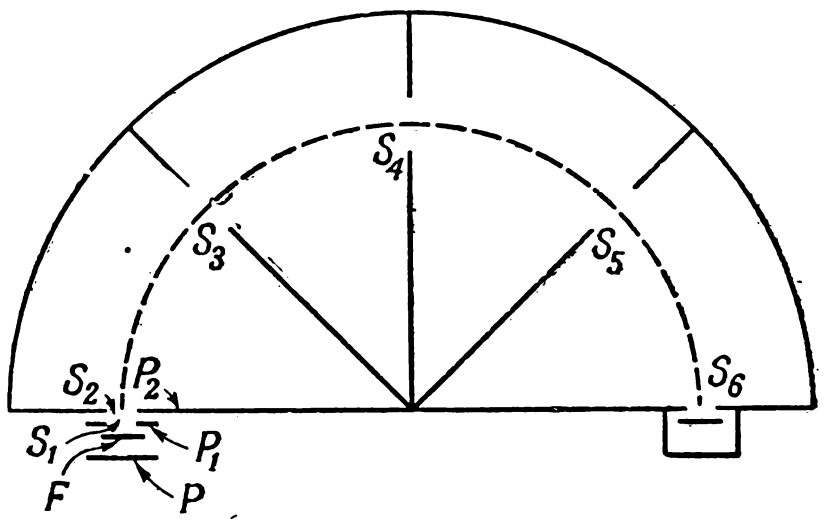
Опишем подробно результаты таких исследований для кислорода, окиси углерода, окиси азота и менее подробно для азота и галоидов. За этим последует несколько замечаний относительно некоторых интересных особенностей, встречающихся при изучении более сложных молекул, но ввиду большого объема мы в большинстве случаев вынуждены ограничиться ссылками на оригинальные работы [1]).

[1]) В работе [168] приведен обзор, посвященный изучению энергетического спектра молекул методом электронного удара. Эту работу следует рекомендовать интересующимся для более детального ознакомления с современным состоянием вопроса. — *Прим. ред.*

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

Многие из уже описанных экспериментальных методов применяются также для изучения явлений, возникающих при столкновении электронов с различными молекулами. Имеются, однако, три дополнительных экспериментальных метода, не описанные в связи с рассмотрением столкновений электронов с атомами или молекулами водорода, которые играют важную роль при исследовании молекул. Первый метод, использованный Хагструмом и Тэйтом [93], заключается в приспособлении масс-спектрографа для изучения распределения по энергиям ионов, получающихся при диссоциации молекул. Два других метода применяются для изучения образования отрицательных ионов путем использования метода электронного облака с малой средней энергией электронов. Прежде чем обсуждать результаты, полученные как с помощью этих методов, так и с помощью методов, рассмотренных ранее, приведем описание применявшейся аппаратуры.

Применение масс-спектрографа для исследования энергетического распределения ионов. Рассмотрим исследование ионов при помощи масс-спектрографа обычного типа. Схема установки, которую использовали Хагструм и Тэйт, приведена на фиг. 122. Пучок электронов F ленточной формы создает ионы в области между пластинами P и P_1, к которым прикладывается электрическое поле с тем, чтобы ионы нужного знака двигались по направлению к пластине P_1. Между пластинами P_1 и P_2 прикладывается ускоряющая разность потенциалов, так что часть ионов, проходящих через щели S_1 и S_2, поступает в камеру для анализа. Путем соответствующего подбора величины ускоряющего потенциала при наличии однородного магнитного поля, перпендикулярного плоскости чертежа, можно добиться, чтобы ионы данной энергии, проходя через заданные щели S_3, S_4 и S_5, описывали полуокружность и после прохождения через выходную щель S_6 собирались на коллекторе. В той установке, которую использовали Хагструм и Тэйт, щель S_1 имела ширину 0,037 *см*, щель S_2 — 0,022 *см*, а ширина щели S_6 регулировалась от 0 до 0,050 *см*. Поле между пластинами P и P_1 составляло около 30 *в/см*. Радиус полуокружности, описываемой ионами, составлял 20 *см*. Щель, выделяющая пучок электронов и расположенная симметрично по отношению к пластинам P и P_1, имела размеры $0{,}01 \times 0{,}5$ *см*. При исследованиях в области между пластинами P и P_1 поддерживалось давление газа порядка 10^{-4} *мм рт. ст.*

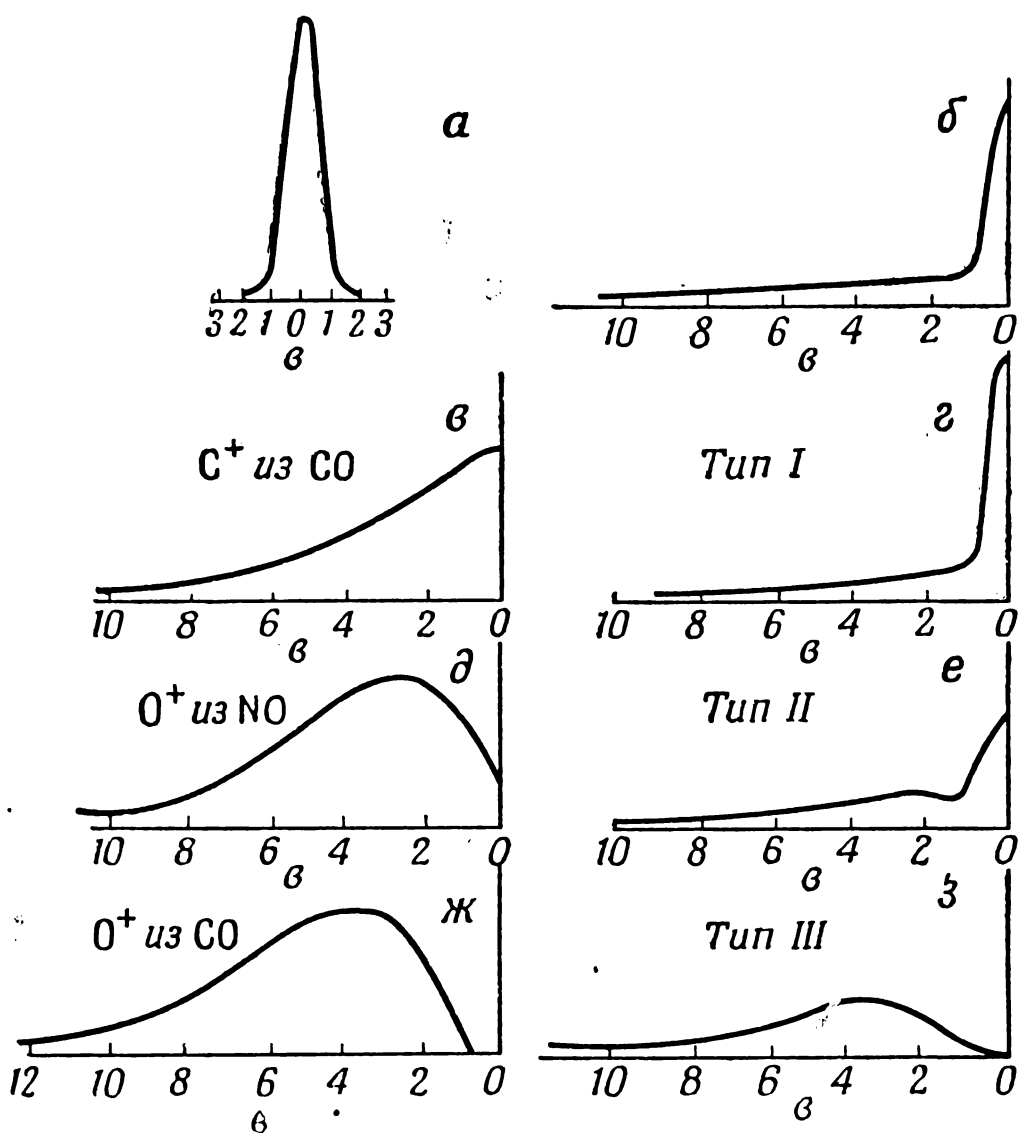


Фиг. 122. Схематическое изображение масс-спектрографа, использованного для изучения продуктов ионизации, образующихся под действием электронного удара.

При изменении ускоряющего потенциала между P_1 и P_2 ионный ток, собираемый после прохождения ионов через щель S_6, сначала возрастает до максимума и затем падает. Форма зависимости собираемого тока от ускоряющего потенциала для исследуемых ионов зависит от двух факторов. Во-первых, от аппаратуры и, во-вторых, от начальной скорости ионов, создающихся в газе под действием электронов. Если эти зависимости можно расчленить, то изучение формы пика может дать ценные сведения относительно распределения ионов по энергиям.

Для ионов, создающихся без начальной скорости, форма пика имеет вид, приведенный на фиг. 123, *а*. Формы пика, которые могут возникнуть, если

ионы обладают начальной скоростью, подразделяются Хагструмом и Тэйтом на три основных типа, которые мы будем называть типами I, II и III. Они соответствуют случаям, указанным ниже. Эффективность собирания ионов в зависимости от их начальной энергии может быть оценена из траекторий ионов в магнитном поле в пренебрежении пространственным зарядом. В общем случае эффективность собирания по мере возрастания начальной энергии иона вначале очень быстро спадает, после чего уменьшение происходит медленнее.



Фиг. 123. Зависимость формы пика, получающегося при измерениях с масс-спектрографом, от кинетической энергии образующихся ионов.

а — симметричная форма пика, полученная при помощи масс-спектрографа, для ионов без начальной энергии; *б* — кривая эффективности собирания, оцененная для масс-спектрографа Хагструма и Тэйта; *в*, *г* и *д* — некоторые типичные кривые распределения по энергиям ионов, образующихся при электронном ударе; *е*, *ж* и *з* — соответствующие им наблюдаемые формы пиков.

На фиг. 123, *б* показана кривая эффективности, полученная Хагструмом и Тэйтом с помощью их спектрометра. Наложение кривой эффективности на начальную функцию распределения ионов по энергиям дает пик на результирующей кривой. Типы I, II и III соответствуют трем возможным формам функции распределения, представленным соответственно на фиг. 123 кривыми *в*, *д* и *ж*. Распределения типа *б* или *д* имеют место тогда, когда кривые потенциальной энергии начального и конечного состояний подобны изображенным на фиг. 109, *б*, а распределение типа *ж* — когда эти кривые аналогичны приведенным на фиг. 109, *в*. Наложение этих распределений на кривую эффективности, изображенную на фиг. 123, *а*, дает соответственно пики формы I, II и III, представленные на фиг. 123 кривыми *г*, *е* и *з*. При их получении грубо учитывается аппаратурное размытие, связанное с собиранием ионов с нулевой начальной энергией. Нетрудно видеть, что пик типа III обладает единственным максимумом, на пике типа II появляется дополнительный максимум вблизи наиболее вероятной энергии ионов. Менее определенной является интерпретация пиков типа I.

Некоторые трудности представляет определение нуля шкалы энергии ионов. Лучше всего это сделать путем изучения эффектов, происходящих при изменении поля между пластинами P и P_1. Маловероятно, что с увели-

чением этого поля эффект от собирания ионов с нулевой начальной энергией улучшает положение. С другой стороны, эффективность собирания очень сильно зависит даже от небольшого задерживающего потенциала, приложенного между этими пластинами.

Как будет показано ниже, изучение формы пика дает возможность получить ценные сведения о природе реакций, приводящих к образованию ионов. Ясно, однако, что, пользуясь зависимостью эффективности собирания от начальной энергии ионов, очень трудно производить сравнение вероятностей различных процессов по наблюдениям полного собираемого ионного тока. Для того чтобы произвести нужные оценки, необходимо сделать соответствующие предположения относительно эффективности собирания.

Изучение образования отрицательных ионов методом электронного облака. Принцип этих экспериментов заключается в следующем. Под действием электрического поля F поток электронов дрейфует через исследуемый газ с давлением p. Средняя энергия потока электронов является функцией F/p и ее можно определить из экспериментов, аналогичных описанным в гл. 1, § 6. Величина средней энергии может быть изменена путем изменения F/p. Вообще говоря, существует определенная вероятность α того, что электрон при прохождении единицы пути в направлении поля будет присоединен к молекуле газа. Уменьшение электронного тока dI при прохождении в направлении поля расстояния dx в результате этого эффекта запишется как $dI = -I\alpha dx$. Интегрируя это выражение, получаем отношение электронных токов потока на двух расстояниях x_1 и x_2:

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\alpha(x_2 - x_1)} . \tag{4.28}$$

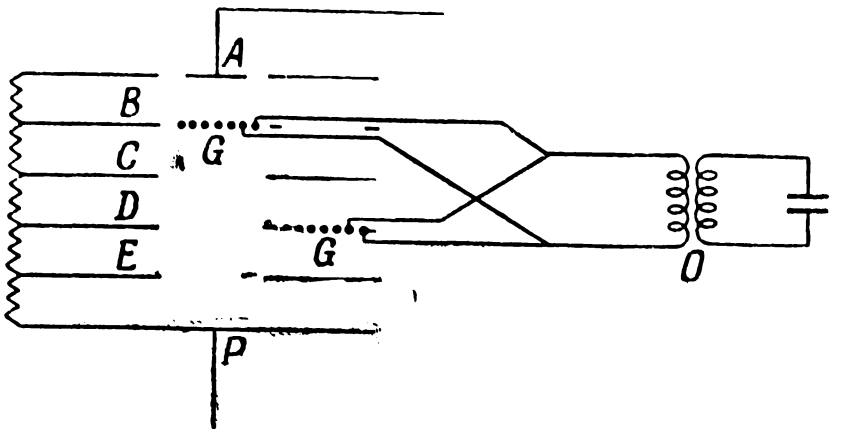
Зная это отношение, можно определить величину α. Для большинства приложений и интерпретаций требуется по величине α определить среднее эффективное сечение $\overline{Q}_a$ для процесса присоединения электрона. Чтобы сделать это, заметим, что при перемещении на расстояние δx в направлении поля, действительное расстояние, проходимое электроном, составляет $c\delta x/u$, а не δx, где c — скорость электрона, а u — скорость дрейфа. Поэтому

$$\alpha = \frac{N\overline{Q}_a c}{u} , \tag{4.29}$$

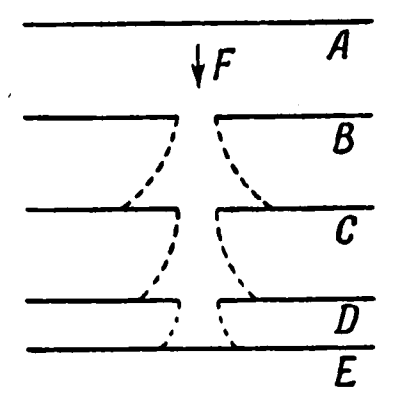
где N — количество молекул газа в 1 $см^3$. Отношение c/u, если оно не известно в виде функции F/p, полученной из ранее проведенных работ, аналогичных описанным в гл. 1, § 6 и 7, должно быть определено из независимого эксперимента. При интерпретации экспериментов с электронным облаком не следует забывать, что, поскольку эффективное сечение для присоединения электрона в общем случае зависит от скорости электронов, $\overline{Q}_a$ является средним сечением, усредненным по энергетическому распределению электронов. Изменение этой средней величины с изменением средней энергии электрона приводит к ограничениям, рассмотренным в гл. 1, § 8, в связи с экспериментами с электронным облаком, в которых определялась длина свободного пробега электрона. Несмотря на эти ограничения, эксперименты с электронным облаком сохраняют свое значение, так как они дают сведения относительно образования отрицательных ионов под действием электронов с энергиями, гораздо меньшими, чем те, которые могут быть использованы в экспериментах с однородными пучками электронов.

Для измерения величины $\overline{Q}_a$ применяются два основных способа. Первый способ является прямым, использующим метод электронных фильтров Лёба, Ласка и Краваса [98]. Второй способ, более косвенный, разработал Бэйли [99].

Метод электронного фильтра. Чтобы можно было определить величину $\overline{Q}_a$ с помощью соотношения (4.29), необходимо при проведении соответствующих экспериментов предусмотреть устройство, позволяющее измерить в любой заданной плоскости, перпендикулярной полю, ту часть тока пучка, которая обусловлена электронами. Этого можно достигнуть, применяя электронный фильтр, аналогичный описанному в гл. 1, § 7, п. 2. Фильтр представляет собой решетку, между проволочками которой может быть приложено переменное высокочастотное электрическое поле. При соответствующем выборе



Фиг. 124. Прибор с электронным фильтром, применявшийся Бредбери для измерения коэффициентов присоединения.



Фиг. 125. Схема, иллюстрирующая принцип метода Бэйли, для измерения коэффициентов присоединения.

величины этого поля все электроны пучка, достигшие фильтра, могут быть отклонены той или другой проволочкой решетки. При этом на сравнительно тяжелые отрицательные ионы это поле не оказывает влияния. Тогда измерение электронной компоненты тока пучка перед фильтром сводится к определению степени уменьшения тока пучка после прохождения его через фильтр.

Бредбери [100] с целью определения значения α проделал большую серию измерений, несколько видоизменив этот метод. Схема его установки представлена на фиг. 124. Электроны, образующиеся на пластине A, в результате фотоэффекта диффундируют под действием электрического поля, приложенного между этой пластиной и пластиной P. Однородность поля достигается с помощью системы охранных колец B, C, D, E. Одна половина каждого из охранных колец B и D представляет собой решетку из тонких платиновых проволочек (G, G'), которую можно устанавливать в положение, когда она перехватывает поток электронов. Между проволочками решетки от генератора O может быть приложено переменное электрическое поле частоты 4—15 *мгц*.

Прибор заключался в пирексовую трубку и мог откачиваться при 200° С. В результате остаточное давление можно было уменьшить до 10^{-6} *мм рт. ст.* Диапазон рабочих давлений составлял от 3 до 90 *мм рт. ст.*

Измерения сводились к определению величины тока, достигающего пластины P сначала с одной вставленной сеткой при наличии переменного поля и без него, а затем со второй вставленной сеткой. На основании этих измерений можно определить отношение I_2/I_1, а следовательно, и α.

Метод Бэйли [99]. Принцип этого метода, применяющегося при изучении многих газов и паров, виден из фиг. 125.

Как и в предыдущем методе, электроны, образующиеся в результате фотоэффекта, дрейфуют с поверхности пластины A под действием однородного электрического поля F, приложенного между параллельными пластинами A, B, C, D, E. Чтобы осуществить доступ дрейфующих частиц к пластине E, в пластинах B, C, D прорезаны параллельные щели, расположенные друг за другом. Некоторая часть тока будет в результате поперечной диффузии собираться также на пластинах B, C и D. Измерение таких токов составляет основную часть этого метода. В каждом отдельном эксперименте

расстояние между пластинами B и C равно расстоянию между пластинами C и D, но в различных сериях измерений эти расстояния можно изменять. Полный цикл измерений состоит из измерения токов на пластины C, D и E для двух однозначно связанных значений параметров — расстояния между пластинами x, газового давления p и электрического поля F. Прежде чем показать, каким образом на основании этих измерений можно определить величину α, введем следующие обозначения:

S — отношение тока, проходящего через щель к величине полного тока перед щелью. Индексы 0, 1, 2, 3 соответствуют пластинам B, C, D.

R_e — доля электронов, падающих на плоскость и проходящих через щель.

R — соответствующая доля ионов.

r — соответствующая доля ионов между пластинами B и C или C и D.

k — коэффициент, учитывающий то обстоятельство, что средняя энергия хаотического движения электронного облака превышает среднюю энергию газовых молекул, находящихся в тепловом равновесии.

n_0, N_0 — соответственно количество электронов и ионов, проходящих через щель в пластине B.

n_1, N_1; n_2, N_2 — соответствующие величины для пластин D и E.

Тогда

$$S_1 = \frac{n_1 + N_1}{n_0 + N_0}, \qquad S_1 S_2 = \frac{n_2 + N_2}{n_0 + N_0},$$

$$n_1 = n_0 R_e e^{-\alpha x}, \qquad n_2 = n_1 R_e e^{-\alpha x},$$
$$N_1 = N_0 R + r(1 - e^{-\alpha x}) n_0, \qquad N_2 = N_1 R + r(1 - e^{-\alpha x}) n_1.$$

Исключая r, получаем

$$R_e e^{-\alpha x} = \frac{S_1 (R - S_2)}{R - S_1} = a_1. \tag{4.30}$$

Величины R_e и R известны из теории диффузии в виде функции от F/kx, но величина k, которая для отрицательных ионов может быть принята равной единице, для электронов неизвестна. Однако, поскольку значение k также является функцией F/p, величина R_e остается неизменной, если F, p и x увеличиваются одновременно в одно и то же число раз. При этих условиях

$$R_e e^{-n\alpha_n x} = a_n.$$

Если вероятность присоединения электрона за одно столкновение не зависит от давления, то $\alpha_n = n\alpha$ и

$$\alpha = \frac{1}{x(n^2 - 1)} \lg \frac{a_1}{a_n}. \tag{4.31}$$

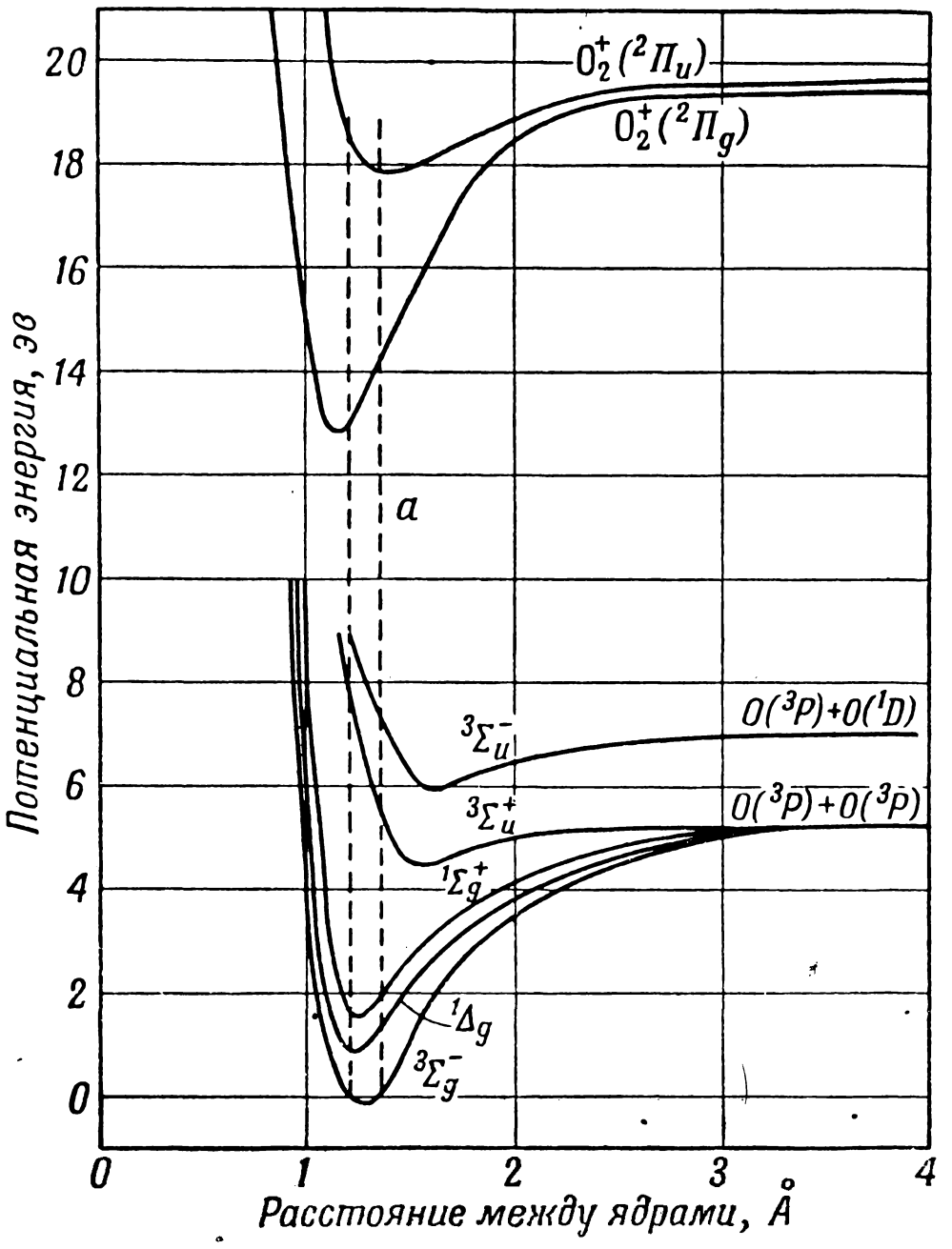
Таким образом, оказывается возможным выразить α непосредственно через измеряемые величины и значение R, которое можно достаточно точно вычислить из теории диффузии.

В приборах такого типа электроды B, C, D состоят из колец, поверх которых плотно натянута серебряная фольга. Ширина прорезанной в фольге щели составляла 4 *мм*, длина каждой щели 4 *см*. Однородность поля между пластинами достигалась системой охранных колец. Измеренные токи составляли величину порядка 10^{-12} *а*.

Несмотря на то, что этот метод является косвенным, он дает результаты, находящиеся в разумном согласии с результатами, полученными методом электронного фильтра. Преимущество его заключается в том, что с помощью этого прибора можно определить как среднюю длину свободного пробега, так и среднюю потерю энергии за одно столкновение способом, описанным в гл. 1, § 5 (см. также § 7).

3. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ КИСЛОРОДА

Диссоциация без ионизации. Диссоциацию молекул кислорода однородными пучками электронов с энергией, недостаточной для того, чтобы вызвать ионизацию, изучали Дальтон [101], Генри [102], а также Глоклер и Вильсон [103]. Во всех этих экспериментах степень диссоциации измерялась по падению давления в камере, примерно так же, как и в соответствующих экспериментах Глоклера, Бакстера и Дальтона (см. § 5, п. 2). В экспериментах Глоклера и



Фиг. 126. Кривые потенциальной энергии для молекулы O_2.

Вильсона конденсация любой активной формы кислорода, создающегося в результате бомбардировки электронами, происходила на поверхности ртути и на стеклянных стенках баллона, в котором находился газ. Они нашли, что изменение давления очень мало, когда энергия электронов не превышала 3 *эв*, и что при 8 *эв* этот эффект увеличивался.

Объяснение этих результатов может быть получено из анализа кривых потенциальной энергии для наиболее низких состояний молекулы, показанных на фиг. 126. Эффект при 8 *эв* получается в результате очевидного перехода

$$O_2(^3\Sigma_g^-)+e\longrightarrow O_2(^3\Sigma_u^-)\longrightarrow O(^3P)\longrightarrow O(^1D), \qquad (4.32)$$

начальный потенциал которого, определенный в соответствии с принципом Франка — Кондона, согласуется с наблюденным. Для более слабых эффектов, наблюдаемых при энергиях электронов 3 *эв*, такого объяснения не существует. Предполагается, что изменение давления в этом случае обусловлено образованием молекул O_2, находящихся в состоянии $^1\Sigma_g^+$, для возбуждения которых требуется только 1,62 *эв*. Так как состояние $^1\Sigma_g^+$ является метаста-

бильным с иной мультиплетностью по отношению к основному уровню, то вполне возможно, что такое объяснение правильно.

Ионизация. Полное эффективное сечение ионизации кислорода измерили Тэйт и Смит (P. T.) [95]; результаты приведены в табл. 21. Вертикальный потенциал ионизации составляет $12{,}5 \pm 0{,}1$ *в*.

Подробные серии исследований отдельных явлений ионизации были выполнены как методом задерживающего потенциала Лоцира, так и с помощью масс-спектрографа. Весьма подробно были наблюдены и изучены следующие процессы:

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^+(^2\Pi) + e, \tag{4.33}$$

$$O_2 + e \longrightarrow O^+ + O + 2e, \tag{4.34}$$

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^{++} + 3e, \tag{4.35}$$

$$O_2 + e \longrightarrow O^{++} + O + 3e, \tag{4.36}$$

$$O_2 + e \longrightarrow O + O^- \Big\} \text{ 2 или, возможно, 3 такие реакции,} \tag{4.37}$$

$$O_2 + e \longrightarrow O^+ + O^- + e. \tag{4.38}$$

Первый из них является прямым процессом ионизации, соответствующим переходу *a* на диаграмме потенциальной энергии фиг. 126.

Начальный потенциал процесса (4.34) составляет $19{,}2 \pm 0{,}2$ *в*. Применяя для этого случая формулу (4.17), получаем

$$U_2 - U_1 = \text{Энергия диссоциации } O_2 + \text{Энергия ионизации } O = 18{,}7 \text{ эв}.$$

Поэтому оказывается, что на долю иона и атома приходится, во всяком случае, не менее 0,5 *эв* кинетической энергии. С другой стороны, форма масс-спектрографического пика, которую наблюдали Хагструм и Тэйт [93], относится к типу I (см. фиг. 123), что указывает на то, что ионы с малой начальной кинетической энергией встречаются сравнительно часто. Трудно себе представить, как оба эти результата могут быть согласованы друг с другом, если только не предположить, что на кривой потенциальной энергии верхнего состояния имеется дополнительный максимум, который на 0,25 *эв* выше предельного значения энергии, соответствующего диссоциации. Достоверно установить существование такого состояния нельзя, но это может быть состояние $^2\Pi$ (см. фиг. 126). Начальный потенциал процесса двойной ионизации (4.35) составляет $50{,}0 \pm 0{,}5$ *эв*, но для процесса (4.36) ввиду малой его интенсивности никаких данных относительно величины этого потенциала не существует.

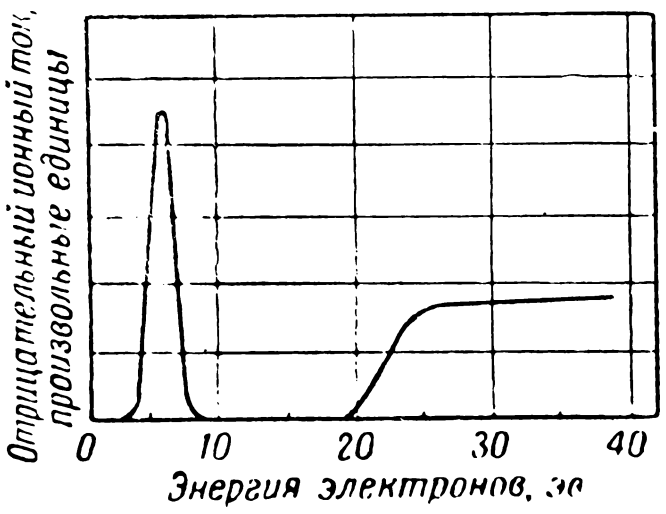
Процессы, приводящие к образованию отрицательных ионов, представляют очень большой интерес, потому что с их помощью можно произвести непосредственное определение электронного сродства O, а также установить существование возбужденного состояния O^- с очень малой энергией связи. При этом результаты находятся в соответствии с объяснением аналогичных экспериментов с CO (см. п. 5) и NO (см. п. 6).

На фиг. 127 показана эффективность образования ионов O^- из молекул O_2 в зависимости от энергии электронов, которую нашли Хагструм и Тэйт [93] с помощью масс-спектрометра, приспособленного для собирания ионов с нулевой начальной кинетической энергией. Ясно, что существует несколько процессов образования ионов O^-, причем начальный потенциал первого процесса составляет $3{,}0 \pm 0{,}4$ *в*, второго — 18,9 *в*. Кроме того, в первом случае изменение с энергией оказывается таким, которое ожидается, если происходит захват электрона, второй случай соответствует диссоциации на два иона без

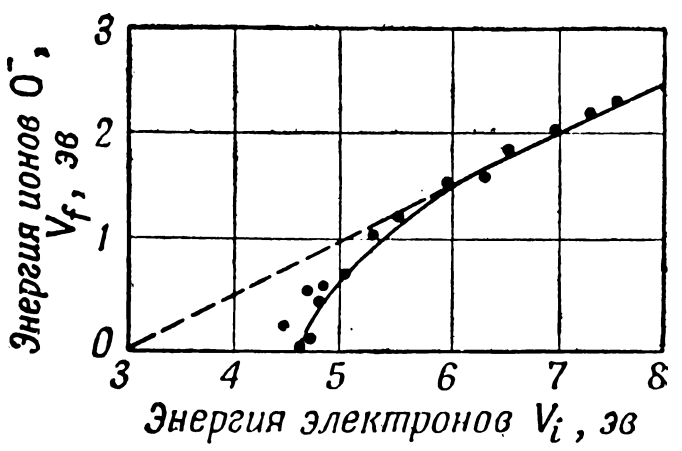
захвата электрона (см. § 4, п. 3). Применяя формулу (4.17) к первому процессу для ионов с нулевой кинетической энергией, получаем

$$U_2 - U_1 = 3{,}0 \pm 0{,}4 \text{ эв} = \text{Энергия диссоциации } O_2 - \text{Электронное сродство O}.$$

Если для энергии диссоциации O_2 взять значение, равное 5,09 *эв*, то электронное сродство O составит $2{,}09 \pm 0{,}4$ *эв*. При таком истолковании, может возникнуть некоторая неопределенность, если хотя бы один из продуктов диссоциации находится в возбужденном состоянии. Самое нижнее возбужденное состояние O на 2,1 *эв* выше основного уровня. Если бы образовавшиеся атомы O находились в этом состоянии, то электронное сродство O



Фиг. 127. Эффективность образования O^- при столкновениях электронов с O_2, наблюдаемая при помощи масс-спектрометра.



Фиг. 128. Начальный потенциал V_i для ионов O^- с энергией V_f, наблюдаемый при столкновениях электронов с O_2.

составляло бы 4,1 *эв*. Такое значение электронного сродства, по-видимому, слишком велико [104]. Точно так же, если бы ионы O^- были возбуждены, то энергия связи дополнительного электрона в возбужденном состоянии была бы равна по крайней мере 2,09 *эв*, что совершенно исключено, так как любое возбужденное состояние, несомненно, имело бы очень малую энергию связи [104]. Поэтому возникают некоторые сомнения относительно правильности определения электронного сродства.

Найденное для O значение электронного сродства, равное 2,2 *эв*, находится в согласии с последними измерениями, которые выполнили Метли и Кимбелл [105], использовавшие метод равновесия, а также со значениями, которые ожидаются эмпирически [106]. Первые измерения электронного сродства по методу равновесия, которые выполнили Вир и Мейер [107], дали более высокое значение, равное 3,08 *эв*, однако Метли и Кимбелл нашли источник ошибки, и, таким образом, правильное значение электронного сродства, по-видимому, установлено.

Дополнительное доказательство получается из наблюдений Лоцира [108], который использовал метод задерживающего потенциала, хотя его результаты и не согласуются полностью с результатами Хагструма и Тэйта. На фиг. 128 показано изменение кинетической энергии отрицательных ионов в зависимости от энергии электронов пучка, которое наблюдалось Лоциром. При энергии ионов менее 1,3 *эв* имеет место некоторое отклонение от линейной зависимости. Если, однако, произвести экстраполяцию линейной части этого соотношения к нулевому значению энергии ионов, то величина $U_2 - U_1$ составит $2{,}9 \pm 0{,}2$ *эв*, что находится в хорошем согласии с величиной, полученной Хагструмом и Тэйтом. Разная величина кинетической энергии ионов могла быть вызвана различием в верхней кривой потенциальной энергии, соответствующей неустойчивому состоянию O^- для двух случаев, так как имеется несколько

возможных кривых, которые при бесконечном расстоянии между ядрами соответствуют O и O^- в нормальных состояниях.

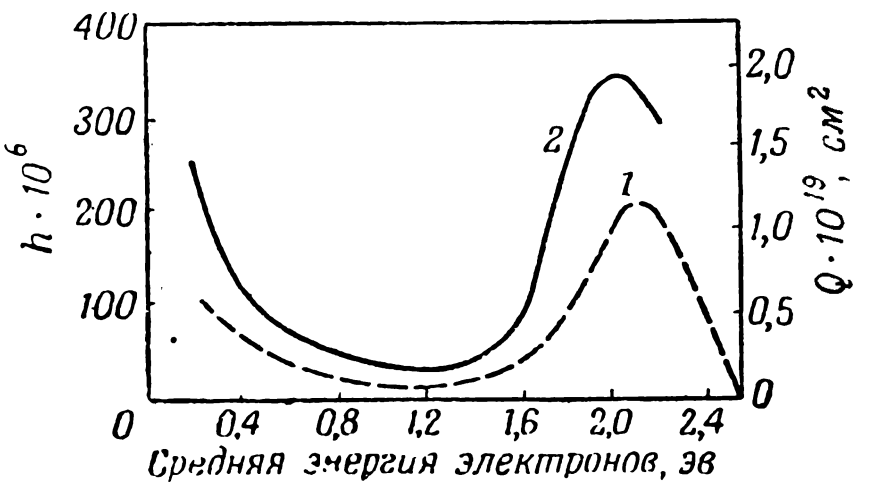
Лоцир обнаружил также слабую группу ионов O^-, образующихся в результате захвата электронов с энергиями 10—18 *эв*. Для этой группы $U_2 - U_1$ составляет 12,0 *эв*, что на 9,1 *эв* выше, чем для предыдущего случая. Эта величина равна энергии возбуждения состояния $^5S^0$ атома O, поэтому можно считать, что имеет место процесс

$$O_2 + e \longrightarrow O'(^5S^0) + O^-. \tag{4.39}$$

Начальный потенциал процесса, наблюденного Хагструмом и Тэйтом, составляет $18{,}9 \pm 0{,}4$ *эв*, что почти, несомненно, можно приписать реакции

$$O_2 + e \longrightarrow O^+ + O^- + e, \tag{4.40}$$

причем зависимость ее от энергии электронов оказывается такой, которая и ожидается для этой реакции. Так как спектрометр был приспособлен для собирания ионов с нулевой начальной кинетической энергией, то $U_2 - U_1$ должно быть взято равным 18,9 *эв*. Сумма энергий основных состояний O^+ и O превышает энергию основного состояния O_2 на величину, равную 18,65 *эв*. В пределах экспериментальных ошибок это значение равно наблюденному начальному потенциалу. Отсюда следует, что энергия иона O^- должна быть очень близка к энергии нейтрального атома. Это имеет большое значение, так как указывает на то, что существует устойчивое возбужденное состояние отрицательного иона. Так как оно должно обладать очень малой энергией связи порядка 0,2 *эв* или меньше, то не существует никакого противоречия с общими теоретическими представлениями [104]. Хотя эксперименты с CO (см. п. 5) и NO (см. п. 6) дают дальнейшее, но не совсем убедительное указание на то, что такое устойчивое состояние существует, однако до сих пор не удалось создать детальной теории [109], и, пока она не будет создана, существование этого состояния нельзя считать доказанным.



Фиг. 129. Наблюдаемая вероятность присоединения электрона к молекуле O_2 за одно столкновение.

1 — кривая, измеренная методом фильтра;
2 — кривая, измеренная методом диффузии.

Эксперименты с электронным облаком. Процесс присоединения электронов к молекулам кислорода исследовался как при помощи электронного фильтра [100, 110], так и методом диффузии [37, 111]. Полученные результаты приведены на фиг. 129.

При помощи этих двух методов получаются похожие зависимости для вероятности присоединения на одно столкновение h в функции средней энергии электронов, различающиеся только тем, что абсолютные значения на этих кривых расходятся примерно в 2 раза. Наиболее характерной особенностью этих зависимостей является быстрое возрастание вероятности присоединения при уменьшении средней энергии электронов ниже 0,5 *эв*. Можно, по-видимому, считать, что при этом имеют место два процесса присоединения: первый, который мы обозначим процессом A, эффективен при очень низких энергиях электронов и второй—процесс B—при энергиях, лежащих вблизи 2,0 *эв*. Для диапазона энергий электронов, который использовался как в опытах Лоцира, так и в опытах Хагструма и Тэйта для реакций, которые они наблюдали, нет необходимости в столь сложной интерпретации результатов.

Интерпретация реакций присоединения электронов к молекулам O_2 с помощью кривых потенциальных энергий. С реакциями, сопровождающимся захватом электронов, по-видимому, связана низколежащая область кривых потенциальной энергии O_2. С этой целью Бэйтс и Месси [109] провели рассмотрение этих кривых, причем хотя получение сколько-нибудь точных выводов оказалось невозможным, однако можно было сделать некоторые основные заключения.

Блох и Бредбери [112] первыми высказали предположение, что процесс присоединения A при очень низких энергиях является процессом такого типа, когда сначала образуется молекулярный ион O_2^- (см. § 4, п. 3 и фиг. 111, *в*) в возбужденном колебательном состоянии, который, отдавая в дальнейшем избыток своей энергии при столкновении, затем переходит в устойчивое состояние. При проведении экспериментов с электронным облаком было обнаружено, что вероятность присоединения, по-видимому, не зависит от давления. Это обстоятельство требует, чтобы скорость столкновений, сопровождающихся дезактивацией, была достаточно высокой. Эффективное сечение столкновения должно быть при этом в 1000 раз больше газокинетического. До сих пор еще не ясно, справедливо ли это положение [1]). Детальный анализ показывает, что если это положение не имеет места, то удовлетворительное объяснение может быть получено при условии, что энергия основного состояния молекулы O_2 на 0,07—0,17 *эв* превышает энергию состояния, в котором образуется ион O_2^- после столкновения.

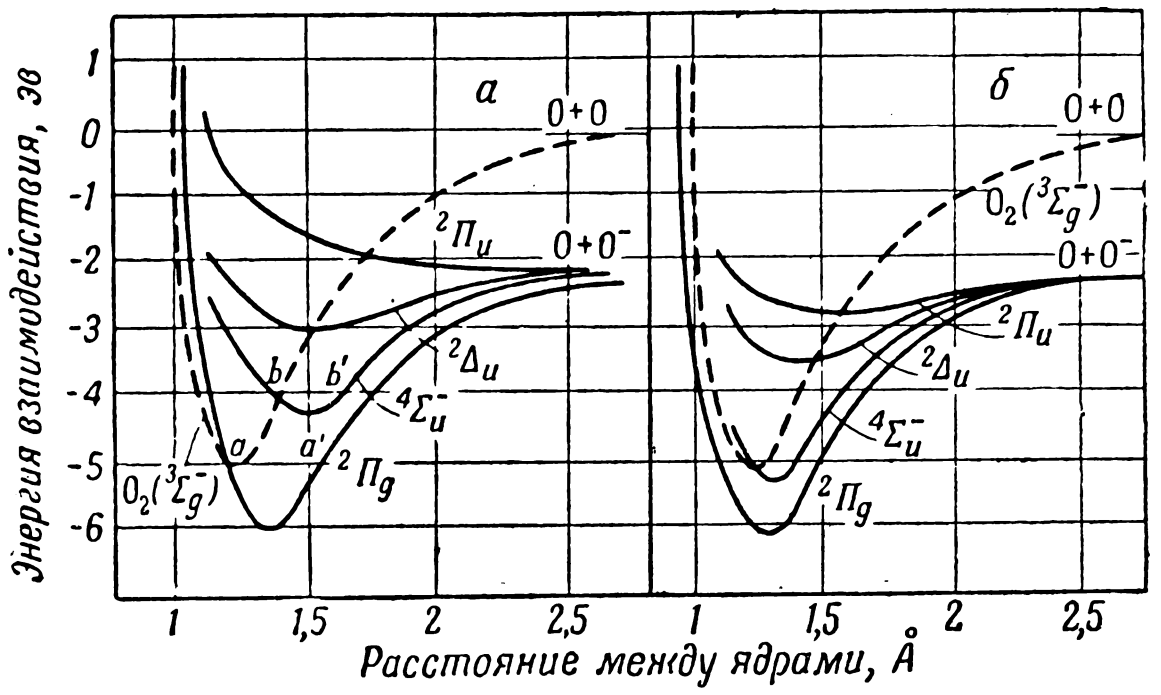
Второй процесс B, имеющий место при средних энергиях электронов порядка 1 *эв*, может найти себе аналогичное объяснение, включающее переходы иона O_2^- на различные уровни потенциальной энергии.

Расположение кривых потенциальной энергии, которые при больших расстояниях между ядрами стремятся к основным состояниям O и O^-, определено достаточно точно, однако положение этих кривых относительно основного состояния $^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 установить нелегко. Бэйтс и Месси [109] на основании эмпирических данных приняли, что минимум энергии наинизшего состояния $^2\Pi_g$ иона O_2^- лежит на 1 *эв* ниже аналогичного минимума основного состояния молекулы O_2. Оценки, сделанные Казарновским [113] ($1{,}0 \pm 0{,}5$ *эв*) и Эвансом и Ури [114] (0,75 *эв*) на основании изучения энергий кристаллической решетки полярных кристаллов KO_2, RbO_2 и CsO_2, не противоречат этим результатам. На фиг. 130 приведены две возможные серии кривых потенциальных энергий, основывающиеся на этом значении. Что касается первой серии (фиг. 130, *а*), то процесс A может возникать в результате захвата на высоко возбужденный колебательный уровень основного состояния $^2\Pi_g$ иона O_2^-, указанного на диаграмме прямой aa', тогда как во второй серии электрон может захватываться на низший колебательный уровень электронного состояния $^4\Sigma_u^-$ иона O_2^-. В случае первой серии (фиг. 130, *а*) состояние иона O_2^- относительно процесса B может быть состоянием либо $^2\Delta_u$, либо $^4\Sigma_u^-$ — в то время как для второй серии (фиг. 130, *б*) — состоянием $^2\Delta_u$ или $^2\Pi_u$. Дальнейшая возможность этого процесса сводится к тому, что электронный уровень иона O^- может асимптотически стремиться к нормальному состоянию атома O или к возбужденному состоянию иона O^-, рассмотренному выше. Во всяком случае, чтобы объяснить результаты, полученные Хагструмом и Тэйтом и Лоциром, остается еще достаточно уровней, диссоциирующихся на атом O и ион O^- в основных состояниях. Так, обращаясь к фиг. 130, *а*, можно заметить, что захват на уровень $^2\Delta_u$ должен был бы привести к появлению ионов с нулевой кинетической энергией, а захват на уровень $^2\Pi_u$ — к образованию ионов с минимальной энергией порядка 1 *эв*.

---

[1]) См. гл. 7, § 12.

Хотя в настоящее время мы еще далеки от детального объяснения процесса присоединения электрона в молекуле O_2, тем не менее основные особенности этого процесса, по-видимому, поняты достаточно хорошо. Основная трудность заключается в объяснении природы процесса столкновения, приводящего к устойчивому состоянию, который, по-видимому, весьма эффективен. Важно заметить, что в зависимости от давления при 3 *мм рт. ст.* этот процесс может достигать насыщения, причем вероятность присоединения должна линейно уменьшаться с давлением и при низких давлениях достигать малого



Фиг. 130. Две возможные серии кривых потенциальной энергии для O_2^-.

конечного значения, определяемого эффективностью процесса, приводящего к устойчивому состоянию в результате излучения избыточной энергии. Это предельное значение может быть в 10 или более раз меньше наблюденного в экспериментах с электронным облаком.

4. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ АЗОТА

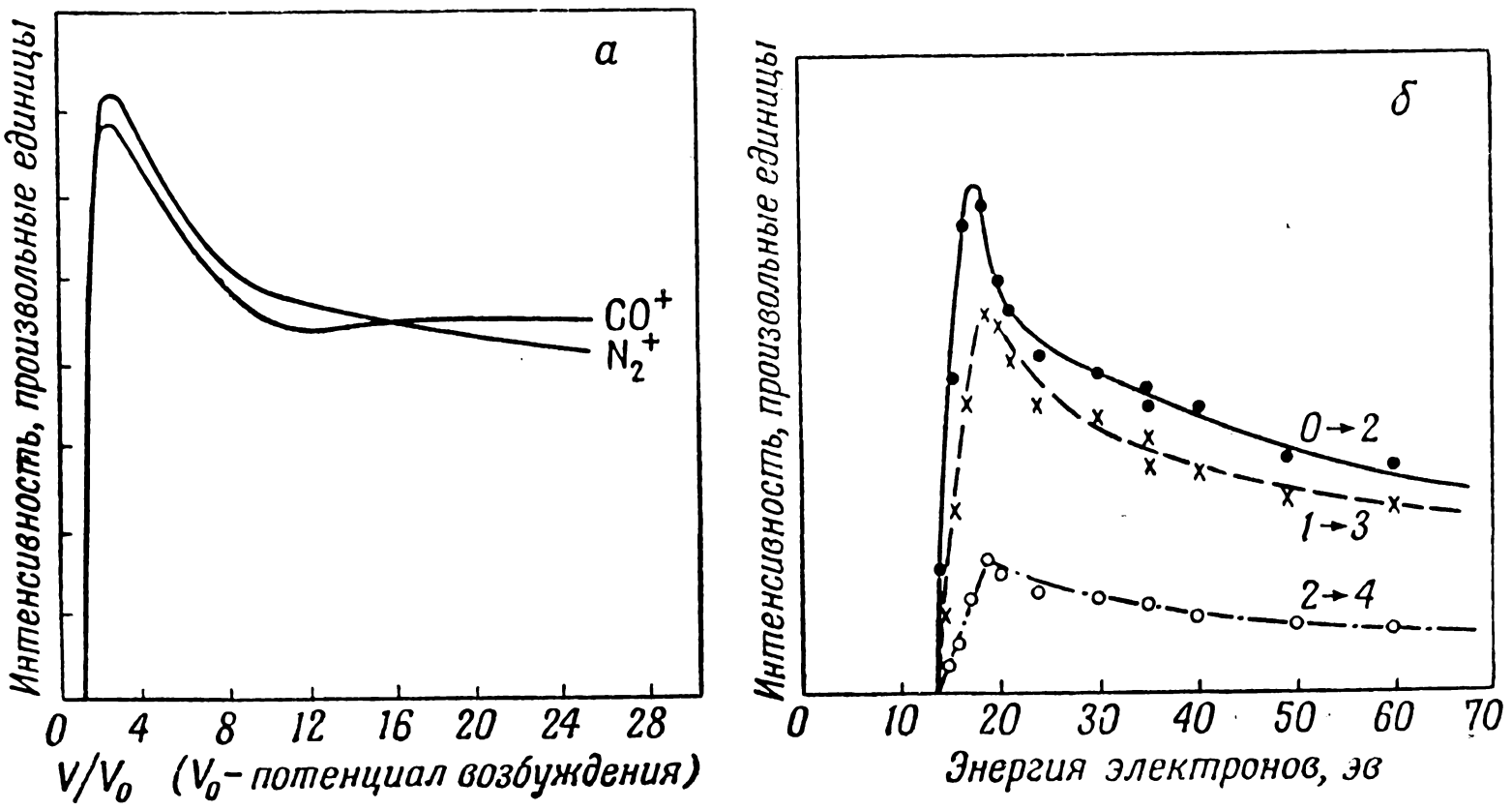
Исследование процессов столкновения электронов с молекулами азота имеет большое значение не только для электрохимии азота, но и потому, что молекулярный азот является основной компонентой верхних слоев земной атмосферы. Следовательно, для понимания эффектов, связанных с излучением неба в утренние часы, ночью и в сумерки, а также для понимания характера изменений различных ионизованных слоев необходимы детальные сведения относительно эффективных сечений различных процессов столкновений молекул азота с электронами. В настоящее время в нашем распоряжении имеются только разрозненные данные и еще невозможно установить природу активного азота.

Существенное различие между молекулами кислорода и азота заключается в том, что при столкновениях с электронами отсутствует возможность диссоциации молекул азота на нейтральные атомы. Эксперименты [115, 116], подобные тем, которые были проведены Юзом и Скеллетом и описаны в § 5, п. 2, показали, что уменьшения давления не наблюдается до тех пор, пока энергия электронов не превысит 17,8 *эв*. Так как потенциал ионизации молекулы N_2 составляет 15,7 *в*, а начальный потенциал реакции

$$N_2 \longrightarrow N + N^+ + e \qquad (4.41)$$

равен 22,9 *в* (см. табл. 22), то возможно, что наблюдаемые эффекты связаны также с химической активностью иона N_2^+. Чрезвычайно желательно было бы повторить эти эксперименты при более высокой чувствительности приборов,

так как для теории земной атмосферы очень важно установить, возможны ли процессы диссоциации молекул на нейтральные атомы, если эти процессы обладают крайне малой вероятностью. Точные сведения относительно эффективных сечений диссоциации в результате столкновений с электронами могли бы дать косвенные данные о возможности процесса поглощения, сопровождающегося диссоциацией. Количество атомарного азота, присутствующего на различных высотах земной атмосферы, может быть решающей характерной особенностью некоторых важных явлений [117].



Фиг. 131. Наблюдаемые функции возбуждения.

а — для первых отрицательных полос N_2^+ и полос кометных хвостов CO^+; *б* — для вторых положительных полос N_2. На кривых указаны изменения колебательных квантовых чисел.

Были измерены оптические функции возбуждения вторых положительных полос N_2 [118] и первых отрицательных полос N_2 [118—120]. Эти полосы (N_2^+) определяют особенности спектра излучения в часы рассвета [121] и встречаются также в спектре свечения в часы сумерек [122]. Они соответствуют переходу, относящемуся к иону N_2^+:

$$B^2\Sigma \longrightarrow X^2\Sigma.$$

Как это можно видеть из приведенных зависимостей функции возбуждения от энергии электронов (фиг. 131), для оптически разрешенных переходов характерным при столкновении является возбуждение высшего уровня

$$N_2(X'\Sigma) + e \longrightarrow N_2^{+\prime}(B^2\Sigma) + e - 18{,}7\ эв. \qquad (4.42)$$

Вторые положительные полосы встречаются также и в спектре излучения в часы рассвета. Эти полосы соответствуют переходу $C^3\Pi - B^3\Sigma$, а функции возбуждения являются характерными функциями интеркомбинационного типа.

Многочисленные исследования [123] были посвящены определению потерь энергии электронов при возбуждении молекул N_2.

Различные процессы ионизации, обусловленные столкновениями электронов с молекулами азота, исследовались как методом задерживающего потенциала Лоцира [124], так и масс-спектрографическим методом [125, 126, 93]. В табл. 20 приведены полные эффективные сечения ионизации, измеренные Тэйтом и Смитом [95], а в табл. 21 — начальные потенциалы для различных ионов, измеренные многочисленными исследователями.

Таблица 20

Кажущиеся эффективные сечения ионизации молекул различных газов электронным ударом

(Эффективные сечения в единицах 10^{-16} *см*^{2})

Газ	CO	NO	O_2	N_2	H_2	C_2H_2
Энергия электронов, *эв*	(E_i=14,1 *эв*)	(E_i=9,5 *эв*)	(E_i=12,5 *эв*)	(E_i=15,7 *эв*)	(E_i=15,6 *эв*)	(E_i=11,6 *эв*)
10	—	0,03	—	—	—	—
12	—	0,17	—	—	—	—
14	—	0,37	0,06	—	—	0,45
16	0,11	0,54	0,16	—	—	0,85
18	0,26	0,69	0,25	—	0,12	1,48
20	0,41	0,84	0,41	0,20	0,23	1,80
25	0,97	1,25	0,79	0,61	0,46	2,61
30	1,46	1,58	1,18	1,04	0,66	3,31
35	1,78	1,91	1,55	1,40	0,78	3.94
40	2.11	2,15	1,84	1,76	0,88	4,20
50	2,54	2,57	2,18	2,22	0,97	4,60
60	2,77	2,84	2,44	2,52	1,00	4,83
70	2,93	3,02	2,63	2,67	1,01	4,95
80	3,03	3,14	2,76	2,79	1,00	5,00
100	3,07	3,25	2,89	2,87	0,96	4.90
120	3,03	3,25	2,91	2,86	0,90	4,73
140	2,93	3,19	2,87	2,80	0,85	4,53
160	2,82	3,07	2,80	2,72	0,81	4,32
200	2,61	2,85	2,64	2,52	0,73	3,92
250	2,36	2,61	2,42	2,33	0,64	3,45
300	2,15	2,39	2,20	2,12	0,57	3,07
400	1,78	2,02	1,85	1,81	0,46	2,55
500	1,55	1,73	1,61	1,55	0,39	2,21
700	1,22	1,41	1,25	1,22	0,31	1,72

Хагструм и Тэйт обнаружили, что ионы N^+, возникающие при энергии электронов, равной 24,5 *эв*, обладают нулевой кинетической энергией. Эти ионы должны создаваться в результате реакции

$$N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e.$$

Так как энергия ионизации атома N составляет 14,54 *эв*, то, используя соотношение (4.17), получаем

$$D(N_2) + E(N) + E(N^+) = 9{,}76 \text{ эв},$$

где $E(N)$ и $E(N^+)$ — соответственно энергии возбуждения образовавшихся атомов N и N^+. Если $E(N)$ и $E(N^+)$ равны нулю, то величина $D(N_2)$ должна быть равна 9,76 *эв*. Это значение было подтверждено Гейдоном [127] на основании спектрографических и некоторых других данных. С другой стороны, если атом азота находится в наинизшем возбужденном состоянии ^2D, то $E(N) = 2{,}37$ *эв*, что приводит к значению $D(N_2)$, равному 7,38 *эв*, которое согласуется со значениями, полученными Герцбергом [128, 129] и Ван дер Цилем [130]. При проведении экспериментов с NO (см. п. 6) были получены некоторые данные, свидетельствующие о более низком значении этой величины.

Таблица 21

Начальные потенциалы различных ионов, образующихся при столкновениях электронов с молекулами N_2

Ион	Измеренные начальные потенциалы, *в*
N_2^+	15,8 ± 0,1 [124]; 15,7 [95]; 15,65 ± 1 [126]; 15,7 ± 0,1 [93]
N^+	24,5 ± 0,1 [124]; 24,27 ± 0,1 [124]; 24,3 ± 0,2 [93]
N_2^{++}	47 ± 1 [124]; 49,5 ± 0,5 [93]
N^{++}	64 ± 2 [93]

5. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Для детального исследования процессов столкновений электронов с молекулами CO использовался метод задерживающего потенциала [124] и масс-спектрографический метод [93]. Такие исследования представляют особый интерес по двум причинам: они позволяют получить определенные сведения, во-первых, относительно значения энергии диссоциации молекулы CO, которое все еще является предметом оживленной дискуссии, и, во-вторых, относительно стабильности возбужденного состояния иона O^-.

При этом изучены следующие типы реакций, что позволило выяснить эти вопросы.

Процесс А. $CO + e \rightarrow C + O^-$. Значение начального потенциала этого процесса, найденное Хагструмом и Тэйтом и также Лоциром, составляет 9,5 ± 0,1 *в*. При этом образуются ионы с нулевой начальной кинетической энергией, а зависимость вероятности реакции от энергии электронов является зависимостью ожидаемого типа (см. § 4, п. 3).

Процесс Б. $CO + e \rightarrow C^+ + O^- + e$. Найденное значение начального потенциала образования ионов C^+, равное 20,9 *в*, в пределах точности эксперимента совпадает со значением этого потенциала для ионов O^-. Кроме того, Лоцир в дальнейшем показал, что при энергиях электронов от 20,9 до 22,8 *эв* число образующихся положительных ионов равно числу отрицательных ионов. Зависимость вероятности этой реакции от энергии электронов также является зависимостью ожидаемого типа (см. § 4, п. 3). При этом, однако, остаются еще некоторые сомнения в правильности интерпретации такого процесса.

Процесс В. $CO + e \rightarrow C^+ + O + 2e$. Начальный потенциал этого процесса составляет 22,8 ± 0,2 *в*, а вероятность его значительно меньше, чем для процесса *Б*. При этом образуются ионы с нулевой начальной кинетической энергией.

Процесс Г. $CO + e \rightarrow C + O^+ + 2e$. На основании анализа формы пика ионов O^+, который является пиком третьего типа (фиг. 123), Хагструм и Тэйт обнаружили, что ионы O^+ обладают кинетической энергией, равной 1 *эв* или выше. При помощи экстраполяции значений начальных потенциалов, наблюденных для ионов с кинетическими энергиями, равными 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 *эв*, было обнаружено, что начальный потенциал, соответствующий нулевой кинетической энергии ионов, составляет 23,5 *в*. Это значение следует рассматривать как верхний предел и иметь в виду, что оно, вероятно, превосходит истинное значение начального потенциала на 0,4 *в* или больше.

В связи с рассмотрением этого процесса интересно отметить, что в работах [131, 125, 126, 95, 108], предшествовавших исследованиям

Хагструма и Тэйта, предполагалось, что вероятность процесса $Г$ значительно меньше вероятности процесса B. Это предположение основывалось на масс-спектрографических данных; при этом, однако, не учитывалось уменьшение эффективности регистрации в зависимости от начальной кинетической энергии ионов. Учитывая это, по-видимому, можно считать, что вероятности этих двух процессов сравнимы.

Пусть D — энергия диссоциации молекулы CO; $I(X)$ и $E(X)$ — соответственно потенциал ионизации и энергии возбуждения отдельно взятого атома X; A — сродство электрона к атому O. Тогда на основании известных значений начальных потенциалов для данных четырех процессов получим следующие соотношения:

$$(A)\quad 9{,}5 = D + E(\mathrm{C}) - A + E(\mathrm{O}^-),$$
$$(Б)\quad 20{,}9 = D + I\,(\mathrm{C}) + E(\mathrm{C}^+) - A + E(\mathrm{O}^-),$$
$$(B)\quad 22{,}8 = D + I\,(\mathrm{C}) + E(\mathrm{C}^+) + E(\mathrm{O}),$$
$$(Г)\quad 23{,}1 = D + I\,(\mathrm{O}) + E(\mathrm{C}) + E(\mathrm{O}^+)$$

(принимая минимально возможное значение начального потенциала).

Величины $I(\mathrm{C}) = 11{,}3$ *эв*, $I(\mathrm{O}) = 13{,}5$ *эв* и $A = 2{,}2$ *эв* известны, однако значения энергии возбуждения не могут быть приняты *a priori*. Тем не менее возможности подобного выбора ограничены. В каждом отдельном случае энергия возбуждения, конечно, может быть равна нулю. Однако наименьшие не равные нулю значения этой величины составляют

$$E(\mathrm{C}) = 1{,}25\ эв\ (^1D)\ \text{и}\ 2{,}67\ эв\ (^1S);\ E(\mathrm{C}^+) = 5{,}2\ эв;\ E(\mathrm{O}) = 2{,}0\ эв;$$
$$E(\mathrm{O}^+) = 3{,}3\ эв;\ E(\mathrm{O}^-) \approx 2{,}1\ эв.$$

Из процесса $Г$ следует, что величина D не может превышать 9,6 *эв*. Это значение совпадает с тем, которое было получено при рассмотрении процесса A, если принять $E(\mathrm{C}) = 0$ и $E(\mathrm{O}^-) = 2{,}1$ *эв*. Для процесса $Б$ подобное совпадение будет иметь место, если принять $E(\mathrm{C}^+) = 0$ и $E(\mathrm{O}^-) = 2{,}2$ *эв*, а для процесса B, когда $E(\mathrm{O}) = 1{,}9$ *эв*. Эти значения энергии возбуждения в пределах экспериментальных ошибок согласуются с истинными значениями. Поэтому, предполагая, что энергия диссоциации молекулы CO составляет 9,6 *эв* и возбужденное состояние иона стабильно, можно получить удовлетворительное объяснение этих экспериментальных результатов. Трудно найти какие-либо другие объяснения этих явлений, однако следует заметить, что если определение начального потенциала процесса $Г$ было ошибочным, то более высокое значение величины $D(\mathrm{CO})$, равное 11,6 *эв*, могло бы совпадать со значениями D, полученными из первых трех процессов, при условии, что энергии возбуждения принимаются равными нулю. Однако, по-видимому, нет оснований сомневаться в справедливости результатов измерений процесса $Г$. С другой стороны, полемика относительно величины энергии диссоциации CO все еще продолжается.

Гейдон и Пенни [132, 127] привели определенные доказательства в пользу значения 11,111 *эв*, основанные на спектрографических данных. Эта величина ближе к большему значению, равному 11,6 *эв*, которое могло бы иметь место, если бы мы не рассматривали процесса $Г$. Поскольку это большее значение могло бы означать, что в процессах A и $Б$ ионы O^- образуются в невозбужденных состояниях, это обстоятельство могло бы породить некоторые сомнения в результатах экспериментов, свидетельствующих о существовании возбужденного состояния иона O^-. Однако Хагструм [133] недавно провел детальное рассмотрение данных, относящихся к энергии диссоциации CO, и подтвердил, что низшее значение этой величины равно 9,6 *эв*; тем не менее этот вопрос все еще следует считать нерешенным.

6. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ОКИСИ АЗОТА

Полное эффективное сечение ионизации этой молекулы было измерено Тэйтом и Смитом [95]. Полученные результаты приведены в табл. 20.

При помощи метода задерживающего потенциала [134] и масс-спектрографического метода [126, 93] в этом газе исследовался целый ряд реакций, приведенных ниже. Эти исследования представляли интерес с точки зрения получения дальнейших сведений относительно энергии диссоциации молекулы N_2, сродства электрона к атому O и возможности существования возбужденного состояния иона O^-.

Процесс А. $NO + e \rightarrow N + O^-$. Зависимость вероятности этого процесса от энергии электронов такая, какую и следовало ожидать. При помощи экстраполяции Хансон [134] получил для начального потенциала, соответствующего ионам с нулевой кинетической энергией, значение, равное $3{,}2 \pm 0{,}5$ *в*.

Энергия диссоциации молекулы NO может быть связана с энергией диссоциации молекул N_2 и O_2 соотношением

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 + 1{,}87 \text{ эв},$$

полученным на основании анализа термохимических данных [135]. Принимая величину $D(O_2)$ равной 5,084 *эв*, было найдено, что значение $D(NO)$ составляет 5,29 или 6,49 *эв*; соответственно величина $D(N_2)$ принимается равной 7,38 или 9,56 *эв* (см. п. 4). Поэтому, используя известное значение начального потенциала процесса *A*, получаем, что сродство электрона к молекуле O_2 составляет $2{,}09 \pm 0{,}5$ *эв* или $3{,}29 \pm 0{,}5$ *эв*. Первая величина находится в согласии с принятым значением (см. п. 3). Отсюда вытекает, что либо значение $D(N_2)$ составляет 7,38 *эв*, либо процессом *A* следует пренебречь.

Процесс Б. $NO + e \rightarrow N^+ + O^- + e$. Зависимость вероятности этого процесса от энергии электронов такая, какую следовало ожидать. Хагструм и Тэйт обнаружили, что начальный потенциал составляет $20{,}0 \pm 0{,}3$ *в* для отрицательных ионов и $19{,}9 \pm 0{,}2$ *в* для положительных ионов, что подтверждает правильность интерпретации этой реакции. В этом случае имеем

$$20 = D(NO) + E(N^+) + E(O^-) - A(O) + I(N);$$

принимая $D(NO) = 5{,}29$ *эв*, $I(N) = 14{,}54$ *эв* и $A(O) = 2{,}2$ *эв*, получаем

$$E(N^+) + E(O^-) = 2{,}37 \pm 0{,}3,$$

что согласуется со значением $E(O^-) \approx 2{,}2$ *эв* или $E(N^+) = 1{,}9$ *эв*, соответствующим ^1D-состоянию. С другой стороны, если принять $D(NO) = 6{,}49$ *эв*, то

$$E(N^+) + E(O^-) = 1{,}2 \pm 0{,}3 \text{ эв},$$

что не согласуется с этими значениями.

Процесс В. $NO + e \rightarrow N^+ + O + 2e$. Было обнаружено, что начальный потенциал этого процесса составляет $21{,}8 \pm 0{,}2$ *в*, а форма пика соответствует типу I, показанному на фиг. 123, что указывает на то, что ионы образуются в основном с очень малыми кинетическими энергиями. В этом случае имеем

$$21{,}8 = D(NO) + E(N^+) + E(O) + I(N),$$

что дает

$$D(NO) = 7{,}26 - E(N^+) - E(O).$$

Этот результат согласуется со значением $D(NO) = 5{,}29$ *эв*, если принять, что значение $E(N^+)$, соответствующее ^1D-состоянию, составляет 1,9 *эв*, а $E(O) = 0$, или если $E(N^+) = 0$, то величина $I(O)$, соответствующая ^1D-состоянию, составляет 1,9 *эв*. Однако этот результат согласуется со значением $D(NO)$, равным 6,49 *эв*, если только предположить, что образующиеся ионы обладают кинетической энергией, равной 0,7—0,8 *эв*.

Процесс Г. $NO + e \rightarrow N + O^+ + 2e$. Начальный потенциал этого процесса составляет $20{,}5 \pm 0{,}2$ *в*, а форма пика соответствует типу II, показанному на фиг. 123, что указывает на то, что образующиеся ионы обладают заметной кинетической энергией. Эти результаты согласуются только со значением $D(NO) = 5{,}29$ *эв*, если кинетическая энергия ионов составляет величину около 1,6 *эв*, что несколько больше значения энергии, получающегося из анализа формы пика. Эти результаты в такой же степени согласуются и с более высоким значением $D(NO)$, которое получается, если предположить, что образующиеся ионы обладают кинетической энергией, равной 0,4 *эв*.

7. ВЫВОДЫ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ O_2, N_2, CO и NO

Можно считать твердо установленным, что сродство электрона к атому O близко к 2,2 *эв*. Хотя эта величина точно и не определена, тем не менее результаты экспериментов по изучению столкновений хорошо согласуются со следующими значениями: $D(N_2) = 7{,}38$ *эв*; $D(NO) = 5{,}29$ *эв* и $D(CO) = 9{,}76$ *эв*. Однако, принимая во внимание наличие многочисленных вариантов интерпретации других данных, относящихся к этим энергиям диссоциации, все еще нельзя быть уверенным в правильности этих значений. Данные, свидетельствующие о существовании стабильного возбужденного иона O^- с энергией связи, близкой к нулю, все же менее надежны, однако если принять вышеприведенные значения $D(NO)$ и $D(CO)$, то трудно правильно объяснить наблюденные процессы в NO и CO, а также в O_2, не предположив, что такое стабильное возбужденное состояние существует. С другой стороны, теоретическая проверка [109] этой возможности показывает, что, по-видимому, существование подобного возбужденного состояния иона O^- маловероятно.

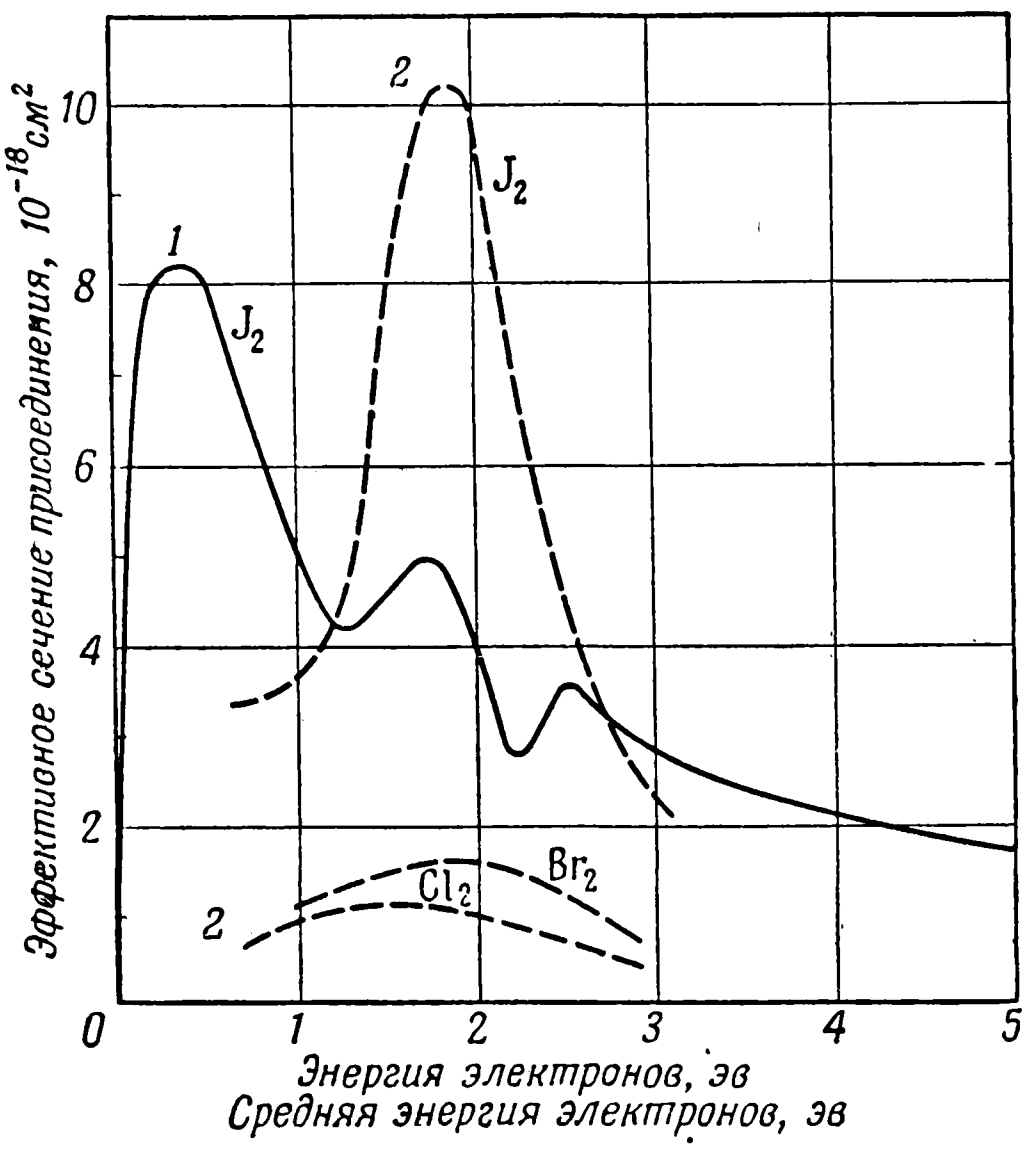
8. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ГАЛОИДОВ

Так как наиболее электроотрицательными являются атомы галоидов, то особый интерес представляет поведение электронов в парах хлора, брома и иода. Поэтому, несмотря на трудности выполнения экспериментов со столь химически активными парами для всех этих трех веществ, были проведены опыты с электронным облаком, а для брома и иода — с пучками электронов. При проведении этих экспериментов, которые будут детально описаны ниже, было показано, что здесь эффективные сечения присоединения электронов значительно больше, чем для других газов, и, кроме того, было обнаружено существование стабильных молекулярных отрицательных ионов J_2^- и Br_2^-. Хотя эффективные сечения присоединения относительно велики (максимальное значение этого сечения составляет для иода 10^{-17} *см*^{2}), все же они значительно меньше газокинетических.

Среднее значение эффективного сечения присоединения определяется обычным образом из результатов экспериментов с электронным облаком, т. е. путем умножения измеренной вероятности присоединения за одно столкновение h на среднее значение полного эффективного сечения столкновения, полученного из измерения значений средней длины свободного пробега. Для галоидов последняя величина ответственна за появление значительной ошибки, обусловленной быстрым падением длины свободного пробега при низких энергиях электронов, что характерно для всех галоидов. Не говоря уже об этом, трудности проведения измерений в парах галоидов уменьшают точность определения абсолютных значений.

Наиболее полные исследования были проведены с иодом. При этом Бухдал [136] и Хогнесс и Харкнесс [131] использовали моноэнергетические пучки электронов, а Хили [43] применял метод диффузии.

На фиг. 132 приведены результаты этих исследований. В экспериментах с электронным облаком за единицу энергии принята средняя энергия облака, а в измерениях Бухдала — истинная энергия моноэнергетического пучка электронов. При проведении экспериментов с электронным облаком наблюденный максимум при средней энергии, равной 2,0 *эв*, соответствует, вероятно, двум максимумам, обнаруженным Бухдалом при энергиях пучка, равных 1,75 и 2,5 *эв*, причем следует учесть, что абсолютные значения на этих кривых различаются примерно вдвое. Однако результаты измерений показывают, что при проведении экспериментов по методу диффузии существуют, по-видимому, слабые следы максимума, обнаруженного Бухдалом при низких энергиях.



Фиг. 132. Наблюдаемые кривые эффективных сечений для присоединения электронов к молекулам галогенов.

1 — кривая для J_2 получена Бухдалом, использовавшим моноэнергетические электроны; *2* — кривые получены Бэйли и его сотрудниками при помощи метода диффузии.

При проведении более ранних экспериментов с помощью масс-спектрографа Хогнесс и Харкнесс обнаружили ионы J_2^- и J_3^-, которые, несомненно, возникали в результате некоторых вторичных процессов.

Для изучения процесса присоединения электронов к молекулам брома Бэйли, Макинсон и Зомервиль [42] использовали метод диффузии, тогда как Блюэтт [137] при исследовании изотопического состава брома с помощью масс-спектрографа получил некоторые интересные результаты, сопутствующие этому исследованию. На фиг. 132 приведены средние эффективные сечения присоединения, полученные по методу электронного облака. Можно видеть, что максимальное значение этого сечения составляет $1{,}6 \cdot 10^{-18}$ *см*^{2}. Блюэтт обнаружил, что при энергии электронов, равной 2,8 *эв*, имеет место резкий максимум скорости образования ионов Br_2. Он сумел измерить кинетическую энергию ионов, создающихся в результате присоединения этих электронов, и таким образом определить сродство электрона. Найденное Блюэттом значение, равное $3{,}8 \pm 0{,}2$ *эв*, очень хорошо согласуется с теми значениями, которые были определены из известных величин энергии циклических процессов [104]. При этом, вне всякого сомнения, имела место реакция

$$Br_2 + e \longrightarrow Br + Br^-,$$

которая, вероятно, обусловливала также присоединение электронов при проведении экспериментов по методу диффузии.

Помимо этого процесса, Блюэтт обнаружил также ионы Br^-, которые, по-видимому, возникали в результате реакции

$$Br_2 + e \longrightarrow Br^+ + Br^- + e,$$

причем появление ионов Br_2^- кажется весьма странным. Эти ионы возникают, вероятно, в результате вторичных процессов, подобных реакции

$$Br^- + Br_2 \longrightarrow Br_2^- + Br,$$

которая по видимому, имеет место также и в парах иода.

Аналогичные процессы в парах хлора исследовались Бредбери [110] при помощи метода фильтров и Бэйли и Хили [41], использовавших метод диффузии. На фиг. 132 приведена наблюденная зависимость эффективного сечения присоединения электронов средней энергии. Хотя эти результаты весьма неопределенны, тем не менее есть основание полагать, что эффективное сечение присоединения достигает максимума при энергии электронов, равной приблизительно 1,5 *эв*. По-видимому, рассматриваемый процесс, как и в случае брома и иода, имеет вид

$$Cl_2 + e \longrightarrow Cl + Cl^-$$

и безусловно, принадлежит к энергетически возможным, так как сродство электрона к атому хлора (3,8 *эв*) выше, чем энергия диссоциации молекулы Cl_2 (1,8 *эв*).

9. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ДРУГИХ ГАЗОВ И ПАРОВ

Были проведены исследования процессов столкновений электронов с молекулами также для многих других газов и паров. При проведении большинства этих исследований использовался масс-спектрограф, и измерения сводились к определению начальных потенциалов и относительных распространенностей различных ионных осколков (измеряемых при энергии электронов порядка 100 *эв*). Подобные данные используются для быстрого анализа таких систем, как масла, так что значительное количество работ было посвящено исследованию процессов столкновений с молекулами углеводородов и других органических соединений. Исходя из рассуждений, приведенных в п. 2, не следует придавать большого значения измеренным величинам относительных распространенностей, так как на эти данные, несомненно, оказали влияние аппаратурные эффекты, которые особенно ярко выражены, если рассматриваемые ионы обладают начальной кинетической энергией. Имеются также основания полагать, что обычно эффективность регистрации масс-спектрографом отрицательных ионов крайне мала. Когда ионы обладают очень низким значением кинетической энергией, что соответствует острой форме пика, относительные распространенности, вероятно, являются по крайней мере качественно правильными.

В небольшом числе случаев было измерено полное эффективное сечение ионизации в широком диапазоне энергий. Эти результаты приведены в табл. 20.

По мере усложнения структуры молекул интерпретация подобных результатов становится все более и более затруднительной. Так как для таких ионов значение начальной кинетической энергии измеряется редко, то обычно возможно получить только довольно грубые сведения относительно таких величин, как потенциалы ионизации различных молекулярных осколков.

В общем случае наиболее вероятным процессом ионизации (учитывая аппаратурные эффекты) является такой процесс, когда молекула теряет один электрон, однако существует конечная вероятность и всех других процессов подобного рода, которые возможны энергетически. Так, в табл. 22

приведены относительные распространенности ионов, возникающих при столкновениях молекул C_6H_6 [138] с электронами с энергией, равной 72 *эв*. В этой таблице приведены только те ионы, которые, как это можно ожидать на основании анализа формы пика, возникают с малыми начальными кинетическими энергиями.

Таблица 22

Относительные распространенности ионов с малыми начальными кинетическими энергиями, возникающих в результате столкновений молекул C_6H_6 с электронами с энергией 72 *эв*

$C_6H_6^+$ — 100; $C_6H_5^+$ — 15,2; $C_6H_4^+$ — 4,6; $C_6H_3^+$ — 1,7; $C_6H_2^+$ — 4,0; C_6H^+ — 1,3; C_6^+ — 0,2; C_5H^+ — 2,6; $C_5H_2^+$ — 0,6; C_5H^+ — 0,5; C_5^+ — 0,2; $C_4H_4^+$ — 13,5; $C_4H_3^+$ — 15,7; $C_4H_2^+$ — 13,39; C_4H^+ — 2,1; C_4^+ — 0,3; $C_3H_3^+$ — 0,6; $C_3H_2^+$ — 3,6; C_3H^+ — 2,5; C_3^+ — 0,3; $C_2H_4^+$ — 0,2; $C_2H_3^+$ — 1,3; $C_2H_2^+$ — 1,1; C_2H^+ — 0,14; C_2^+ — 0,03; CH_3^+ — 0,01; CH_2^+ — 0,02; CH^+ — 0,03; C^+ — 0,05; H_2^+ — 0,15; H^+ — 0,2; $C_6H_6^{++}$ — 1,8; $C_6H_5^{++}$ — 0,18; $C_6H_3^{++}$ — 0,42; C_6H^{++} — 0,015

Для некоторых молекул, содержащих атомы хлора, имеются исключения из этого правила, относящегося к наиболее вероятным процессам. Так, Беккер и Тэйт [139] обнаружили, что при ионизации молекул CCl_4 относительная распространенность ионов CCl_3^+ оказалась значительно больше ожидаемой, в то время как для ионов CCl_4^+ она составляла только $2 \cdot 10^{-4}$ от этой величины. При изучении распространенности ионов Cl^- эти исследователи получили доказательство того, что в этом случае наиболее вероятным первичным процессом является реакция

$$CCl_4 + e \longrightarrow CCl_3^+ + Cl^- + e. \qquad (4.43)$$

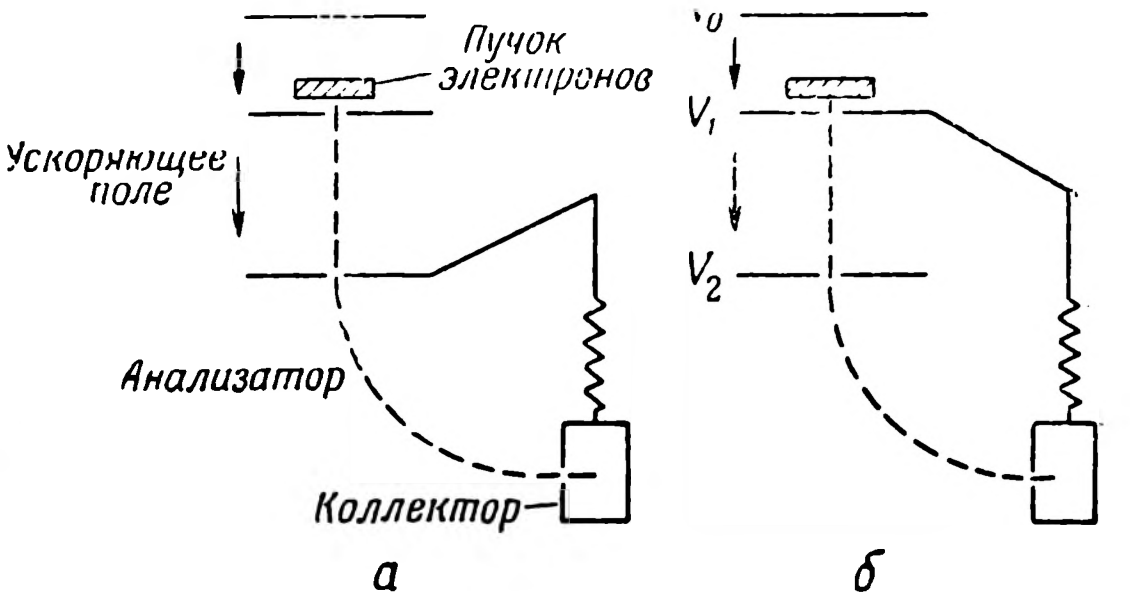
Фоугт [140] обнаружил аналогичный эффект для $SiCl_4$, однако не столь явно выраженный. В своих измерениях с помощью спектрографа он нашел, что распространенности ионов $SiCl_4^+$ и $SiCl_3^+$ примерно относятся как 56:100. Однако вследствие низкой эффективности регистрации отрицательных ионов этим прибором Фоугт не смог с достаточной определенностью установить, что рассматриваемый процесс аналогичен реакции (4.43). Кущ, Хаструлид и Тэйт [141] обнаружили также, что для трех хлоридов PCl_3, $AsCl_3$ и $SbCl_3$ ионы XCl_2^+ более распространены, чем ионы XCl_3^+. Для трех рассматриваемых случаев эти распространенности относятся соответственно как 1,82, 1,66 и 1,71. Хотя никаких измерений, касающихся отрицательных ионов, проведено не было, тем не менее снова оставался открытым вопрос, действительно ли в этих случаях наиболее вероятной первичной реакцией является процесс типа (4.43).

В Приложении II, которое содержит также ссылки на оригинальные работы, приведена сводка исследованных типов молекул.

Метастабильные ионы. До некоторой степени неожиданным и с трудом поддающимся объяснению является то обстоятельство, что при столкновениях электронов с молекулами бензола обнаружено большое количество типов стабильных ионов. При этом можно ожидать, что некоторые первичные продукты, возникающие в результате столкновений с электронами, могут находиться в нестабильном состоянии и через небольшой промежуток времени после столкновения спонтанно диссоциировать. Хиппл и Кондон [142, 143] получили доказательства, подтверждающие возникновение подобных метастабильных ионов. Это было обнаружено следующим образом.

В процессе исследования ионов, образующихся из молекул естественного бутана (C_4H_{10}) с помощью масс-спектрографа секторного типа, в ко-

тором используется отклонение пучка на 90°, было обнаружено три диффузных пика, соответствующих массам, близким к 30, 32 и 39. Последний пик появляется в виде „горба", расположенного на боковом крыле основного пика, и можно полагать, что он соответствует ионам $C_3H_3^+$, образующимся с некоторой начальной кинетической энергией. При проведении этих измерений потенциалы подавались по обычной схеме (фиг. 133, *а*), так что ионы достигали коллектора с полной энергией, которую они приобретали в процессе ускорения перед прохождением через камеру для анализа. С другой стороны, если коллектор поддерживался под тем же потенциалом, что и первая щель спектрографа (фиг. 133, *б*), то ионы достигали коллектора с энергией, равной лишь нескольким *эв*. При такой схеме диффузные пики не наблюдались, что указывало на то, что ионы, ответственные за возникновение этих пиков, выходя из источника, теряют свою энергию. Это может иметь место, если считать, что рассматриваемые ионы образуются при развале на легкие осколки более тяжелых ионов после ускорения их в источнике.



Фиг. 133. Схема, показывающая электрические связи в масс-спектрографе, с помощью которого можно обнаружить наличие метастабильных ионов.

а — ионы достигают коллектора с полной энергией, которую они набирают в ускоряющем поле; *б* — ионы достигают коллектора с энергией только в несколько *эв*.

Пусть m_0 — масса метастабильного иона, а m_1 — масса более легкого ионного осколка, образовавшегося при развале такого метастабильного иона. Если в процессе развала внутренняя кинетическая энергия не меняется и развал происходит до попадания ионов в область магнитного поля, то ионные осколки будут фиксироваться так же, как если бы они обладали массой m^*, где

$$m^* = \frac{m_1^2}{m_0}. \qquad (4.44)$$

Диффузные пики, полученные в экспериментах с бутаном, можно объяснить, предположив, что они возникают в результате реакций

$$\left.\begin{aligned} C_4H_{10}^+ &\rightarrow C_3H_6^+ + CH_4, \quad m^* = 30{,}4, \\ C_4H_{10}^+ &\rightarrow C_3H_7^+ + CH_3, \quad m^* = 31{,}9, \\ C_3H_5^+ &\rightarrow C_3H_4^+ + H \\ C_3H_7^+ &\rightarrow C_3H_5^+ + H_2 \end{aligned}\right\} \quad m^* = 39 \text{ или } 39{,}2.$$

При исследовании зависимости амплитуды пика от разности потенциалов $V_1 - V_0$ (см. фиг. 133, *б*), под действием которой ионы вытягиваются из области пучка электронов в направлении первой щели источника, были получены данные, свидетельствующие в пользу такого объяснения [144]. Чем большей скоростью обладают метастабильные ионы, выходящие из источника, тем меньше вероятность того, что они испытают диссоциацию до поступления в камеру для анализа, так что относительная интенсивность диффузных пиков должна увеличиваться с возрастанием разности потенциалов $V_1 - V_0$. Это с достаточной определенностью наблюдалось для всех трех пиков. По величине этого эффекта Хиппл [143] сумел оценить величину периода полураспада метастабильных ионов, который оказался порядка 10^{-6} *сек*.

Аналогичные эффекты были обнаружены и для ряда других углеводородов. Некоторые особенности спектров масс углеводородов, такие, как

изменение относительных распространенностей при переходе от одного прибора к другому и зависимость этих распространенностей от начальной температуры рассматриваемого пара, можно, по-видимому, объяснить, исходя из самого процесса образования метастабильных ионов.

Условия, при которых были обнаружены эти эффекты, оказались особенно благоприятными вследствие того, что ионы, выходящие из источника, прежде чем попасть в область магнитного поля, проходили значительное расстояние. То обстоятельство, что аналогичные пики наблюдались и при проведении экспериментов с прибором, в котором фокусировка осуществлялась поворотом ионов на 180° и в котором путь их был гораздо меньшим, рассматривалось как возражение против предположения Хиппла и Кондона. Однако Хиппл [143] показал, что даже тогда, когда диссоциация происходит после того, как ионы пройдут заметное расстояние в анализаторе, положение пика, обусловленного осколками, создающимися в результате диссоциации, все еще приблизительно определяется соотношением (4.44). Проведя оценку значения периода полураспада, он сумел показать, что даже в приборе стандартного типа с поворотом ионов на 180° ожидаемые пики могли быть такими, как и наблюденные.

Исходя из приведенных здесь результатов, ясно, что при рассмотрении сложных молекул необходимо принимать специальные меры для того, чтобы оказалось возможным различить диффузные пики, обусловленные ионами с начальной кинетической энергией, от пиков, обусловленных метастабильными ионами.

§ 7. ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Исходя из того, что отношение массы ядра к массе электрона велико, следует ожидать, что при столкновении электрона с молекулой вероятность возбуждения колебательных и вращательных уровней молекул за счет кинетической энергии электрона будет очень малой. Это положение подтверждается тем фактом, что принцип Франка — Кондона дает для молекул правильное описание электронных переходов, обусловленных электронным ударом. С другой стороны, существует большое количество данных, указывающих на то, что медленные электроны, которые не могут возбудить электронные переходы, тем не менее теряют энергию при прохождении через молекулярный газ. Интенсивность этого процесса больше, чем это имело бы место, если бы столкновения были только упругими, т. е. если бы относительная потеря энергии на столкновение составляла в среднем $2m/M$, где m — масса электрона, а M — масса молекулы. Это обстоятельство недавно приобрело особенно большое значение для объяснения некоторых явлений, относящихся к таким процессам, как взаимодействие радиоволн.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОВОЛН [1])

В 1933 г. в Голландии [145] и Англии были проведены первые наблюдения взаимодействия между радиоволнами, излучаемыми двумя различными станциями. При этом было обнаружено, что при приеме различных средневолновых передатчиков, расположенных в Западной Европе, можно было также зарегистрировать модуляцию длинноволнового передатчика, находящегося в Люксембурге (252 *кгц*). Такие явления интерференции были особенно заметны ночью, что указывало на то, что взаимодействие имело

[1]) Из обширной литературы, посвященной этому вопросу, ограничимся ссылкой на обзорные статьи [169 — 171]. — *Прим. ред.*

место в ионосфере — обстоятельство, которое было подтверждено дальнейшими работами. Со времени этих первых наблюдений проводились многочисленные исследования, посвященные этому эффекту.

Теоретическое объяснение его впервые дали Бэйли и Мартин [146 — 150] в 1934 г., и в настоящее время оно считается твердо установленным. Согласно этому объяснению, при поглощении интерферирующих радиоволн увеличивается средняя энергия электронов в ионосфере. Это в свою очередь приводит к увеличению частоты столкновений электронов. Так как поглощение радиоволн в области ионосферы определяется частотой столкновений электронов в этой области, то поглощение этой „полезной" волны изменяется в результате наличия интерферирующей с ней волны. Эти изменения выражаются в виде вынужденной модуляции „полезной" волны, обусловленной действием волны, интерферирующей с ней.

Детальная теория усложняется вследствие влияния магнитного поля Земли. Здесь мы ограничимся только тем, что опишем в общих чертах связь перекрестной модуляции с частотой электронных столкновений и средним значением энергии, теряемой электроном при одном столкновении с молекулой, содержащейся в атмосфере. При этом влиянием магнитного поля Земли пренебрегаем.

Пусть W — энергия, которую получает электрон в единицу времени за счет энергии интерферирующей волны. Некоторая доля этой энергии теряется при столкновениях электронов с молекулами газа, и только остаток ее приводит к увеличению энергии электронов. Если $\Delta\varepsilon$ — средняя избыточная энергия электронов в момент t, обусловленная интерферирующей волной, то средняя потеря энергии электрона на одно столкновение может быть записана в виде $G\Delta\varepsilon$ (см. гл. 1, § 5, п. 3)[1]); тогда имеем

$$W = \frac{d(\Delta\varepsilon)}{dt} + \nu G\Delta\varepsilon. \tag{4.45}$$

Так как средняя скорость v электрона связана с частотой столкновений соотношением $v = \nu l$, где l — средняя длина свободного пробега, то

$$\Delta\varepsilon = ml^2\nu\Delta\nu,$$

где $\Delta\nu$ — увеличение ν, обусловленное интерферирующей волной. Следовательно,

$$\frac{d}{dt}(\Delta\nu) + \nu G\Delta\nu = \frac{W}{ml^2\nu}. \tag{4.46}$$

Рассмотрим теперь метод вычисления величины W. Если $\varkappa_i$ — коэффициент поглощения интерферирующей волны, измеренный в направлении распространения x, то величина электрического вектора определяется выражением

$$E = E_0 e^{-\varkappa_i x}. \tag{4.47}$$

Поэтому энергия, поглощаемая в единицу времени тонким слоем ионосферы толщиной δx и поперечным сечением, равным единице, определяется следующим образом:

$$-\frac{d}{dx}\left(\frac{KE^2}{4\pi}\right)\delta x,$$

где K — диэлектрическая постоянная в пределах этого слоя. Принимая во внимание соотношение (4.47), это выражение можно написать в виде

$$\frac{K\varkappa_i E^2\delta x}{2\pi}. \tag{4.48}$$

---

[1]) Соотношение между величинами G и λ рассматривается в п. 3.

Так как слой содержит $n_e \delta x$ электронов, где n_e — концентрация электронов, то

$$W = \frac{K\varkappa_i}{2\pi n_e} E^2.$$

Поскольку коэффициент поглощения $\varkappa_i$ определяется выражением [151]

$$K\varkappa_i = \frac{2\pi n_e \varepsilon^2}{mc} \frac{\nu}{p^2 + \nu^2}, \tag{4.49}$$

где p — частота интерферирующей волны, то

$$W = \frac{\varepsilon^2}{mc} E^2 \frac{\nu}{p^2 + \nu^2}.$$

Если модуляция интерферирующей волны осуществляется по синусоидальному закону с частотой $n/2\pi$,

$$E = E_1 (1 + M \sin nt).$$

Таким образом,

$$W = \frac{\varepsilon^2}{mc} E_1^2 \frac{\nu}{p^2 + \nu^2} \left[1 + 2M \sin nt + \frac{1}{2} M^2 (1 - \cos 2nt)\right]. \tag{4.50}$$

Следовательно, пренебрегая членом, содержащим M^2, вклад, обусловленный модуляцией, составляет

$$Wn = ME_1^2 \nu f(p,\nu) \sin nt, \tag{4.51}$$

что при подстановке в уравнение (4.46) приводит к

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \sin (nt - \varphi), \tag{4.52}$$

где

$$\Delta\nu_0 = \frac{ME_1^2 f(p, \nu)}{ml^2 \nu G [1 + (n/G\nu)^2]^{1/2}} \tag{4.53}$$

и

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{n}{G\nu}. \tag{4.54}$$

Остается определить влияние колебаний величины $\Delta\nu$ на полезную волну. Согласно уравнению (4.49), при условии $p \gg \nu$ (что только и представляет интерес) коэффициент поглощения полезной волны пропорционален частоте столкновений ν. Поэтому амплитуда электрического вектора „полезной" волны после прохождения через область взаимодействия с интерферирующей волной будет определяться выражением

$$E_w = E_w^0 e^{-\alpha\nu}, \tag{4.55}$$

где α — постоянная, не зависящая от ν. Так как при наличии интерферирующей волны

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu_0 \sin (nt - \varphi),$$

то

$$E_w = E_w^0 e^{-\alpha\nu_0} [1 - M_i \sin (nt - \varphi)], \tag{4.56}$$

где

$$M_i = \alpha\Delta\nu_0 = \frac{\alpha M (E_w^0)^2 f(p, \nu)}{ml^2 \nu G [1 + (n/G\nu)^2]^{1/2}}. \tag{4.57}$$

Таким образом, полезная волна модулируется частотой модуляции интерферирующей волны, причем коэффициент модуляции M_i дается выражением (4.56). Зависимость этого коэффициента от частоты модуляции n интерферирующей волны определяется множителем

$$\left[1+\left(\frac{n}{G\nu}\right)^2\right]^{1/2}.$$

Измерения коэффициента M_i при различных значениях n позволяют определить величину $G\nu$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПОТЕРЯМ ЭНЕРГИИ ОЧЕНЬ МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Прямые измерения были выполнены только в опытах Харриса [152, 153] для азота и в опытах Рамьена [75], использовавшего метод Герца для водорода (см. гл. 2, § 5, п. 2 и настоящую главу, § 5, п. 2). Потери энергии, найденные в этих опытах, можно интерпретировать как возбуждение одного только колебательного уровня (0,54 *эв*), причем вероятность на одно столкновение при этом уменьшается от 0,03 при энергии электронов, равной 3,5 *эв*, до 0,02 при энергии электронов, равной 7 *эв*. Харрис обнаружил, что подобный же эффект, но с меньшей вероятностью, имеет место и в азоте. При этом вероятность на одно столкновение для электронов с энергией, равной 5,2 *эв*, составляет 1/79.

Менее определенные сведения могут быть также получены из опытов с электронным облаком. В гл. 1, § 5, п. 2 было показано, что если считать, что электроны диффундируют через газ с давлением p под действием однородного электрического поля F, и измерить как скорость дрейфа u, так и скорость беспорядочного движения c, то для электронов со средней энергией, задаваемой величиной F/p, можно определить среднюю длину свободного пробега l для передачи импульса и среднюю относительную потерю энергии λ на одно столкновение. Используя для настоящих целей формулы (1.29) и (1.30), можно получить приближенное выражение

$$\lambda = \frac{2u^2}{c^2}.$$

Чтобы произвести более точное вычисление, необходимо знать точно характер столкновений, вызывающих потери энергии. Однако это приведет, вероятно, только к введению в это выражение коэффициента порядка единицы [1]).

Чтобы определить λ при очень малой средней энергии электронов для многих молекулярных газов, можно использовать те методы измерения скорости беспорядочного движения и скорости дрейфа диффундирующего облака, которые уже были описаны в гл. 1, § 6 и 7.

Определенные таким образом результаты приведены в табл. 23 [2]). Они были получены из измерений скорости беспорядочного движения методом Таунсенда (см. гл. 1, § 6) и скорости дрейфа методом Таунсенда и Бэйли (см. гл. 1, § 7, п. 1). Для других исследовавшихся газов скорости дрейфа измерялись также методом Брэдбери и Нилсона (см. гл. 1, § 7, п. 2). Значения, полученные при помощи обоих методов, хорошо согласуются между собой и поэтому в таблице отдельно не приводятся.

---

[1]) Когда спектр скоростей имеет форму (1.12), этот множитель равен 1,27, а при максвелловском распределении — 1,178.

[2]) Согласно Таунсенду [154], при составлении этой таблицы использовалось соотношение $\lambda = 2{,}46\ u^2/c^2$.

Таблица 23

Средняя относительная потеря энергии λ, обусловленная столкновением электронов, обладающих различной средней энергией $\bar{\varepsilon}$ с молекулами газа

Газ	Воздух		H_2	N_2	O_2	CO	NO	HCl	N_2O	CO_2	NH_3
$\frac{2m}{M}\cdot 10^4$	0,372		5,45	0,387	0,341	0,387	0,363	0,298	0,247	0,247	0,641
ε (эв)	(1)	(2)	$\lambda\cdot 10^4$								
0,1	—	—	25	—	—	45	—	250	600	360	285
0,2	13	26	29	7	65	70	110	600	1500	580	420
0,4	13	26	31	6	55	89	390	450	1300	650	370
0,6	13	26	36	6	33	70	450	350	1100	630	330
0,8	13	26	42	6,5	24	54	380	290	1000	600	305
1,0	14	28	47	8,8	20	62	320	—	900	575	280
1,2	15	30	51	12,8	15	75	275	—	880	560	255
1,4	16	43	56	22,5	24	110	275	—	860	550	240
1,6	17	83	62	48	32	150	280	—	800	540	220
1,8	19	150	71	90	70	195	320	—	740	535	215
2,0	20	220	80	162	105	250	—	—	690	535	230
2,5	28	335	100	294	240	360	—	—	600	515	—
3,0	40	415	130	389	355	470	—	—	540	—	—
4,0	62	580	255	500	—	—	—	—	—	—	—
5,0	86	725	440	580	—	—	—	—	—	—	—
6,0	—	870	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Значения, приведенные в таблице, за исключением данных для воздуха, взяты из работы Хили и Рида [111]. Данные, приведенные в колонке (1), получены Хаксли и Заазоу [160]. Они заметно отличаются от значений Таунсенда и Бэйли, приведенных в колонке (2). Расхождение в значениях λ объясняется очень существенным различием в измерении соотношения между $\bar{\varepsilon}$ и Fp.

Можно видеть, что во всех молекулярных газах λ значительно превышает значение $2m/M$, которого следовало ожидать, если имеют место исключительно упругие столкновения. Для дальнейшего анализа этих данных было сделано очень немного, так как имеющихся в нашем распоряжении исходных теоретических соображений еще недостаточно. Используя обычную теорию столкновений, Месси [155][1]) вычислил вероятность возбуждения колебательного квантового состояния молекулы H_2. Он установил, что для получения согласования вычисленных значений с экспериментальными данными Рамьена необходимо учитывать в зависимости от ядерного расстояния экранирующее действие атома, находящегося в поле другого атома. Это эквивалентно тому предположению, что взаимодействие электрона не является чисто динамическим, а происходит путем изменения относительной энергии атомов, обусловленного кулоновым полем. Такая возможность была впервые указана Франком [157]. Месси [158] указал также, что, по-видимому, очень эффективным является процесс возбуждения вращательного уровня молекул, обладающих дипольным моментом. Малая масса электрона частично компенсируется широкой областью, в которой он может взаимодействовать, так что эффективное взаимодействие, которое может испытывать электрон, не обязательно мало. Беннетт и Томас [159] провели грубый анализ измеренных

[1]) См. также [156].

значений λ для водорода и показали, что эффективность возбуждения вращательных уровней должна быть очень высокой даже для таких молекул, которые не обладают дипольным моментом. При интерпретации этих результатов следует учитывать то обстоятельство, что эти эффекты не обусловлены процессом возбуждения электронных состояний, который сопровождается сравнительно малыми потерями энергии. Так, для молекулы O_2 первый возбужденный электронный уровень расположен примерно только на 1 *эв* выше основного уровня. Потеря энергии, обусловленная возбуждением этого уровня более быстрыми электронами облака, приводит, очевидно, для средних энергий, много меньших 1,62 *эв* к значительному увеличению величины λ по сравнению со значением, равным $2m/M$. Мы не обладаем достаточными сведениями относительно эффективных сечений возбуждения этих низколежащих электронных уровней и не можем определить, какой вклад вносят подобные процессы в измеренные значения λ. Чтобы найти удовлетворительные основания такой интерпретации, остается еще очень много сделать. Однако кажется весьма неправдоподобным, чтобы все результаты измерений можно было объяснить, вводя только потери энергии, связанные с возбуждением электронных уровней быстрыми электронами. В частности, это справедливо для водорода, так как в этом случае нет низколежащих возбужденных электронных уровней.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ РАДИОВОЛН

Эти результаты представляют особый интерес для воздуха, так как они могут быть использованы для объяснения эффектов взаимодействия радиоволн. Приведенные для этого случая данные получили Хаксли и Заазоу [160] при помощи прибора, описанного в гл. 1, § 6 и 7, п. 1. При экстраполяции их результатов к нулевому значению средней энергии была определена величина λ, которая использовалась при интерпретации результатов, относящихся к явлениям, связанным с радиоволнами (см. п. 1).

Следует заметить, что $G = \lambda$ только тогда, когда энергия электронов значительно выше энергии молекул газа. Если энергия электронов только немного больше энергии газовых молекул, то

$$\lambda = G\left(1 - \frac{4\varepsilon_0}{3\varepsilon}\right),$$

где ε_0 — средняя энергия молекул. Обнаружено, что эта величина составляет $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ [160][1]) (по сравнению со значением, равным $3{,}4 \cdot 10^{-5}$, полученным в предположении, что средняя относительная потеря энергии составляет $2m/M$). Так как диффузионное эффективное сечение может быть также получено на основании результатов измерений, описанных в гл. 1, § 5, то частота столкновений и, следовательно, величина $G\nu$ могут быть определены в зависимости от давления воздуха. Оказывается, что если давление в области взаимодействия радиоволн находится в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* [161], то определенные таким образом значения $G\nu$ согласуются с полученными из измерений этого взаимодействия. На основании данных, полученных с помощью ракет [162], установлено, что этот диапазон давлений соответствует области высот, расположенной между 82 и 85 *км*, которая находится значительно ниже области E ионосферы.

---

[1]) См., однако, примечание к табл. 23.

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye, Ann. d. Phys., **46,** 809 (1915).
2. Debye, Phys. Zs., **28,** 135 (1927).
3. Debye, Phys. Zs., 31, 142, 419 (1930).
4. Debye, Bewilogua, Ehrhardt, Phys. Zs., **30,** 84 (1929).
5. Wierl, Ann. d. Phys., **8,** 521 (1931).
6. Brockway, Rev. Mod. Phys., **8,** 231 (1936).
7. Laszlo, Proc. Roy. Soc., **146A,** 672 (1934).
8. Cosslett, Trans. Farad. Soc., **30,** 981 (1934).
9. Maxwell, Hendricks, Mosley, Journ. Chem. Phys., **3,** 699 (1935).
10. Debye, Journ. Chem. Phys., **9,** 55 (1941).
11. Allen, Sutton, Acta Crystallographica, **3,** 46 (1950).
12. Bullard, Massey, Proc. Cambr. Phil. Soc., **29,** 511 (1933).
13. Arnot, Proc. Roy. Soc., **133A,** 615 (1931).
14. Bullard, Massey, Proc. Roy. Soc., **133A,** 637 (1931).
15. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **138A,** 469 (1932).
16. Hill, Woodcock, Proc. Roy. Soc., **155,** 331 (1936).
17. Hughes, McMillen, Phys. Rev., **44,** 876 (1933).
18. Arnot, Proc. Roy. Soc., **144A,** 360 (1934).
19. Frye, Phys. Rev., **60,** 586 (1941).
20. Shaw, Snyder, Phys. Rev., **57,** 881 (1940).
21. Hanawalt, Phys. Rev., **37,** 715 (1931).
22. Coster, Klamer, Physica, **1,** 889 (1934).
23. Kronig, Zs. f. Phys., **75,** 468 (1932).
24. Petersen, Zs. f. Phys., **80,** 258 (1933).
25. Groningen, Diss. Arch. Néerland, **14,** 165 (1933).
26. Hartree, Kronig, Petersen, Physica, **1,** 895 (1934).
27. Shaw, Snyder, Phys. Rev., **57,** 881 (1940).
28. Shaw, Phys. Rev., **57,** 877 (1940).
29. Ramsauer, Ann. d. Phys., **64,** 513 (1921).
30. Townsend, Bailey, Phil. Mag., **44,** 1033 (1923).
31. Rusch, Phys. Zs., **26,** 748 (1925).
32. Brode, Phys. Rev., **25,** 636 (1925).
33. Brüche, Ann. d. Phys., **81,** 537 (1926).
34. Brüche, Ann. d. Phys., **82,** 912 (1927).
35. Normand, Phys. Rev., **35,** 1217 (1930).
36. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **4,** 91 (1930).
37. Brose, Phil. Mag., **50,** 536 (1925).
38. Brüche, Ann. d. Phys., **83,** 1065 (1927).
39. Townsend, Bailey, Phil. Mag., **42,** 873 (1921).
40. Fisk, Phys. Rev., **51,** 25 (1937).
41. Bailey, Healey, Phil. Mag., **19,** 725 (1935).
42. Bailey, Makinson, Somerville, Phil. Mag., **24,** 177 (1937).
43. Healey, Phil. Mag., **26,** 940 (1938).
44. Skinker, White, Phil. Mag., **46,** 630 (1923).
45. Brüche, Ann. d. Phys., **82,** 25 (1927).
46. Bailey, Duncanson, Phil. Mag., **10,** 145 (1930).
47. Bannon, Bröse, Phil. Mag., **6,** 817 (1928).
48. Brüche, Ann. d. Phys., **2,** 909 (1929).
49. Brüche, Ann. d. Phys., **4,** 387 (1930).
50. Brüche, Ann. d. Phys., **5,** 281 (1930).
51. Schmieder, Zs. f. Elektrochem. **36,** 700 (1930).
52. Holst, Holtsmark, Kong. Norsk. Vid. Selskab., **4,** 89 (1931).
53. Brüche, Ann. d. Phys., **1,** 93 (1929).

54. Skinker, Phil. Mag., **44,** 994 (1922).
55. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **7,** 176 (1930).
56. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **12,** 837 (1932).
57. Hughes, McMillen, Phys. Rev., **41,** 39 (1932).
58. Webb, Phys. Rev., **47,** 384 (1935).
59. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **12,** 529 (1932).
60. Ramsauer, Kollath, Phys. Zs., **32,** 867 (1931).
61. Childs, Woodcock, Proc. Roy. Soc., **146A,** 199 (1934).
62. Stier, Zs. f. Phys., **76,** 439 (1932).
63. Fisk, Phys. Rev., **49,** 167 (1936).
64. Hund, Zs. f. Phys., **77,** 12 (1932).
65. Buckingham, Massey, Tibbs, Proc. Roy. Soc., **178A,** 119 (1941).
66. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge, 1930.
67. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, New York, 1939 (см. перевод: Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, 1949).
68. Heitler, London, Zs. f. Phys., **44,** 455 (1927).
69. Blackett, Franck, Zs. f. Phys., **34,** 389 (1925).
70. Glockler, Baxter, Dalton, Journ. Am. Chem. Soc., **49,** 58 (1927).
71. Hughes, Skellet, Phys. Rev., **30,** 11 (1927).
72. Dorsch, Kallmann, Zs. f. Phys., **53,** 80 (1929).
73. Poole, Proc. Roy. Soc., **163A,** 404, 415, 424 (1937).
74. Janes, Whiddington, Phil. Mag., **6,** 889 (1928).
75. Ramien, Zs. f. Phys., **70,** 353 (1931).
76. Kruithof, Ornstein, Physica, **2,** 611 (1935).
77. Winans, Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Sci., **14,** 867 (1928).
78. Finkelnburg, Zs. f. Phys., **62,** 624 (1930).
79. Vencov, Ann. de Phys., **15,** 131 (1931).
80. Hukumoto, Tohoku Univ. Sci. Rep., **19,** 773 (1930).
81. Chalonge, Compt. Rend., **192,** 1551 (1931).
82. Chalonge, Ann. de Phys., **1,** 123 (1934).
83. Finkelnburg, Phys. Zs., **34,** 529 (1933).
84. Finkelnburg, Weizel, Zs. f. Phys., **68,** 577 (1931).
85. James, Coolidge, Present, Journ. Chem. Phys., **4,** 187 (1936).
86. Coolidge, Phys. Rev., **65,** 236 (1944).
87. Lunt, Meek, Smith, Proc. Roy. Soc., **158A,** 729 (1937).
88. Roscoe, Phil. Mag., **31,** 349 (1941).
89. Harnwell, Phys. Rev., **35,** 285 (1930).
90. Hughes, McMillen, Phys. Rev., **36,** 1034 (1930).
91. Bleakney, Tate, Phys. Rev., **35,** 658 (1930).
92. Bleakney, Phys. Rev., **35,** 1180 (1930).
93. Hagstrum, Tate, Phys. Rev., **59,** 354 (1941).
94. Lozier, Phys. Rev., **36,** 1285, 1417 (1930).
95. Tate, Smith, Phys. Rev., **39,** 270 (1932).
96. Newhall, Phys. Rev., **62,** 11 (1942).
97. Smith, Hartman, Journ., Appl. Phys., **11,** 220 (1940).
98. Loeb, Lusk, Cravath, Phys. Rev., **33,** 605 (1929).
99. Bailey, Phil. Mag., **50,** 825 (1925).
100. Bradbury, Phys. Rev., **44,** 883 (1933).
101. Dalton., Journ. Am. Chem. Soc., **51,** 2366 (1929).
102. Henry, Bull. Soc. Chem. Belg., **40,** 339 (1931).
103. Glockler, Wilson, Journ. Am. Chem. Soc., **54,** 4544 (1932).
104. Massey, Negative Ions, Cambridge, 2-nd. ed., 1950, Ch. I.
105. Metlay, Kimball, Journ. Chem. Phys., **16,** 774 (1948).
106. Bates, Proc. Roy. Ir. Acad., **151A,** 151 (1947).
107. Vier, Mayer, Journ. Chem. Phys., **12,** 28 (1944).

108. Lozier, Phys. Rev., **46,** 268 (1934).
109. Bates, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc., **239A,** 269 (1943).
110. Bradbury, Journ. Chem. Phys., **2,** 827 (1934).
111. Healey, Reed, The Behaviour of Slow Electrons in Gases, New York, 1941.
112. Bloch, Bradbury, Phys. Rev., **48,** 689 (1935).
113. Казарновский, ДАН СССР, **59,** 67 (1948).
114. Evans, Uri, Trans. Farad. Soc., **45,** 217 (1949).
115. Hughes, Phil. Mag., **41,** 778 (1921).
116. Hughes, Phil. Mag., **48,** 56 (1924).
117. Bates, Mon. Nat. R. Astr. Soc., **109,** 215 (1949).
118. Langstroth, Proc. Roy. Soc., **146A,** 166 (1934).
119. Bundy, Phys. Rev., **52,** 698 (1937).
120. Bernard, Comp. Rend, **205,** 793 (1937).
121. Bates, Massey, Pearse, The Emission Spectra of the Night Sky and Aurora, 97 (Phys. Soc., 1948).
122. Slipher, Mon. Nat. R. Astr. Soc., **93,** 657 (1933).
123. Dufay M., Dufay J., Compt. Rend., **224,** 1834 (1947).
124. Lozier, Phys. Rev., **44,** 575 (1933).
125. Vaughan, Phys. Rev., **38,** 1687 (1931).
126. Tate, Smith, Vaughan, Phys. Rev., **48,** 525 (1935).
127. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic, London, 1947 (см. перевод: Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949).
128. Herzberg, Sponer, Zs. f. Phys. Chem., **26B,** 1 (1934).
129. Büttenbender, Herzberg, Ann. d. Phys., **21,** 577 (1935).
130. van der Ziel, Physica, **4,** 373 (1937).
131. Hogness, Harkness, Phys. Rev., **32,** 936 (1928).
132. Gaydon, Penney, Proc. Roy. Soc., **183A,** 374 (1945).
133. Hagstrum, Phys. Rev., **72,** 947 (1947).
134. Hanson, Phys. Rev., **51,** 86 (1937).
135. Bichowsky, Rossini, Thermochemistry of Chemical Substances, New York, 1936.
136. Buchdahl, Journ. Chem. Phys., **9,** 146 (1941).
137. Blewett, Phys. Rev., **49,** 900 (1936).
138. Hustrulid, Kusch, Tate, Phys. Rev., **54,** 1037 (1938).
139. Baker, Tate, Phys. Rev., **53,** 683 (1938).
140. Vaught, Phys. Rev., **71,** 93 (1947).
141. Kusch, Hustrulid, Tate, Phys. Rev., **52,** 840 (1937).
142. Hipple, Condon, Phys. Rev., **68,** 54 (1945).
143. Hipple, Phys. Rev., **71,** 954 (1947).
144. Hipple, Fox, Condon, Phys. Rev., **69,** 347 (1946).
145. Telligen, Nature, **131,** 840 (1933).
146. Bailey, Martyn, Phil. Mag., **18,** 369 (1934).
147. Bailey, Phil. Mag., **23,** 929 (1937).
148. Bailey, Phil. Mag., **26,** 425 (1938).
149. Huxley, Foster, Newton, Proc. Phys. Soc., **61,** 134 (1948).
150. Ratcliffe, Shaw, Proc. Roy. Soc., **193A,** 311 (1948).
151. Booker, Proc. Roy. Soc., **150A,** 267 (1935).
152. Harries, Zs. f. Phys., **42,** 26 (1927).
153. Harries, Hertz, Zs. f. Phys., **46,** 177 (1927).
154. Townsend, Motion of Electrons in Gases, p. 17.
155. Massey, Trans. Farad. Soc., **31,** 556 (1935).
156. Wu, Phys. Rev., **71,** 111 (1947).
157. Frank, Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, 1926, S. 255.
158. Massey, Proc. Cambr. Phil. Soc., **28,** 99 (1932).
159. Bennett, Thomas, Phys. Rev., **62,** 41 (1942).

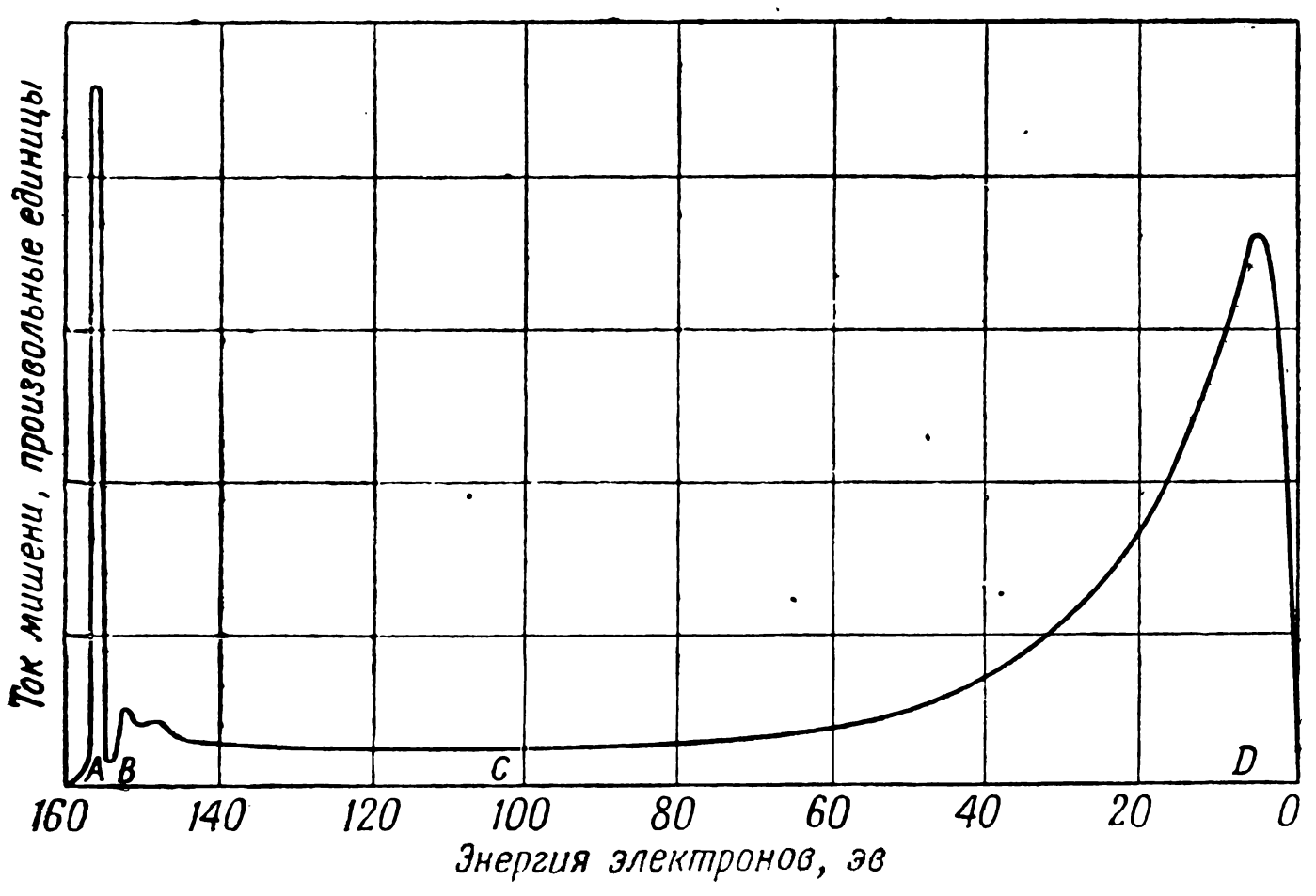
161. Huxley, Proc. Roy. Soc., **196A**, 427 (1949).
162. Best, Havens, La Gow, Phys. Rev., **71**, 915 (1947).
163*. Haerny, Phys. Rev., **102**, 1530 (1956).
164*. Anderson, Goldstein, Phys. Rev., **102**, 388 (1956).
165*. Carson, Proc. Phys. Soc., **67A**, 909 (1954).
166*. Gerjuoy, Stein, Phys. Rev., **97**, 1671 (1955), Part I; **98**, **1846** (**1955**), Part II.
167*. Frost, McDowell, Proc. Roy. Soc., **232A**, 227 (1955).
168*. Morrison, Rev. Pure and Appl. Chem., **5**, 22 (1955).
169*. Гершман, Гинзбург, Денисов, Усп. физич. наук, **11**, вып. **4**, **561** (1957).
170*. Jancel, Kahan, Journ. de Phys. et le Radium, **16**, 136 (**1955**).
171*. Roy, Verma, Journ. Geophys. Res., **60**, 457 (1955).
172*. Haerny, Hirschfelder, Phys. Rev., **103**, 908 (1956).
173*. Watanabe, Journ. Chem. Phys., **22**, 1564 (1954).

Глава 5

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ И ОТРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Когда на поверхность металла падает пучок электронов, некоторые из них, претерпева упругое или неупругое рассеяние, могут отклоняться на углы, превышающие 90°. В этом случае электроны „отражаются" от поверхности металла. Если такие электроны испытали упругое рассеяние, то они будут вылетать из металла с энергией, практически равной энергии падающих электронов. Если же рассеяние было неупругим, то они вылетят с энергией, которая будет несколько меньше энергии первичных электронов. Обнаружено, однако, что имеется еще другая группа электронов, вылетающих из металла.



Фиг. 134. Распределение по энергиям электронов, вылетающих с серебряной иш ни при бомбардировке ее первичными электронами с энергией 150 *эв*.

Эти электроны обладают малыми энергиями — не более нескольких десятков *эв*. Бóльшая часть их, практически независимо от энергии падающих электронов, обладает энергией всего 2 или 3 *эв*. Электроны этой группы испускаются металлом в результате бомбардировки его падающими электронами. Они называются вторичными электронами и при некоторых условиях число их может превышать количество падающих на поверхность первичных электронов.

На фиг. 134 показано полученное Рудбергом [1] типичное распределение по энергиям электронов, испускаемых серебряной мишенью при бомбардировке ее первичными электронами с энергией 150 *эв*.

На этой кривой распределения по энергиям рассеянных электронов можно различить четыре основные области. Область *A* состоит из электронов,

испытавших большое угловое рассеяние. Это — „отраженные“ электроны. Область B занимает малую часть кривой распределения и характеризует электроны, которые испытали однократное неупругое рассеяние. Тонкая структура этой части кривой определяется распределением энергетических полос для электронов в металле. Собственно вторичная эмиссия электронов из металла представлена на кривой областью малых энергий D. Определить точно промежуточную группу C довольно трудно. Она включает высокоэнергетичный хвост распределения вторичных электронов. Однако в нее входят главным образом первичные электроны, потерявшие энергию при многократном рассеянии, т. е. электроны, которые в результате многократного рассеяния диффундировали обратно к поверхности и вышли за пределы металла. Очевидно, что разграничить области C и D весьма затруднительно. Обычно этого и не делают [1]).

Вторичную электронную эмиссию впервые наблюдали Остин и Штарк [2], и в настоящее время этому вопросу посвящена обширная литература [2]). Это явление приобрело большую практическую ценность, в частности, в результате его использования в телевизионной технике и при разработке электронных умножителей. Электронные умножители были недавно использованы для регистрации отдельных ионизующих частиц.

При изучении явления вторичной электронной эмиссии и отражения электронов от поверхности следует обратить внимание на соотношение количества испускаемых электронов всех видов и количества падающих электронов, а также на зависимость этого соотношения от энергии первичных электронов, углов падения и вылета электронов, природы испускающего материала и состояния его поверхности. Строго говоря, в круг рассматриваемых вопросов должно быть включено также явление диффракции электронов. Но, поскольку этому важному вопросу посвящено большое количество специальной литературы [3]), рассматривать его в этой книге мы не будем.

В настоящей главе последовательно рассмотрены вторичная эмиссия и упругое и неупругое рассеяния для случая, когда энергия первичных электронов невелика (до 1000 *эв*). Затем кратко рассмотрены процессы, происходящие при падении на поверхность пучка более быстрых электронов.

1. КОЭФФИЦИЕНТ δ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Коэффициент вторичной электронной эмиссии определяется как отношение числа вторичных электронов, испускаемых с поверхности, к числу падающих первичных электронов.

Чтобы отличить собственно вторичные электроны от отраженных и от неупруго рассеянных (как однократно, так и многократно), следует проанализировать испускаемые электроны по энергиям. Медленные электроны будем считать истинно вторичными, а быстрые — рассеянными первичными. Однако такое разделение можно осуществить далеко не во всех экспериментах. Поэтому в дальнейшем так называемый „коэффициент вторичной электронной эмиссии“ будет определяться как отношение полного электронного тока, выходящего из мишени, к полному току первичных электронов.

---

[1]) Измерения Рудберга относятся к электронам, выходящим из поверхности мишени под углом 45° к нормали. Пучок первичных электронов падает на мишень также под углом 45° к нормали. Таким образом, направление первичного пучка перпендикулярно направлению регистрируемых вторичных электронов. При такой схеме опыта значение многократно рассеянных электронов является преувеличенным. Однако, по-видимому, присутствуют они всегда.

[2]) За последние годы опубликовано два превосходных обзора, посвященных вторичной электронной эмиссии [3, 4]. В этих работах приведены обширные списки литературы.

[3]) См., например, [5].

Для правильного понимания происходящих физических процессов желательно иметь возможно больше данных в тех случаях, когда различные эффекты могут быть разделены. Доля вторичного тока, которая обусловлена упругим рассеянием (или „отражением") первичных электронов, уменьшается с увеличением энергии первичных электронов. При энергии первичных электронов, равной 100 *эв*, она составляет 0,1 и, следовательно, при более высоких энергиях доля коэффициента вторичной эмиссии, определяемая отраженными электронами, незначительна [1]). Измерения, выполненные при меньших энергиях, указывают на то, что число электронов обоих типов сравнимо.

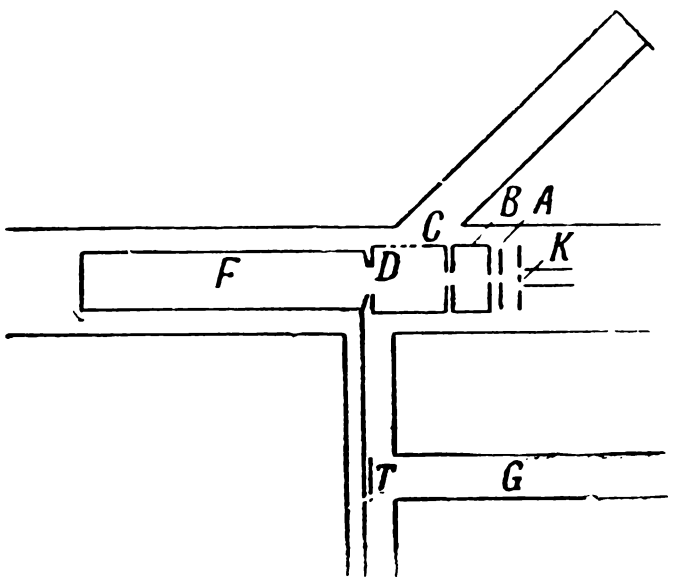
Когда энергия первичных электронов составляет несколько *эв*, вторичные электроны отсутствуют, а около 20% падающих электронов отражается без потери энергии. Собственно вторичные электроны появляются только при энергиях первичных электронов 10—20 *эв*. С увеличением энергии первичных электронов E_p^0 коэффициент вторичной электронной эмиссии δ быстро возрастает и при энергии порядка нескольких сот *эв* достигает довольно пологого максимума. При дальнейшем увеличении E_p^0 этот коэффициент медленно падает. Зависимость δ от E_p^0 по форме напоминает зависимость эффективного сечения ионизации атома электронным ударом от энергии электрона (см. фиг. 17, стр. 41 и 80, стр. 130).

Величина δ, как мы увидим далее, до некоторой степени зависит также от угла падения пучка электронов на поверхность. В настоящей главе там, где это специально не оговорено, значение δ относится к падению пучка электронов перпендикулярно поверхности.

§ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

1. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА δ

Принцип измерения коэффициента вторичной эмиссии для металлической поверхности несложен. Пучок электронов, энергия которых известна, направляется на поверхность металлического образца и производится регистрация испускаемых вторичных электронов. Схема типичного прибора, которым пользовался для этого Фарнсворт [6], показана на фиг. 135.



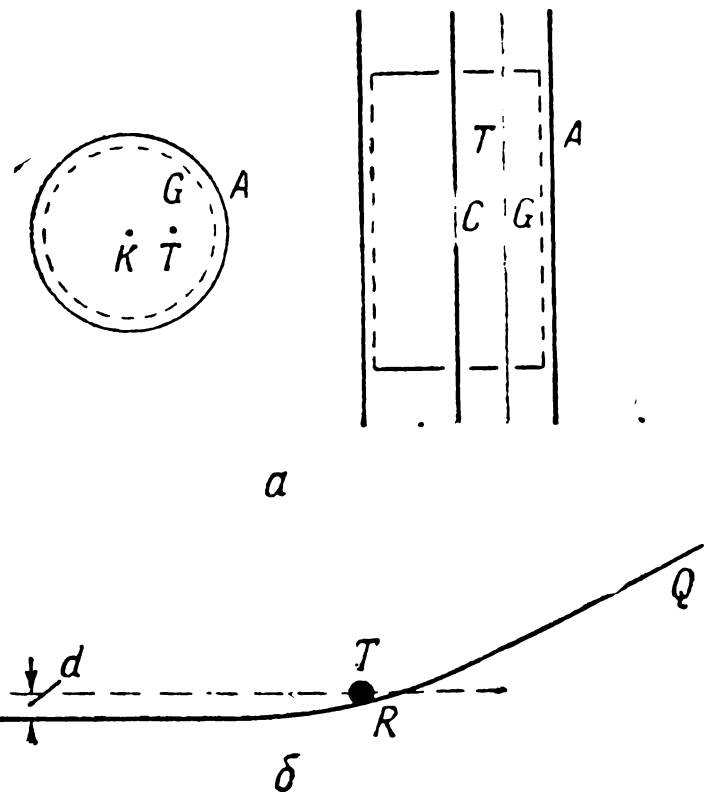
Фиг. 135. Схема прибора Фарнсворта для измерения коэффициента δ.

Электроны испускаются эквипотенциальным оксидным катодом K косвенного накала и ускоряются, проходя диафрагмы A, B и C диаметром 3 *мм*. Они собираются цилиндром Фарадея F, длина которого равна 15 *см*. Цилиндр сделан таким длинным для того, чтобы предотвратить вылет вторичных электронов. Таким образом измеряется ток пучка первичных электронов, проходящих через диафрагму D, диаметр которой равен 1 *см*. Мишень T при помощи магнита устанавливается на пути пучка электронов между диафрагмой D и цилиндром F и измеряется протекающий через нее ток. Обозначим ток, улавливаемый цилиндром Фарадея, и ток, протекающий через мишень, соответственно через i_F и i_T. Тогда полное исло отраженных от поверхности мишени или испущенных мишенью электронов будет пропорционально $i_F - i_T$.

[1]) Тем не менее трудность выделения диффундировавших обратно к поверхности первичных электронов из общего потока вторичных электронов остается. Попыток проделать это для небольших энергий первичных электронов (менее 1000 *эв*) не предпринималось. Все они рассматривались как вторичные электроны.

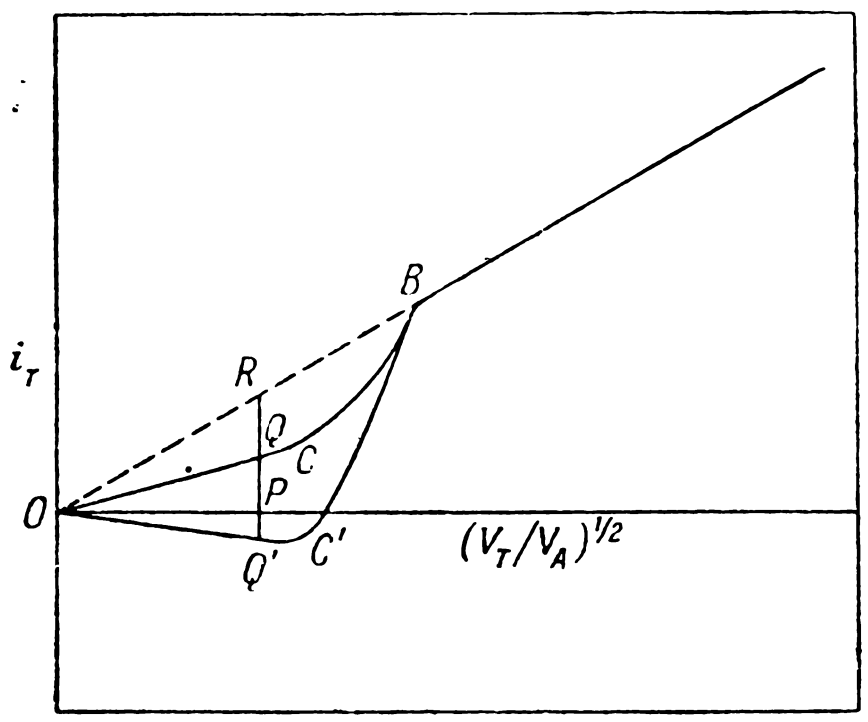
Тем же магнитом мишень можно ввести в боковую трубку G и обезгазить ее нагревом вихревыми токами либо, испаряя металлический диск на другом конце трубки, можно нанести на мишень металлическую пленку.

Измерение коэффициента δ для металлической проволочки. Большинство измерений вторичной электронной эмиссии выполнено при помощи методов, в основном схожих с методом Фарнсворта. Однако для некоторых специальных целей удобнее использовать другие устройства. Например, при изучении влияния загрязнения поверхности на вторичную электронную эмиссию желательно производить полную очистку образца, нагревая его до высокой температуры. Для этого удобно использовать остроумный метод, разработанный Трелоаром [7]. Схема предложенного им прибора показана на фиг. 136, *а*. Никелевый анод A выполнен в виде цилиндра длиной 40 *мм* и



Ф и г. 136. Прибор Трелоара для измерения коэффициента δ для металлов.

а — схема электродов; *б*— типичная траектория электрона в приборе.



Ф и г. 137. Зависимость тока мишени от величины $(V_T/V_A)^{1/2}$ при постоянном V_T в опыте Трелоара.

Кривая OCB получена для $\delta < 1$; $OC'B$ — для $\delta > 1$.

диаметром 25 *мм*. Концентрично аноду помещается сетка G диаметром 22 *мм*. Сетка изготовлена из никелевой проволоки диаметром 0,11 *мм* со скважностью 2,1 *мм*. Вдоль оси системы располагается катод K, представляющий собой вольфрамовую проволочку диаметром 0,105 *мм* и длиной 12 *мм*. Катод и сетка все время находятся под одним потенциалом. Исследуемый материал имеет форму тонкой проволочки T и может быть легко обезгажен. Анод находится при потенциале V_A, и поле, образующееся между сеткой и анодом, проникает в пространство между катодом и сеткой. Если потенциал V_T нити T выше потенциала окружающего пространства, то образующиеся вторичные электроны не могут удаляться на сколько-нибудь заметные расстояния. С другой стороны, вторичные электроны, образующиеся на аноде, не могут его покинуть вследствие разности потенциалов между A и G. Если теперь повысить анодный потенциал настолько, чтобы потенциал окружающего нить T пространства стал выше потенциала самой нити, то вторичные электроны, которые на ней образуются, могут попасть на анод. Таким образом, изменяя потенциал V_A в достаточно широком интервале, можно либо запереть вторичные электроны, либо собирать их на анод A.

Рассмотрим траекторию PRQ (фиг. 136, *б*) электрона, который только касается нити T, имеющей радиус a. Пусть d — параметр столкновения этого электрона, а v и v' — соответственно его скорости в точках P и R,

так что

$$mvd = mv'a \quad \text{и} \quad d = \frac{v'a}{v}.$$

Если l — длина катода, а j — плотность потока электронов, падающих на нить T, то полный ток нити равен $i = 2jdl = 2jal\,(V_T/cV_A)^{1/2}$, где V_T и V_A — соответственно потенциалы мишени и анода, а c — некоторая константа. Опыт заключается в измерении зависимости тока мишени i_T от $(V_T/V_A)^{1/2}$ при различных значениях V_T. Если вторичная эмиссия нити отсутствует, то зависимость между этими двумя величинами должна быть линейной.

На фиг. 137 показана типичная кривая, полученная при постоянном потенциале V_T. При малых значениях V_A [т. е. при высоких значениях отношения $(V_T/V_A)^{1/2}$] вторичные электроны не удаляются от мишени, и ток мишени представляет собой первичный ток, достигающий нити T. При уменьшении величины $(V_T/V_A)^{1/2}$ наступает такой момент, когда созданные в мишени вторичные электроны начинают собираться анодом A. Начиная от точки B кривая резко отклоняется от прямой OB до тех пор, пока анодом не будут собираться все вторичные электроны. При дальнейшем увеличении V_A ток i_T опять будет изменяться линейно, но уже под другим углом наклона. Линия OB означает первичный ток на нить T при различных значениях V_A. Разность кривых OC и OB представляет собой ток вторичной эмиссии нити T. Коэффициент вторичной электронной эмиссии определяется отношением $\delta = QR/PR$.

Измерение коэффициента δ по методу электронной лампы. Многие исследователи для определения коэффициента вторичной электронной эмиссии использовали трехэлектродную лампу. Рассмотрим триод с цилиндрическими сеткой и анодом и с аксиальным катодом. Исследуемый материал помещается на внутреннюю поверхность анода. Пусть V_A и V_G — разности потенциалов между катодом и анодом и катодом и сеткой соответственно. Предположим, что $V_G > V_A$ и вторичные электроны, создаваемые на аноде, могут собираться сеткой. Полный ток эмиссии катода обозначим через i_c, а долю этого тока, попадающую на сетку — через f. Тогда анодный ток будет равен $(1-f)\,i_c$. Если δ — коэффициент вторичной эмиссии анода, то ток вторичной эмиссии с анода будет равен

$$i_s = \delta(1-f)\,i_c; \tag{5.1}$$

соответственно полный анодный ток равен

$$i_A = (1-f)\,i_c - i_s. \tag{5.2}$$

С другой стороны, ток сетки

$$i_G = fi_c + i_s. \tag{5.3}$$

Из уравнений (5.1) — (5.3) получаем

$$\delta = 1 - \frac{i_A}{(1-f)\,(i_G + i_A)}. \tag{5.4}$$

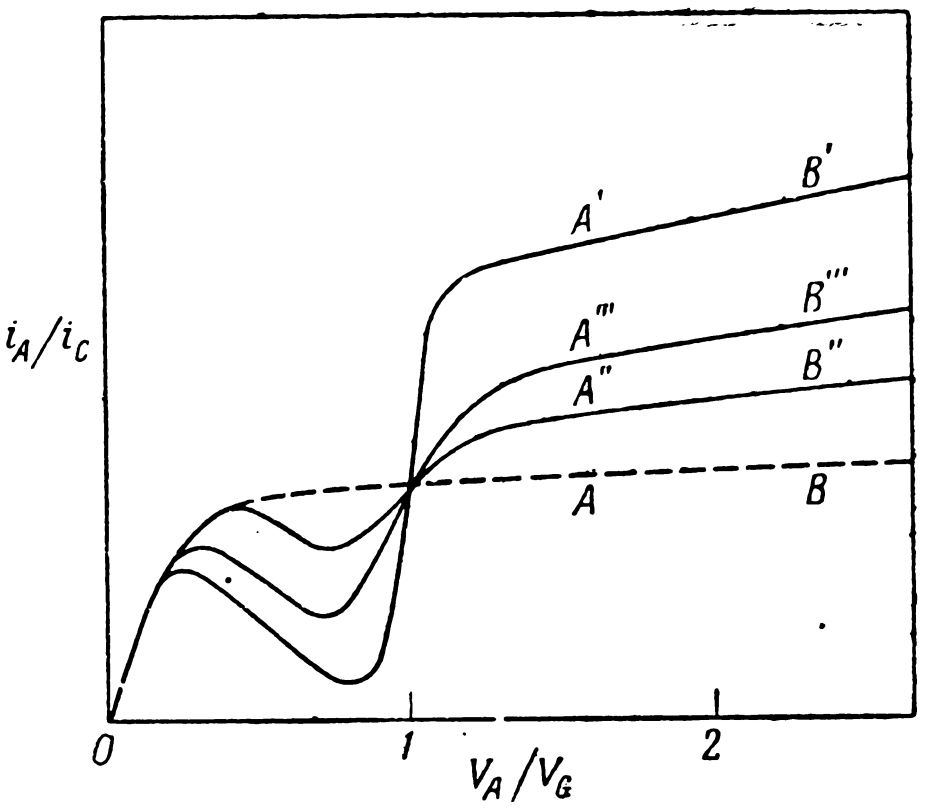
Недостаток этого метода заключается в неопределенности фактора f. Хайетт и Смит [8] определили его, вводя внутрь триода пары цезия. Ионизация цезия происходила на поверхности накаленной вольфрамовой нити. Если энергия ионов не превышает 100 *эв*, то при попадании на поверхность электродов они не будут создавать вторичных электронов. Это дало возможность Хайетту и Смиту, меняя знак потенциалов на сетке и на аноде и сохраняя значения напряжения в пределах 100 *в*, измерить фактор f при различных значениях отношения V_A/V_G совершенно независимо от эффекта вторичной эмиссии. Предполагая (при отсутствии влияния объемного заряда), что действие электронно-оптической системы не зависит от сорта частиц,

найденное значение f можно подставить в выражение (5.4) и вычислить коэффициент δ.

Некоторые исследователи [1]) пытались определить величину f, измеряя отношение токов сетки и анода при очень малых значениях V_A, но сохраняя неизменным отношение V_A/V_G. Однако при малых напряжениях на электродах значительно возрастает доля упруго отраженных первичных электронов (вплоть до 20%), которая может вносить в измерения значительную ошибку. Кроме того, при этом следует учитывать контактную разность потенциалов.

Майерс [10] измерял первичный ток на анод, определяя увеличение температуры анода при помощи термопары и учитывая рассеяние тепла. При этом им было сделано предположение о том, что средняя энергия, уносимая вторичными электронами, пренебрежимо мала по сравнению с энергией первичных электронов. Однако это предположение может быть справедливо только при значительных энергиях первичных электронов (более 100 *эв*).

Де Люссане [11] определял отношение анодного тока i_A к полному катодному току i_C для триода (или тетрода) в зависимости от V_A/V_G для различных значений V_G. Им получена серия кривых, подобных кривым, приведенным на фиг. 138, где каждая кривая соответствует одному определенному значению V_G. Когда $V_A/V_G > 1$, помимо основного тока с катода, анодом собирается также ток, обусловленный вторичной эмиссией на сетке. При $V_A/V_G < 1$ анодный ток меньше тока катода на величину, которая определяется потоком вторичных электронов, создаваемых на аноде и собираемых сеткой. Если удается получить кривую зависимости отношения i_A/i_C от V_A/V_G при отсутствии вторичной эмиссии, то при помощи семейства кривых, приведенных на фиг. 138, можно определить коэффициент δ в довольно широком интервале энергий первичных электронов как для анода, так и для сетки. Например, если α'_A — наблюдаемое значение i_A/i_C, а α_A — та же величина при отсутствии вторичной эмиссии, то для некоторого данного значения V_A/V_G (> 1) коэффициент вторичной электронной эмиссии для сетки будет равен



Фиг. 138. Определение δ из характеристик триода.
Кривые представляют собой зависимость i_A/i_C от V_A/V_G при различных значениях V_G.

$$\delta_{(\text{сетки})} = (\alpha'_A - \alpha_A)/(1 - \alpha_A) \qquad (5.5)$$

при условии, что отношение V_A/V_G настолько велико, что все вторичные электроны, создаваемые на сетке, достигают анода.

Обозначим через α''_A наблюдаемое значение i_A/i_C при той же самой величине V_A/V_G, но при каком-то другом значении V_G, а через α_B, α'_B и α''_B — величины, соответствующие величинам α_A, α'_A и α''_A при ином значении отношения V_A/V_G. Тогда поскольку $\delta_{(\text{сетки})}$ для любой кривой на фиг. 138 есть величина постоянная, то

$$\frac{\alpha'_A - \alpha_A}{\alpha''_A - \alpha_A} = \frac{\alpha'_B - \alpha_B}{\alpha''_B - \alpha_B}. \qquad (5.6)$$

[1]) См., например, [9].

Если известна хотя бы одна точка кривой OAB, то, пользуясь уравнением (5.6), можно построить всю кривую. Однако эта точка вначале неизвестна. Де Люссане, выбрав произвольно несколько начальных точек, получил семейство предполагаемых кривых OAB, для которых соблюдается уравнение (5.6). Эти кривые сходятся по мере уменьшения V_A/V_G до единицы. То же самое было проделано в области $(V_A/V_G)<1$, что дало еще одно семейство предполагаемых кривых OAB, сходящихся при увеличении отношения V_A/V_G до единицы. Окончательно была выбрана та из кривых, которая плавно переходит из области, где $(V_A/V_G)>1$, в область, где $(V_A/V_G)<1$.

Работа де Люссане является, вероятно, наиболее полной из всех работ, в которых измерение коэффициента δ осуществлялось при помощи термоэлектронной лампы. Однако эта работа имеет тот недостаток, что нельзя быть уверенным в том, что все вторичные электроны, образовавшиеся либо на аноде, либо на сетке, собираются на электроде-коллекторе.

Чтобы получить характеристики лампы при отсутствии эффекта вторичной эмиссии, Трелоар [12] пользовался пентодом. Наличие противодинатронной сетки, находящейся при потенциале катода и расположенной между экранирующей сеткой и анодом, исключает токи, обусловленные вторичной эмиссией. Если теперь изготовить тетрод, у которого катод, управляющая и экранирующая сетки такие же, как и у пентода, но с плоским анодом, находящимся в том же положении, что и противодинатронная сетка в пентоде, и при потенциале, равном эффективному потенциалу в плоскости противодинатронной сетки, то разница между характеристиками таких ламп будет обусловлена только вторичной эмиссией в тетроде. Сравнение анодного и сеточного токов в этих двух лампах при одинаковых условиях дает возможность определить коэффициент δ [1]).

Измерение коэффициента δ для непроводящих материалов. Описанные выше методы не могут непосредственно применяться при измерении δ для изоляторов, так как поверхность мишени будет при этом заряжаться. Если δ меньше единицы, то поверхность будет заряжаться отрицательно до тех пор, пока ее потенциал не станет равен потенциалу электронной пушки. Если δ больше единицы, то поверхность будет заряжаться положительно, пока ее потенциал не станет почти равным потенциалу коллектора. При этом ток с мишени, ограниченный пространственным зарядом, будет равен падающему току.

Если не наступит теплового разрушения мишени, то изолятор может нагреться настолько, что превратится в полупроводник, и сопротивление его станет меньше сопротивления измерительной цепи. В этом случае можно использовать методы, применявшиеся для проводников. Такой метод применялся, например, при определении δ для фосфора [13—16].

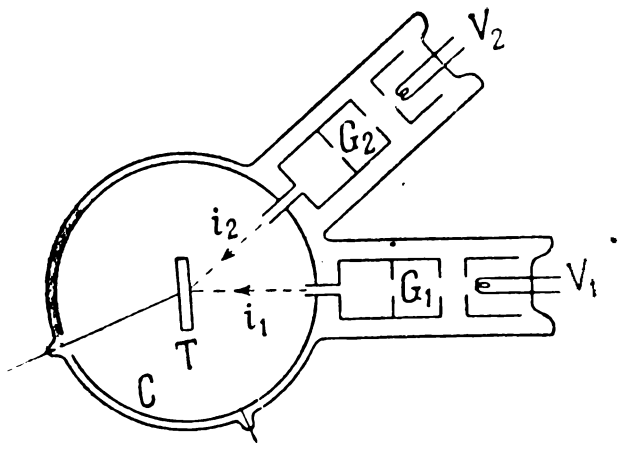
Если падающий поток электронов поддерживается очень малым, поверхность изолятора может заряжаться в течение длительного времени, и если окажется возможным найти какой-либо метод измерения потенциала поверхности на расстоянии, то, зная скорость нарастания этого потенциала и эффективную емкость изолятора, можно вычислить величину δ. Потенциал поверхности определялся [17, 18] по наблюдавшемуся на флюоресцирующем экране отклонению пучка электронов, проходящего параллельно поверхности в нескольких миллиметрах от нее, или более непосредственно путем измерения потенциала проволочных зондов, которые вставляются в изолятор вблизи его поверхности [19].

---

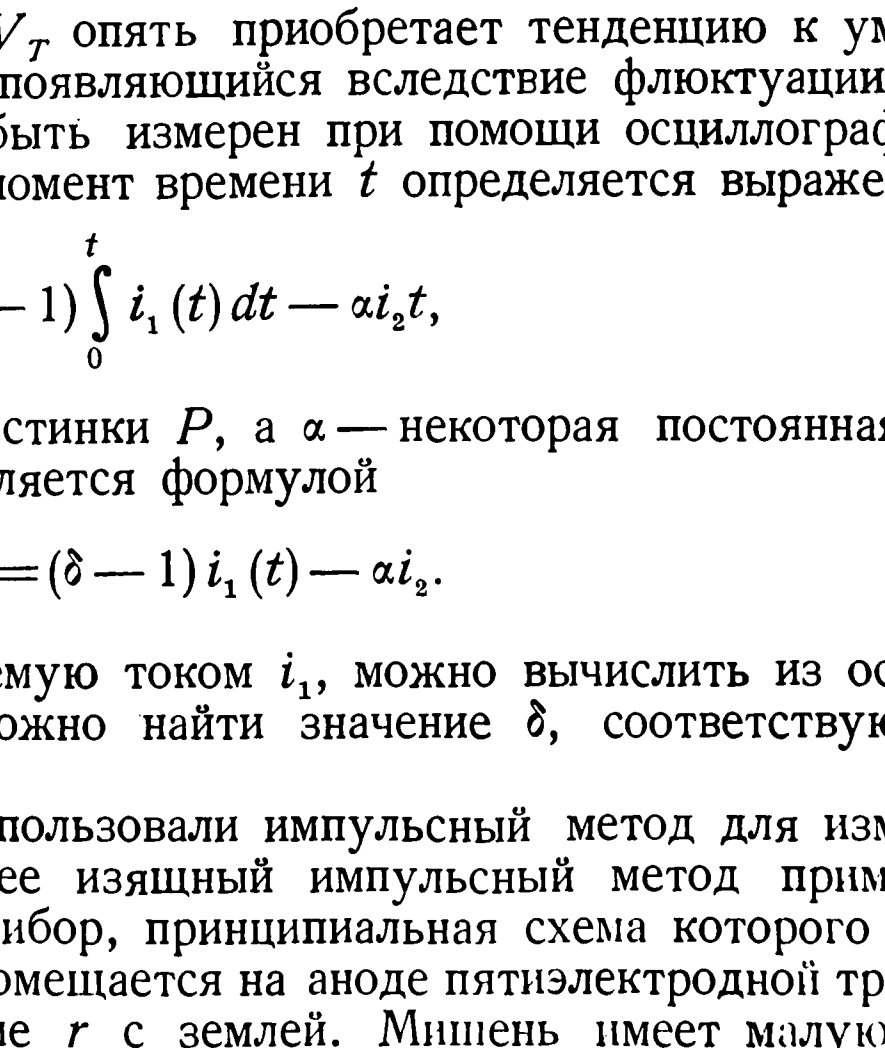
[1]) Интересный способ определения коэффициента вторичной электронной эмиссии использовали Ямамота и Окуда [107]. Они изучали газовый разряд во взаимно перпендикулярных постоянном и высокочастотном полях при давлении газа 10^{-4}—10 *мм рт. ст.* Анализ экспериментальных данных, полученных при больших значениях E/p, позволяет определить значение δ для различных металлов.— *Прим. ред.*

В методе, использовавшемся Саловым [20], образец T помещался в центре трубки, окруженной коллектором C, как это показано на фиг. 139. Электронный ток i_1 создавался при помощи импульсного прямоугольного потенциала V_1, подаваемого на пушку G_1, в то время как электронный ток i_2 создавался пушкой G_2 при постоянном потенциале V_2. Значение V_2 и максимальное значение V_1 выбирались таким образом, чтобы коэффициент вторичной эмиссии δ для токов i_2 и i_1 был соответственно меньше и больше единицы.

Начиная с момента времени t_0 и до t_1 на мишень падает постоянный поток электронов i_2 и потенциал V_T мишени T стремится к потенциалу V_2. В момент времени t_1 начинает падать поток электронов i_1, и V_T имеет тенденцию к возрастанию до потенциала коллектора. В момент времени t_2 ток i_1 прерывается и на мишень падает только постоянный поток электронов i_2. Тогда V_T опять приобретает тенденцию к уменьшению до V_2. Ток смещения i_3, появляющийся вследствие флюктуации V_T, показан на фиг. 140. Он может быть измерен при помощи осциллографа.



Фиг. 139. Схема двухпучкового метода, предложенного Саловым для определения δ для непроводящих материалов.



Фиг. 140. Флюктуации потенциала образца около среднего значения V_M при определении δ по методу Салова.

Потенциал V_T мишени T в момент времени t определяется выражением

$$CV_T = (\delta - 1)\int_0^t i_1(t)\,dt - \alpha i_2 t,$$

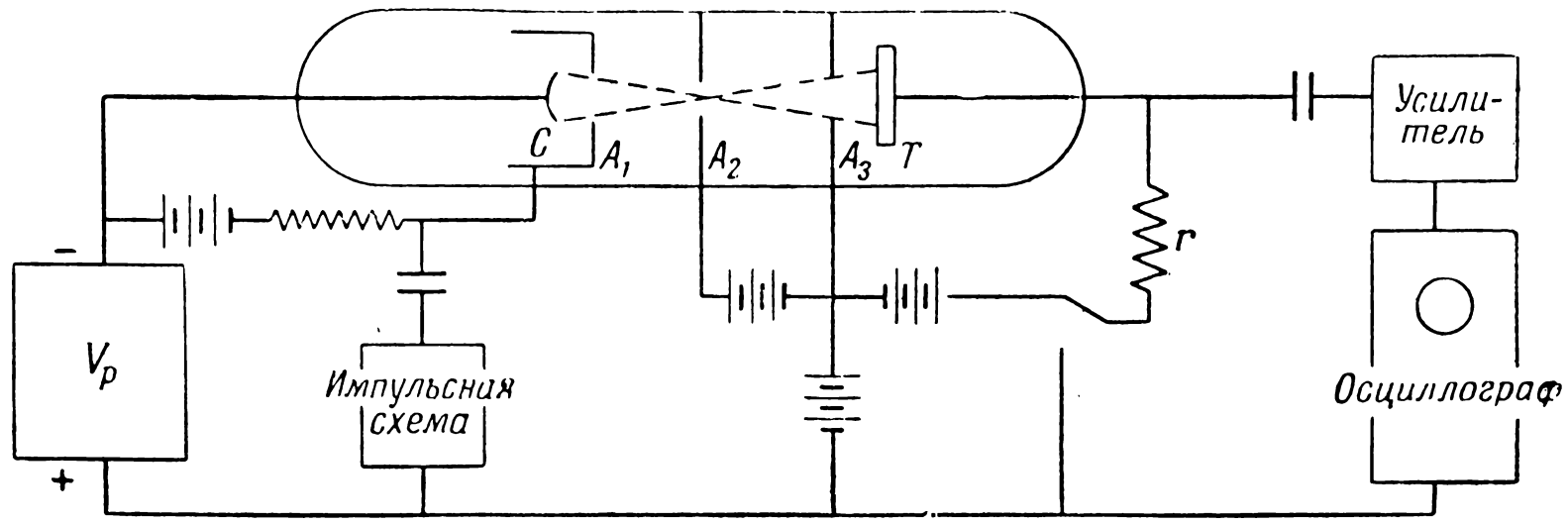
где C — эффективная емкость пластинки P, а α — некоторая постоянная величина. Таким образом, i_3 определяется формулой

$$i_3 = C\frac{dV_T}{dt} = (\delta - 1)\,i_1(t) - \alpha i_2.$$

Составляющую тока i_3, определяемую током i_1, можно вычислить из осциллограммы, а отсюда, зная i_1, можно найти значение δ, соответствующее энергии электронов V_1.

Хейман и Гейер [21] также использовали импульсный метод для измерения коэффициента δ, но наиболее изящный импульсный метод применил Джонсон [22], использовавший прибор, принципиальная схема которого приведена на фиг. 141. Изолятор T помещается на аноде пятиэлектродной трубки и соединяется через сопротивление r с землей. Мишень имеет малую, но все же конечную проводимость, а поэтому, когда через трубку ток не проходит, она находится при потенциале земли. В нормальном состоянии запирающий потенциал, подаваемый на электрод A_1, препятствует электронам покинуть катод. На электрод A_1 подается прямоугольный импульс продол-

жительностью 1 *мксек*, в результате чего на мишень T попадает импульс тока. Тогда, так же как и в опыте Салова, анодный ток трубки до тех пор, пока длится импульс, равен $(1-\delta)\,i(t)$, где i — падающий ток. Импульс анодного тока наблюдается на осциллографе со ждущей разверткой, синхронизированной с импульсом, подающимся на электрод A_1. Если за 1 *мксек*, пока длится импульс, потенциал мишени заметно возрастает, то это можно наблюдать непосредственно, так как импульс на осциллографе уже не будет прямоугольным. В работе Джонсона частота повторения импульсов была достаточно малой, чтобы в промежутке между импульсами потенциал поверхности мишени успевал снижаться до потенциала земли.

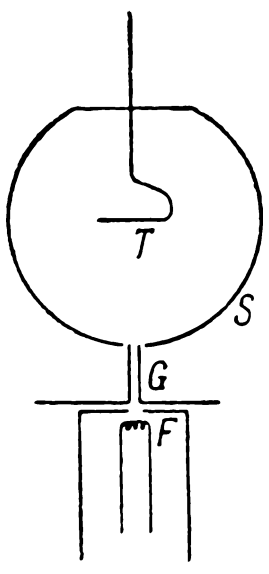


Фиг. 141. Схема прибора Джонсона для определения δ для изоляторов.

Первичный ток можно определить, измеряя полный ток на электроды A_2 и A_3, в то время когда заряжается мишень T, или измеряя полный ток катода. Последний метод можно использовать только в том случае, если весь катодный ток достигает мишени, что требует очень хорошей фокусировки. В приборе Джонсона это условие было выполнено.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ИСПУСКАЕМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

При помощи описанных выше методов может быть измерено отношение вторичного тока к первичному, но все эти методы не дают возможности определить функцию распределения испускаемых электронов по энергиям. Это можно сделать, используя либо метод задерживающего потенциала, либо методы магнитного отклонения, которые основаны на принципах, подобных тем, которые были описаны в связи с измерением неупругого рассеяния электронов в гл. 2, § 8.

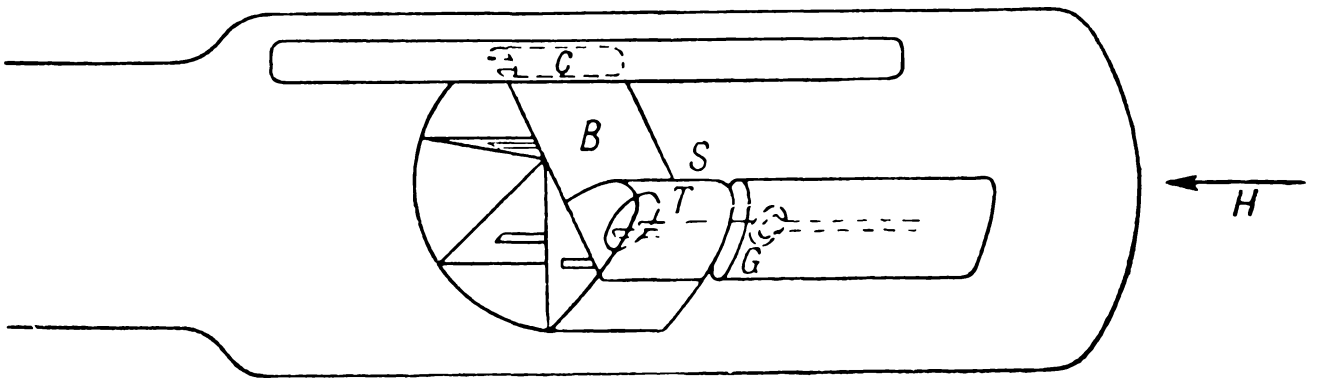


Фиг. 142. Схема прибора Брюнинга и де Бура.

Прибор, который использовали Брюнинг и де Бур [23] и схема которого приведена на фиг. 142, представляет собой типичное устройство, применяемое в тех случаях, когда для определения энергетического спектра вторичных электронов пользуются методом задерживающего потенциала. Электроны, испускаемые нитью F, ускоряются, коллимируются, проходя вдоль канала G, и ударяются о мишень T, на которую нанесен исследуемый материал. Вторичные электроны, испускаемые мишенью, собираются сферическим коллектором S. Тормозящее поле между T и S дает возможность произвести анализ испускаемых электронов по энергиям.

Магнитный анализ вторичных электронов производился двумя методами. На фиг. 143 показан прибор, использовавшийся Рудбергом [24], с примене-

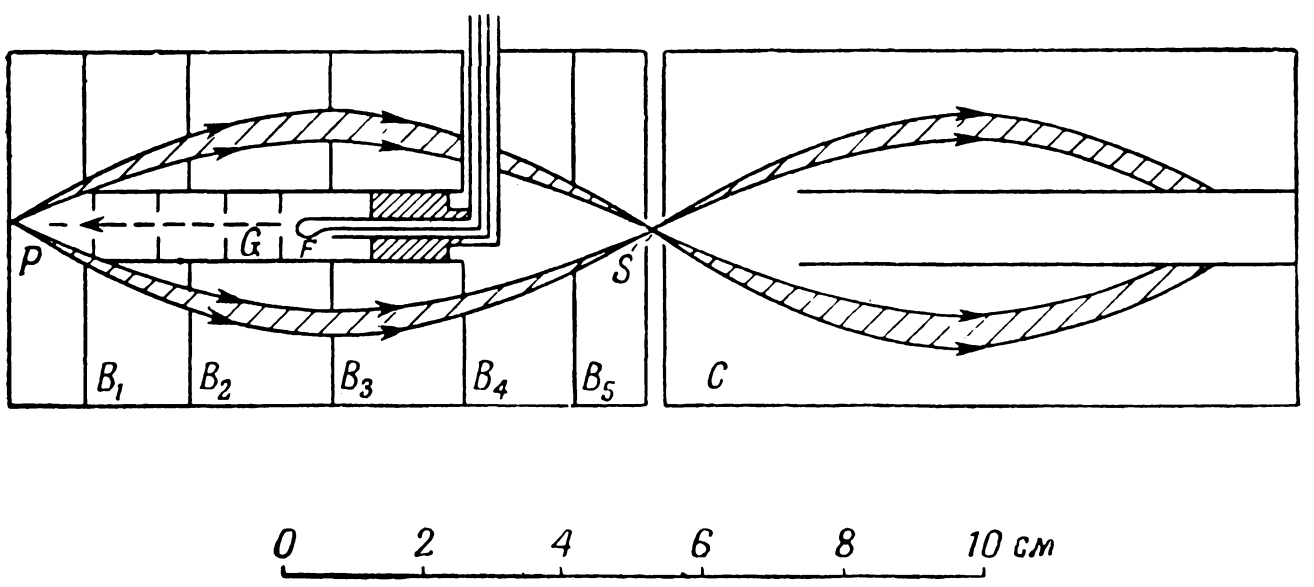
нием обычного поперечного магнитного поля. Электроны, вылетающие из пушки G, падают на мишень T под углом 45°. Мишень окружена цилиндрическим экраном S, собирающим основную массу вторичных электронов, и, таким образом, полный первичный ток есть ток на мишень и экран. Некоторые электроны, испускаемые под прямым углом к первичному пучку, проходят через щель и попадают в отклоняющую коробку B. Двигаясь в магнитном поле, параллельном оси системы, электроны фокусируются по скоростям, и на коллектор C попадает определенная часть их спектра. Обычно



Фиг. 143. Схема прибора, предложенного Рудбергом для измерения распределения по энергиям вторичных электронов с использованием поперечного магнитного поля.

T, S и B находятся при одинаковом потенциале и наблюдаемый спектр скоростей представляет собой истинное распределение вторичных электронов по скоростям. Так как основная масса электронов имеет малые энергии, радиус кривизны их траектории довольно мал.

Другой метод изучения распределения по энергиям испускаемых электронов применил Коллат [24]. Для анализа электронов по энергиям он использовал продольное магнитное поле в приборе, схема которого показана на фиг. 144. Электроны, испускаемые накаленной нитью F, ускоряются вдоль



Фиг. 144. Схема прибора, использовавшегося Коллатом для измерения распределения по энергиям вторичных электронов при помощи метода продольного магнитного поля.

магнитного поля электронной пушкой G и ударяются о пластину P. Те вторичные электроны, которые испускаются мишенью в пределах пространственного угла между двумя конусами, показанными на фиг. 144 стрелками, снова собираются в фокусе S. Движение вторичных электронов происходит, конечно, не только в плоскости чертежа. Те электроны, которые имеют составляющую скорости, направленную перпендикулярно магнитному полю, будут двигаться по спирали вокруг силовых линий поля. В точке S электроны входят в собирающую регистрационную камеру. Перегородки B_1, B_2, B_3, B_4 и B_5 служат для ограничения пучка и защиты камеры C от попадания в нее рассеянных электронов. Если H - магнитное поле, а α — угол между первоначальным направлением вторичных электронов и направлением поля,

то электроны с импульсом p соберутся в фокусе в точке S на расстоянии от пластины $l=(2\pi p/\varepsilon H)\cos\alpha$. В приборе Коллата это расстояние составляло примерно 9 *см*.

Метод Коллата позволяет получить значительно большие интенсивности, чем метод поперечного магнитного поля, так как благодаря цилиндрической симметрии коллектор собирает все электроны, попавшие в пространственный угол между двумя коаксиальными конусами. На первичные электроны, двигающиеся вдоль силовых линий поля, изменения магнитного поля влияния практически не оказывают. В этом отношении метод поперечного магнитного поля значительно хуже. Кроме того, поскольку анализатор представляет собой трубку диаметром 51 *мм*, она может быть легко запаяна в тугоплавкое стекло и быстро обезгажена нагревом в печи.

§ 3. ТЕОРИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Рассматривая явление создания вторичных электронов, следует отметить особую важность следующих трех процессов:

Во-первых, проникновение первичных частиц в материал мишени и их быстрое замедление. Максимальная глубина, на которую проникают первичные частицы d_p, определяется энергией бомбардирующих частиц.

Во-вторых, при прохождении через мишень первичные частицы испытывают неупругие столкновения с электронами мишени, в результате чего последние (вторичные электроны) приобретают энергию, достаточную для того, чтобы покинуть мишень, если они двигаются в направлении к поверхности.

В-третьих, проходя через мишень, вторичные электроны быстро замедляются. Они могут покинуть мишень только в том случае, если они образовались на глубине меньше некоторой максимальной глубины d_s. Так как энергия истинно вторичных электронов, как будет видно дальше, весьма мало чувствительна к энергии первичных частиц, то величина d_s при всех этих энергиях остается практически постоянной.

При условии, что энергия первичных электронов невелика и $d_p<d_s$, можно ожидать, что коэффициент вторичной электронной эмиссии будет возрастающей функцией энергии первичных электронов, тогда как при $d_p>d_s$ коэффициент δ может увеличиваться или уменьшаться с изменением энергии первичных электронов в соответствии с увеличением или уменьшением эффективного сечения неупругого столкновения первичных электронов с электронами мишени.

По аналогии с неупругими столкновениями электронов с атомами можно ожидать, что эффективное сечение неупругого столкновения первичных электронов с электронами мишени будет в конце концов уменьшаться при увеличении энергии первичных электронов. Из этих общих соображений можно ожидать, что при увеличении первичного напряжения до некоторого значения V_p коэффициет δ будет возрастать до максимального значения δ_{max}. Из дальнейшего будет видно (см. § 4, п. 1), что для δ такая зависимость действительно имеет место.

1. РАЗРЕШЕННЫЕ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Прежде чем рассматривать теорию вторичной эмиссии, необходимо вспомнить некоторые основные свойства разрешенных уровней в кристалле.

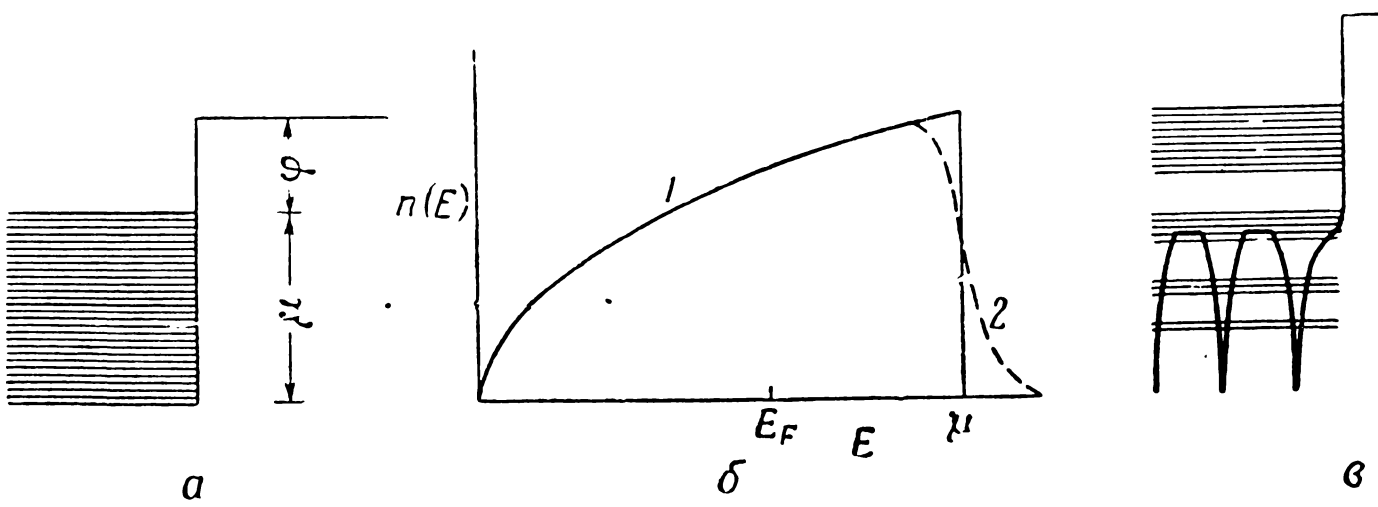
Если не учитывать модуляций, обусловленных периодическим полем ионной решетки, то электрон в кристалле можно считать движущимся в потенциальной яме, однородной по всему объему кристалла. Если этими модуляциями можно пренебречь, то разрешенным будет любое значение энергии, лишь бы оно было выше дна потенциальной ямы. При температуре абсо-

лютного нуля электроны кристалла занимают наинизшие энергетические уровни в соответствии с принципом Паули. В результате все уровни от дна ямы до наивысшего уровня μ *эв* будут заняты. Так называемый максимум энергии Ферми μ определяется выражением

$$\mu = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}, \tag{5.7}$$

где N — полное число электронов, а V — объем кристалла.

Чтобы удалить электрон из кристалла, ему необходимо сообщить энергию, равную по крайней мере φ *эв*. Эта величина известна как работа выхода кристалла. При температуре T некоторые электроны возбуждаются и занимают уровни, находящиеся выше максимума энергии Ферми. Однако в нашем случае этим обстоятельством можно пренебречь. Будем пользоваться простой моделью, показанной на фиг. 145, *а*. В табл. 24 (стр. 265) приведены значения μ и φ для некоторых металлов.



Ф и г. 145. Энергетические уровни электронов в кристалле.

а **— без учета периодического поля кристаллической решетки;** ***б*** **— распределение Ферми по энергиям в случае** ***а*****:** ***1*** **— при абсолютном нуле;** ***2*** **— при высокой температуре;** ***в*** **— энергетические уровни с учетом периодического поля кристаллической решетки.**

В этом приближении волновая функция электрона по всему кристаллу может быть представлена в виде плоской волны

$$V^{-1/2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.8}$$

где $\boldsymbol{k}\hbar$ — импульс электрона, связанный с его энергией E соотношением

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Влияние поля кристалла сводится к ограничению разрешенных значений отрицательной энергии сериями дискретных полос так, как это показано на фиг. 145, *в*. Эти полосы соответствуют различным энергетическим уровням отдельных атомов кристалла. Благодаря взаимному влиянию уровни расширяются в полосы. Таким образом, самая низкая полоса соответствует уровню атома 1*s*, следующая полоса — уровню 2*s* и т. д. Число энергетических уровней в полосе, возникающей из уровня *s* отдельного атома, равно $2N$, из уровня *p* равно $6N$, из уровня *d* равно $10N$ и т. д. Глубокие уровни атома расширяются незначительно, и электроны, принадлежащие внутренним оболочкам атомов, можно считать по-прежнему локализованными. Верхние энергетические уровни образуют широкие полосы, которые могут перекрываться. Так, из приведенного на фиг. 156 (стр. 279) распределения плотности уровней для меди видно, что полосы *d* и *s* в этом случае перекрываются. Как и в упрощенной модели, при абсолютном нуле электроны занимают наинизшие энергетические уровни. В кристалле металла, являющегося проводником, при этом часть уровней остается незанятой и самая верхняя полоса окажется заполненной лишь частично. Электроны в полосе, за исклю-

чением тех, которые занимают верхние и нижние уровни, ведут себя почти так, как если бы они были свободны. Соответствующая волновая функция может быть записана в виде

$$V^{-1/2} u_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{5.9}$$

где $u_k(r)$ имеет периодичность решетки. Для простой кубической решетки $u_k(r)$ может быть представлено в виде тройного ряда Фурье

$$u_k = \sum_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}}(k)\, e^{2\pi i \mathbf{m}\cdot\mathbf{r}/a}, \tag{5.10}$$

где a — постоянная решетки, а $\mathbf{m}$ — вектор, компоненты которого есть положительные или отрицательные целые числа. Для одиночного электрона $\sum a_{\mathbf{m}} a^*_{\mathbf{m}} = 1$. Для металлов при всех m, кроме $m = 0$, $a_{\mathbf{m}}$ очень мало, и поэтому энергию и импульс электрона, описываемого волновой функцией (5.9) можно без большой ошибки принять равными соответственно $\hbar^2 k^2/2m$ и $\mathbf{k}\hbar$.

2. ТЕОРИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ ФРЕЛИХА — ВУЛДРИДЖА [25] [1])

Первичный электрон, проникая в металл, вступает во взаимодействие с ближайшими свободными электронами. Благодаря этому он передает свободным электронам энергию, которая может оказаться достаточной, чтобы дать им возможность выйти за пределы металла. Если электроны в металле совершенно свободны, то вследствие условия сохранения импульса вектор скорости не может иметь направления, необходимого для вылета электрона из металла. Для объяснения испускания электронов должно быть сделано предположение о том, что на электроны, находящиеся в металле, оказывает влияние поле кристаллической решетки. Действие решетки на импульс таково, что электрон получает возможность двигаться в направлении, противоположном направлению первичных электронов, а это означает, что при попытке создать теорию вторичной эмиссии следует использовать волновую функцию электронов (5.9) при $u_k \neq 1$.

Первым шагом в развитии теории вторичной эмиссии является вычисление частоты неупругих столкновений, которые испытывает первичный электрон, обладающий энергией $k^2\hbar^2/2m$ и импульсом $\mathbf{k}\hbar$, с электронами металла. Скорость создания вторичных электронов зависит от ориентации осей кристалла по отношению к направлению импульса падающего электрона. В действительности металл состоит из большого количества беспорядочно ориентированных кристалликов, и поэтому вероятность должна усредняться по всем возможным ориентациям осей. Необходимо определить ту долю создаваемых вторичных электронов, которую составляют электроны, вылетающие за пределы металла. Определить ее можно только экспериментально, и это является слабым местом теории. Теория дает возможность получить кривую зависимости коэффициента вторичной эмиссии δ от энергии падающих первичных электронов. Для абсолютного значения δ может быть дана только довольно грубая оценка.

Ниже приводится краткое изложение теории Вулдриджа, в терминах которой удобно производить сопоставление с большинством экспериментальных данных.

Для настоящих целей можно ограничиться только такими столкновениями при которых электронам передается энергия, достаточная для того, чтобы они смогли покинуть металл. Учитывать при этом детальную структуру разрешенных энергетических полос не обязательно, поскольку она в значительной мере теряется в непрерывном спектре испускаемых электронов.

[1]) См. также [26].

Детальная структура этих полос, однако, должна учитываться при рассмотрении теории таких неупругих столкновений электронов с металлом, при которых электроны металла в результате возбуждения могут переходить из одной полосы в другую (см. § 6, п. 1). В этом разделе используется простая модель, приведенная на фиг. 145, *а*, за тем исключением, что модуляция поля решетки кристалла включается в волновую функцию электронов металла.

Используя волновую функцию (5.9) электронов в металле и следуя приближению Борна (см. гл. 3, § 3, п. 1), получаем, что число неупругих столкновений (при которых волновой вектор электронов металла изменяется от $\boldsymbol{\varkappa}$ до $\boldsymbol{\varkappa}'$, а волновой вектор первичного электрона — от $\boldsymbol{k}$ до $\boldsymbol{k}'$) в 1 *сек* определяется выражением $NQk\hbar/m$, где эффективное сечение

$$Q=\frac{4\pi^2m^2e^4}{V^2\hbar^4}\frac{k'}{k}\sum|U(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\varkappa};\ \boldsymbol{k}',\boldsymbol{\varkappa}')|^2, \tag{5.11}$$

а

$$U(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\varkappa};\ \boldsymbol{k}',\boldsymbol{\varkappa}')=\int\int\frac{u_{\varkappa}(\boldsymbol{r})\,u_{\varkappa'}(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}e^{i[(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}'+(\boldsymbol{\varkappa}-\boldsymbol{\varkappa}')\cdot\boldsymbol{r}]}d\tau d\tau'.$$

Из условия сохранения энергии имеем

$$k^2+\varkappa^2=k'^2+\varkappa'^2. \tag{5.12}$$

Суммирование должно быть выполнено по всем направлениям векторов $\boldsymbol{k}'$ и $\boldsymbol{\varkappa}'$, для которых эффективное сечение имеет конечное значение.

Так как [27]

$$\int\frac{e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}'}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\tau'=\frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2}e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}},$$

то, используя разложение Фурье (5.10) для $u_{\boldsymbol{k}}$ и $u_{\boldsymbol{k}'}$, имеем

$$U(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\varkappa};\ \boldsymbol{k}',\boldsymbol{\varkappa})=\frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2}\sum_{m,\,n}\int a_m(\boldsymbol{\varkappa})\,a_n^*(\boldsymbol{\varkappa}')\,e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{\varkappa}-\boldsymbol{\varkappa}'+\alpha\boldsymbol{\rho}_{mn})\cdot\boldsymbol{r}}d\tau, \tag{5.13}$$

где

$$\boldsymbol{\rho}_{mn}=\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}\quad\text{и}\quad\alpha=\frac{2\pi}{a}$$

в тех же обозначениях, которые применялись в формуле (5.10).

Это выражение можно записать иначе:

$$U(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\varkappa};\ \boldsymbol{k}',\boldsymbol{\varkappa}')=\frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2}\sum_{\rho}\left(\sum_m a_{\rho+m}(\boldsymbol{\varkappa})\,a_m^*(\boldsymbol{\varkappa}')\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{\varkappa}-\boldsymbol{\varkappa}'+\alpha\boldsymbol{\rho})\cdot\boldsymbol{r}}\,d\tau\right).$$

Теперь можно отдельно вычислить вклад от различных значений $\boldsymbol{\rho}$.

Интеграл отличен от нуля только в том случае, если

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{\varkappa}-\boldsymbol{\varkappa}'+\alpha\boldsymbol{\rho}=0, \tag{5.14}$$

когда сам интеграл равен V. Если $\boldsymbol{\rho}=0$, то (5.14) сводится к такому условию для импульсов, какое имело бы место, если бы электроны металла были свободными. Для истинно вторичной эмиссии, когда электроны движутся в обратном направлении, следует принять $\boldsymbol{\rho}\neq0$. Существенными членами этой суммы будут только те, для которых $|\boldsymbol{\rho}|=1$, так как при больших значениях $|\boldsymbol{\rho}|$ коэффициенты a_m очень малы. Рассмотрим теперь соотношения энергии и импульсов для данного значения $\boldsymbol{\rho}$.

Удовлетворяя одновременно условиям (5.12) и (5.14), имеем

$$|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{\varkappa}+\alpha\boldsymbol{\rho}|^2=k^2+\varkappa^2-k'^2,$$

так что

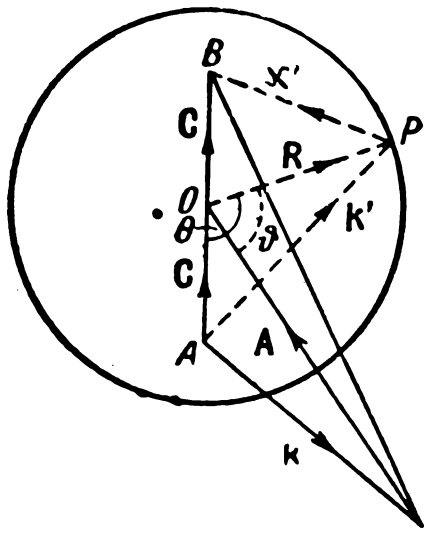
$$k'^2-2\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{C}+C^2=\frac{1}{4}[k^2+\varkappa^2-\alpha^2\rho^2-2\alpha\boldsymbol{\varkappa}\cdot\boldsymbol{\rho}-2\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\varkappa}+\alpha\boldsymbol{\rho})], \tag{5.15}$$

где

$$\boldsymbol{C}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\varkappa}+\alpha\boldsymbol{\rho}).$$

Отсюда видно, что имеются только два значения k', соответствующих каждому значению угла χ между $\boldsymbol{k}'$ и фиксированным вектором $\boldsymbol{C}$. Это можно видеть из векторной диаграммы, приведенной на фиг. 146.

На этой диаграмме $\boldsymbol{AB}$ есть вектор $2\boldsymbol{C}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\varkappa}+\alpha\boldsymbol{\rho}$. Если $\boldsymbol{AP}$ означает вектор $\boldsymbol{k}'$, то в соответствии с (5.14) $\boldsymbol{PB}$ есть $\boldsymbol{\varkappa}'$. Величина OP^2 равна $k'^2-2\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{C}+C^2$ и определяется, согласно (5.15), только начальными векторами $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{\varkappa}$ и $\boldsymbol{\rho}$. Следовательно, если конечная энергия первичного электрона $k'^2\hbar^2/2m$ изменяется, то, согласно условию сохранения импульса, длина вектора, представляющего импульс в конечном состоянии, должна сохраняться, т. е. представляющая его на диаграмме точка находится на сфере с радиусом OP и с центром в точке O. Вероятность столкновения, в результате которого в конечном состоянии волновой вектор имеет некоторое значение $\boldsymbol{k}'$, определяется углом θ между соответствующим вектором $\boldsymbol{OP}$ и фиксированным направлением OA. Это подсказывает удобный путь суммирования создаваемых вторичных электронов по всем конечным состояниям.



Фиг. 146.

В выражении (5.11) для эффективного сечения, где $|U|^2$ определяется выражением

$$\frac{16\pi^2V^2}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^4}\left|\sum_m a_{\rho+m}(\boldsymbol{\varkappa})\,a_m^*(\boldsymbol{\varkappa}')\right|^2, \tag{5.16}$$

а также в отношениях (5.12) и (5.14) единственным фактором, быстро меняющимся с изменением угла θ, является $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^4$. Вектор $\boldsymbol{OP}$ равен

$$\boldsymbol{OP}=\boldsymbol{R}=-\boldsymbol{C}+\boldsymbol{k}',$$

откуда имеем

$$|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{A}-\boldsymbol{R}|, \tag{5.17}$$

где

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{C}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{\varkappa}-\alpha\boldsymbol{\rho}). \tag{5.18}$$

Так как вектор $\boldsymbol{OP}$ вращается, то $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|$ будет меняться от минимального значения $A\sim R$ до максимального $A+R$ и, таким образом, $(|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|)^{-4}$ будет иметь острый максимум, когда вектор $\boldsymbol{R}$ параллелен $\boldsymbol{A}$. Чтобы произвести суммирование по всем возможным конечным состояниям (при данном $\boldsymbol{\rho}$), необходимо проинтегрировать $(|\boldsymbol{A}-\boldsymbol{R}|)^{-4}$ по всем ориентациям вектора $\boldsymbol{R}$ с учетом соответствующего статистического веса для плотности состояний при данном $\boldsymbol{R}$ и затем, подставляя в медленно меняющиеся коэффициенты значения $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}'$, соответствующие $|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|=A\sim R$, найдем

$$Q=\frac{128\pi^5m^2e^4}{\hbar^4}\left(\frac{2R}{k}\right)\left|\sum a_{\rho+m}(\boldsymbol{\varkappa})\,a_m^*(\boldsymbol{\varkappa}')\right|^2\int_0^\pi\frac{\sin\vartheta\,d\vartheta}{(A^2-2AR\cos\vartheta+R^2)^2}$$

$$=\frac{256\pi^5m^2e^4}{\hbar^4}\left(\frac{2R}{k}\right)\left|\sum a_{\rho+m}(\boldsymbol{\varkappa})\,a_m^*(\boldsymbol{\varkappa}')\right|^2\frac{1}{(A^2-R^2)^2}.$$

Так как

$$R^2=k'^2-2\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{C}+C^2=\frac{1}{4}[k^2+\varkappa^2-\alpha^2\rho^2-2\alpha\boldsymbol{\varkappa}\cdot\boldsymbol{\rho}-2\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\varkappa}+\alpha\boldsymbol{\rho})]$$

и

$$A^2 = \frac{1}{4}[k^2 + \varkappa^2 + \alpha^2\rho^2 - 2\boldsymbol{k}\cdot(\alpha\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\varkappa}) + 2\alpha\boldsymbol{\varkappa}\cdot\boldsymbol{\rho}]$$

$$(A^2 - R^2)^2 = \frac{1}{4}[\alpha\boldsymbol{\rho}\cdot(\alpha\boldsymbol{\rho} + 2\boldsymbol{\varkappa})]^2.$$

Если рассматриваются электроны высокой энергии, для которых $k \gg \varkappa$ и $\alpha\rho$, то разность

$$A - R = \frac{1}{2}\frac{\alpha\rho\cdot(\alpha\rho + 2\varkappa)}{A + R} \approx \frac{\alpha\rho\cdot(\alpha\rho + 2\varkappa)}{k}$$

и очень мала по сравнению с k, т. е. по сравнению с A или с R. Следовательно, вероятность имеет острый максимум при

$$\boldsymbol{k} \approx \boldsymbol{k}' \tag{5.19}$$

или

$$\boldsymbol{\varkappa}' \approx \boldsymbol{\varkappa} + \alpha\boldsymbol{\rho}. \tag{5.20}$$

Поэтому окончательно для данного значения ρ имеем

$$Q = \frac{64\pi m^2 e^4}{\hbar^4}\frac{2R/k}{[\alpha\rho\,(\alpha\rho + 2\varkappa)]^2}\left[\sum a_{\rho+m}(\varkappa)\, a_m^*(\varkappa + \alpha\boldsymbol{\rho})\right]^2, \tag{5.21}$$

где

$$\frac{2R}{k} \approx \left[1 - \left(\frac{\alpha\rho}{k}\right)^2 - 2\alpha\boldsymbol{k}\cdot\frac{\boldsymbol{\rho}}{k^2}\right]^{1/2}. \tag{5.22}$$

Для завершения этой части вычислений необходимо произвести суммирование по всем возможным значениям $\boldsymbol{\rho}$. Как уже отмечалось выше, коэффициенты a_m быстро уменьшаются с увеличением m. Для металлов можно принять, что $|a_{000}|^2 \approx 1$, и всеми коэффициентами, для которых $|m| > 1$, можно пренебречь. Это дает

$$\left|\sum a_{\rho+m}(\varkappa)\, a_m^*(\varkappa + \alpha\boldsymbol{\rho})\right|^2 \approx |a_\rho\,(\varkappa)\, a_{000}^*(\varkappa + \alpha\boldsymbol{\rho}) + a_{000}(\varkappa)\, a_{-\rho}^*(\varkappa + \alpha\boldsymbol{\rho})|^2 \approx$$
$$\approx |a_\rho\,(\varkappa) + a_{-\rho}^*(\varkappa + \alpha\boldsymbol{\rho})|^2 = |b_\rho\,(\varkappa)|^2. \tag{5.23}$$

Векторы $\boldsymbol{\rho}$, которые следует учитывать, имеют компоненты

$$\pm 1,\ 0,\ 0;\quad 0,\ \pm 1,\ 0;\quad 0,\ 0,\ \pm 1.$$

Таким образом, мы имеем следующую картину процесса первичных столкновений.

Так как $\boldsymbol{\varkappa}' \approx \boldsymbol{\varkappa} + \alpha\boldsymbol{\rho}$, то средняя энергия вторичных электронов $\overline{\varkappa'^2\hbar^2}/2m$ определяется выражением

$$\frac{(\overline{\varkappa^2} + \alpha^2)\hbar^2}{2m} = E_F + E_0, \tag{5.24}$$

где $E_F = {}^3/_5\mu$ — средняя энергия электронов металла и $E_0 = \alpha^2\hbar^2/2m = h^2/2ma^2$. Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 24, E_0 всегда значительно больше E_F и, следовательно, $\boldsymbol{\varkappa}' \approx \alpha\boldsymbol{\rho}$, т. е. направления скоростей вторичных электронов непосредственно после передачи им энергии концентрируются около направления кубических осей тех кристалликов, в которых эти вторичные электроны были созданы.

До сих пор мы никак не учитывали то ограничение, которое может накладывать принцип Паули на разрешенные переходы. После неупругого столкновения, в процессе которого был создан вторичный электрон, энергия первичного электрона должна быть больше максимальной энергии Ферми в металле. Свободного энергетического уровня с меньшей энергией, который он мог бы занять после столкновения, нет. Согласно (5.24), средняя энергия вторичного электрона равна примерно $h^2/2ma^2$, что значительно больше энер-

гии, соответствующей максимуму Ферми. Таким образом, для того чтобы первичный электрон мог с заметной вероятностью создать вторичные электроны, он должен иметь внутри металла энергию, несколько большую $h^2/2ma^2$. Из приведенных в табл. 24 данных видно, что, например, для серебра энергия первичного электрона внутри металла должна превышать 28 *эв*.

Перейдем теперь к следующей стадии вычислений — усреднению эмиссии по всем ориентациям кристаллов, когда векторы ρ имеют беспорядочную ориентацию. Доля кристаллов, у которых угол θ между одним из шести направлений для $|\rho|=1$ и нормалью к поверхности мишени лежит в пределах пространственного угла $d\omega$, по отношению к общему количеству кристаллов составляет $6d\omega/4\pi$. Используя (5.21)—(5.23) и считая, что $\varkappa$ пренебрежимо мало по сравнению с $\alpha\rho$, можно определить число вторичных электронов dn, испускаемых элементом объема металла $d\tau$ в 1 *сек* под углом к нормали к поверхности мишени, лежащим в пределах пространственного угла $d\omega$:

$$dn=\frac{6j_pQ\sigma d\tau d\omega}{4\pi}=96m^2j_p\varepsilon^4|b|^2F_1(k,\theta)\sigma\frac{d\tau d\omega}{\hbar^4\alpha^4}, \tag{5.25}$$

где

$$F_1(k,\theta)=\left[1-\left(\frac{\alpha\rho}{k}\right)^2-2\frac{\alpha\rho}{k}\cos\theta\right]^{1/2} \tag{5.26}$$

в случае падения по нормали к поверхности; j_p — число первичных электронов, падающих на 1 $см^2$ поверхности в 1 *сек*; σ — число электронов в 1 $см^3$ металла.

Теперь следует учесть возможность того, что энергия и импульс созданного вторичного электрона могут быть недостаточны для вылета его из металла. Если элемент объема $d\tau$, в котором создан вторичный электрон, находится близко к поверхности мишени, то электрон вылетит из металла только в том случае, если при движении по нормали к поверхности он будет обладать энергией, превышающей $\mu+\varphi$, где μ — максимум энергии Ферми, а φ — работа выхода.

Так как средняя энергия вторичного электрона непосредственно после его создания равна E_0+E_F, то необходимо, чтобы $\theta<\theta_m$, где θ_m определяется из соотношения

$$(E_0+E_F)\cos^2\theta_m=\mu+\varphi. \tag{5.27}$$

Тогда доля вторичных электронов f, которые смогут вылететь из металла, определится выражением

$$f=\frac{\int_0^{\theta_m}F_1d\theta}{\int_0^{\pi}F_1d\theta}. \tag{5.28}$$

Далее должна быть введена поправка, учитывающая расстояние от того места, где был создан вторичный электрон, до поверхности. Если вторичный электрон создается при соблюдении неравенства $\theta<\theta_m$ на глубине x, то вероятность того, что он вылетит из металла, согласно предположению Вулдриджа, будет равна

$$f(x)e^{-\gamma x}, \tag{5.29}$$

где $f(x)$ определяется из уравнения (5.28), но при условии, что проникнувший на глубину x электрон обладает импульсом $k\hbar$. Необходимость введения экспоненциального фактора доказывается экспериментами, проведенными Беккером [28] для определения проникновения электронов через тонкие металлические пленки.

Интегрируя по всем направлениям эмиссии, получаем коэффициент вторичной эмиссии

$$\delta = \frac{384\pi m^2\varepsilon^4}{\alpha^4\hbar^4}\sigma\,|b|^2\int_0^l f(x)\,e^{-\gamma x}\,dx; \tag{5.30}$$

здесь l — расстояние, которое проходит первичный электрон, входящий в в мишень с данной энергией E_p (внутри металла), до того как он потеряет способность создавать вторичные электроны, иначе говоря, до тех пор, пока его энергия не уменьшится до значения, равного E_0.

В случае высоких энергий бомбардирующих электронов, когда можно считать, что $F_1 = 1$,

$$f(x) \sim \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{\mu+\varphi}{E_0}\right)^{1/2}\right] \tag{5.31}$$

и

$$\delta_\infty = \frac{192\pi m^2\varepsilon^4\sigma\,|b|^2}{\alpha^4\hbar^4\gamma}\left[1 - \left(\frac{\mu+\varphi}{E_0}\right)^{1/2}\right]. \tag{5.32}$$

Это соотношение можно использовать для грубой количественной проверки теории. Принимая для серебра $\mu+\varphi = 10$ *эв*, $a = 3\cdot10^{-8}$ *см*, $E_0 = 25$ *эв*, $\gamma = 2\cdot10^6$ *см*$^{-1}$ и $\sigma = 1/a^3$, получаем

$$\delta_\infty \approx 80\,|b_1|^2. \tag{5.33}$$

Согласно наблюдениям, $\delta_\infty = 1{,}5$; таким образом, $|b|^2 \approx 0{,}02$, что вполне согласуется с вычисленным значением. Таким образом, $|b|^2$ может достигать величины $4\,|a_1|^2$, где $|a_1|^2$ порядка 10^{-2}.

Чтобы вычислить δ/δ_∞, необходимо определить как l, так и энергию $E(x)$ для первичных электронов, входящих внутрь металла с данной энергией E_p. Это можно сделать, если предположить, что энергия первичного электрона расходуется исключительно на создание вторичных электронов. Когда направление dx перпендикулярно поверхности, потери энергии будут равны

$$-dE \approx E_0\frac{dn}{dx}dx, \tag{5.34}$$

где dn — число вторичных электронов, созданных на участке dx. Из (5.25) и (5.26) следует, что

$$\frac{dn}{dx} = \frac{384\pi m^2\varepsilon^4}{\hbar^4\alpha^4}\,|b|^2\sigma,$$

и, учитывая (5.32), находим

$$\frac{dn}{dx} = \frac{2\gamma\delta_\infty}{1 - \left(\frac{\mu+\varphi}{E_0}\right)^{1/2}}. \tag{5.35}$$

Следовательно,

$$E(x) = E_p - Ax, \tag{5.36}$$

где

$$A = E\frac{dn}{dx}$$

и

$$l = \frac{E_p - E_0}{E_0\frac{dn}{dx}}.$$

Используя эти результаты, можно выразить $f(x)$ и δ через E_p, E_0 и μ. Определенная таким образом величина δ сначала возрастает до максималь-

ного значения при энергии первичных электронов, равной нескольким сотням *эв*, а затем при дальнейшем увеличении энергии медленно уменьшается.

При сравнении теоретической зависимости δ от энергии первичных электронов E_p с наблюдаемой на опыте необходимо учесть, что при больших E_p теория недействительна. Предположение о том, что первичные электроны теряют свою энергию главным образом на создание медленных вторичных электронов, становится при больших E_p весьма сомнительным. Поэтому был принят следующий метод. Путем подбора выбиралось такое значение δ_∞, чтобы вычисленное и определенное экспериментально значения δ_{max} совпадали, т. е. такое максимальное значение δ, которое получается при энергии первичных электронов, для которой применимы исходные теоретические предпосылки.

Изложенная теория была разработана в предположении, что кристаллы металла имеют структуру простой кубической решетки. Однако она может быть применена и для гранецентрированной или объемноцентрированной кубических решеток, а также для гексагональной решетки с плотной упаковкой, если вместо a подставить величину $0{,}9v^{1/3}$, где v — атомный объем.

3. ТЕОРИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ КАДЫШЕВИЧА

В соответствии с теорией Вулдриджа столкновения между первичными электронами и эффективно свободными электронами не могут играть роли в создании вторичных электронов, потому что электроны, получающие энергию в результате столкновений, не в состоянии выйти за пределы металла. Однако Кадышевич [29—31] выдвинул альтернативную теорию, согласно которой вторичные электроны создаются в процессе столкновения с эффективно „свободными“ электронами. Создавшиеся таким образом вторичные электроны претерпевают множество упругих столкновений, и некоторая их часть может в конце концов покинуть поверхность.

Идея этой теории заключается в следующем. Относительно быстрый первичный электрон сталкивается с эффективно свободным электроном металла и передает ему импульс, направленный перпендикулярно первоначальному направлению движения. Если первоначальное направление первичного электрона перпендикулярно поверхности металла, то вторичный электрон, созданный таким путем, какой бы энергией он ни обладал, никогда не будет двигаться в таком направлении, чтобы получить возможность выйти из металла. Однако вторичный электрон может испытать упругое столкновение с ионной решеткой, и, в то время как его энергия остается неизменной, направление его движения может измениться так, что составляющая скорости, перпендикулярная поверхности, окажется достаточной, чтобы электрон вылетел из металла через ту поверхность, на которую падают первичные электроны.

Детальная разработка теории такого процесса очень сложна. Прежде всего необходимо вычислить вероятность того, что на 1 *см* пути первичный электрон, двигаясь со скоростью V на глубине z внутри металла по траектории, составляющей с нормалью к поверхности угол α, передаст вторичному электрону энергию, достаточную для того, чтобы последний, продолжая двигаться свободно, мог вылететь с лицевой поверхности металла. При $\alpha = 0$ вероятность такого процесса также равна нулю. Она не зависит от z, если не учитывается вероятность столкновения, которое может испытать первичный электрон, прежде чем достигнет глубины z, и если принимается, что однажды созданному вторичному электрону никакие столкновения не помешают достигнуть поверхности. Если Λ_1 и Λ_2 — средние свободные пробеги первичного и вторичного электронов для всех видов столкновений внутри металла, то вероятность того, что первичный электрон достигнет

глубины z, не испытав столкновения, будет $e^{-z/\Lambda_1 \cos\alpha}$. Таким же выражением определяется вероятность того, что вторичный электрон выйдет из металла, не испытав столкновения, которое могло бы ему помешать достигнуть поверхности. Свободные пробеги Λ_1 и Λ_2 определяются следующими соотношениями:

$$\frac{1}{\Lambda_1}=\frac{1}{\lambda_1}+\frac{1}{l_1}; \quad \frac{1}{\Lambda_2}=\frac{1}{\lambda_2}+\frac{1}{l_2}, \tag{5.37}$$

где λ_1 и λ_2 — средний свободный пробег неупругого столкновения с электронами металла, а l_1 и l_2 — средний свободный пробег упругого столкновения с ионной решеткой. Тогда как первый из этих двух видов столкновений вызывает уменьшение вторичной эмиссии при уменьшении энергии первичных и вторичных электронов, последний может обусловить увеличение до конечного значения вероятности того, что истинно вторичная эмиссия будет иметь место даже при $\alpha=0$. Теперь, учитывая это, следует вычислить вероятность того, что вторичный электрон, созданный на глубине z, испытает на глубине z_0 одно или несколько упругих столкновений, которые вызовут отклонение его траектории без потери энергии таким образом, что он получит возможность выйти за пределы лицевой поверхности металла.

Кадышевич выполнил приближенные расчеты и нашел, что коэффициент вторичной эмиссии для случая падения первичных электронов перпендикулярно поверхности, обусловленный всеми описанными процессами, определяется выражением

$$\delta=\frac{0{,}13\pi\Lambda_1\Lambda_2^2}{l_2E_p(\Lambda_1+0{,}56\Lambda_2)}. \tag{5.38}$$

В грубом приближении можно считать, что для медленных вторичных электронов значение Λ_2 не зависит от энергии, а значение Λ_1 пропорционально E_p^2, что характерно для резерфордовского рассеяния . Это приводит к зависимости δ от E_p вида

$$\delta=\frac{2\delta_{\max}(E_p/E_p^{\max})}{1+(E_p/E_p^{\max})^2}, \tag{5.39}$$

где максимальное значение $\delta_{\max}$ соответствует энергии $E_p^{\max}$. При этой энергии $\Lambda_1=0{,}56\Lambda_2$.

Абсолютная величина δ в значительной степени определяется отношением λ_2/l_2 свободных пробегов упругого и неупругого рассеяний. Если сделать обоснованное предположение о том, что эти пробеги равны по порядку величины (ср. гл. 3, § 3, п. 8), то окажется, что величина $\delta_{\max}$, как это и следовало ожидать, близка к единице.

При сравнении теории Кадышевича с экспериментом следует помнить, что при высоких энергиях она, по-видимому, становится недействительной вследствие того, что при выводе не учитывались такие вторичные эффекты, как взаимодействие быстрых электронов с атомами решетки (возбуждение, ионизация и т. д.). При малых энергиях она также недостоверна, потому что предположение о том, что величина Λ_1 пропорциональна E_p^2, справедливо лишь в ограниченном интервале.

Наиболее удовлетворительной теорией вторичной эмиссии, вероятно, окажется синтез двух теорий, изложенных в настоящем параграфе. Нет сомнения в том, что пренебрежение взаимодействием электронов металла с кристаллической решеткой является серьезным недостатком теории Кадышевича. В теории Вулдриджа в должной мере не учитывается значение упругих столкновений вторичных электронов с решеткой. Этим, вероятно, объясняется то, что вычисленное Кадышевичем распределение испускаемых электронов по энергиям гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными (см. § 5).

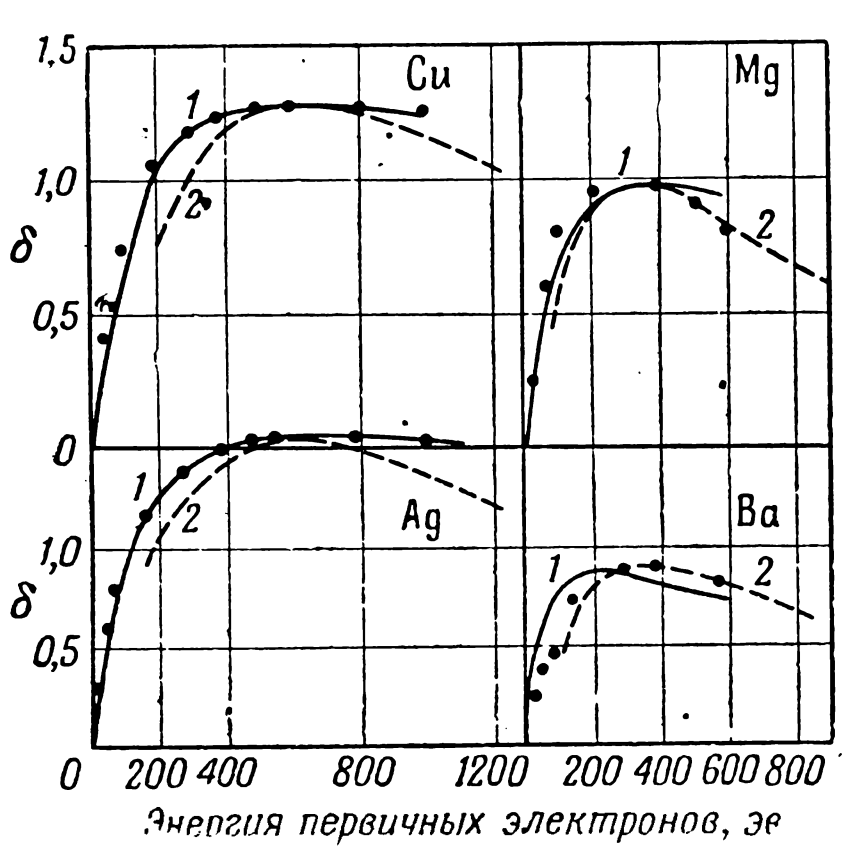
§ 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ δ И СРАВНЕНИЕ ИХ С ТЕОРИЕЙ

1. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ ОТ ЭНЕРГИИ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Энергия первичных электронов E_p^0 измеряется, естественно, до попадания электронов в металл. Она должна отличаться от E_p — энергии электронов после попадания в металл, которая входит в основные соотношения теории (см. § 3, п. 2). Эти значения энергии связаны зависимостью

$$E_p = E_p^0 + \mu + \varphi. \tag{5.40}$$

На фиг. 147 показана зависимость коэффициента δ от E_p^0 для серебра и меди, наблюдавшаяся Варнеке [32] и вычисленная при помощи теорий, изложенных в § 3, п. 2 и 3. Согласие с теорией Вулдриджа вполне удовлетворительное. Соответствие с теорией Кадышевича в этом случае не очень хорошее, так как и при высоких и при низких энергиях первичных электронов теория вследствие принятых предположений приводит к существенным неточностям. Как указывалось выше, теоретические кривые нормированы к наблюдаемому значению δ_{max}. В этом заключается единственный допущенный при сравнении произвол. Следует отметить, что обе теории дают оценку абсолютного значения δ_{max} без большой ошибки.



Фиг. 147. Зависимость δ от энергии первичных электронов E^0_p для Cu, Ag, Mg, Ba.

Точки соответствуют экспериментальным данным; *1*— кривые вычислены согласно теории Вулдриджа; *2*— согласно теории Кадышевича. В каждом случае масштаб выбирался таким образом, чтобы вычисленное и наблюденное значения δ_{max} совпадали.

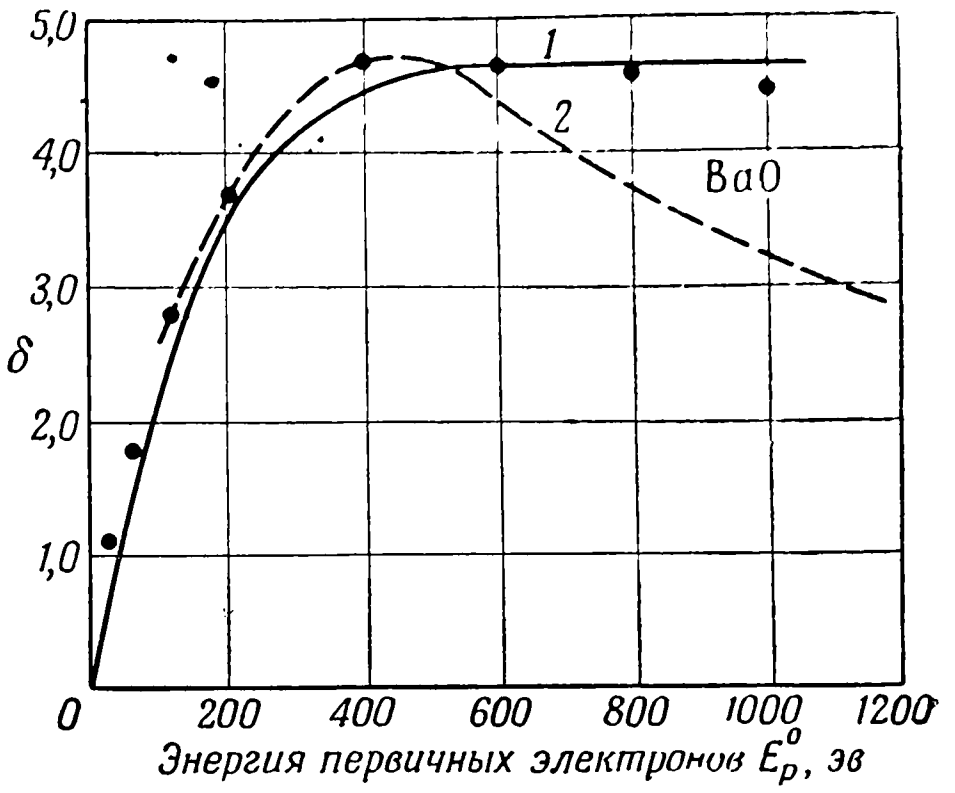
На фиг. 147 приведены также кривые, позволяющие сравнить теорию с экспериментальными данными Брюнинга и де Бура [23] для Mg и Ba. Согласие с теорией Вулдриджа здесь не столь хорошее, как в предыдущем случае, и тем оно менее удовлетворительно, чем больше атомный объем металла. Предположение о том, что столкновениями со свободными электронами можно пренебречь, для элементов с большим атомным объемом становится сомнительным, поэтому в этом случае теория Кадышевича, учитывающая только столкновения со свободными электронами, намного лучше согласуется с экспериментом, хотя расхождение в области малых энергий все еще остается. При сравнении теории с экспериментом следует, конечно, иметь в виду, что в измеряемое значение δ включены также упруго отраженные электроны. Этим частично может быть обусловлено расхождение при малых E_p^0, однако упруго отраженные электроны не могут быть ответственны за расхождение при больших значениях E_p^0.

Теория Вулдриджа дает хорошее согласие с экспериментом для BaO и Cs_2O. В этом случае ввиду отсутствия более точных данных в вычислениях использовались величины μ и φ, относящиеся к чистому металлу. Сравниваемые кривые для поверхности BaO показаны на фиг. 148. Наблюдаемое согласие явилось в общем неожиданным, так как теория справедлива только при ее применении к таким случаям, когда электроны почти свободны. Такое приближение, по-видимому, является удовлетворительным в случае

металла, но в случае неметалла оно менее оправдано.

На фиг. 148 приведена также зависимость, полученная из теории Кадышевича. При высоких энергиях расхождение довольно велико. Поскольку в этой теории принималось, что электроны твердого тела совершенно свободны, то несостоятельность ее для этого случая не является неожиданной.

Кривые, приведенные на фиг. 147, типичны для вторичной электронной эмиссии металлов. При малых энергиях коэффициент δ сначала быстро возрастает, затем следует пологий максимум, после которого δ медленно уменьшается.



Фиг. 148. Зависимость δ от энергии первичных электронов E^0_p для BaO.

Точки соответствуют экспериментальным данным; *1*— кривая вычислена согласно теории Вулдриджа; *2* — согласно теории Кадышевича.

Таблица 24

Величины δ_{max}, E^0_{max}, φ, μ, a и средняя энергия вторичных электронов, вычисленная по теории Вулдриджа

Элемент	δ_{max}	E^0_{max}, *эв*	φ, *эв*	μ, *эв*	a^*, 10^{-8} *см*	Средняя энергия вторичных электронов (вычисленная) ($=h^2/2ma^2$), *эв*	Литература
Li	0,57	100	2,28	4,7	2,77	23,8	[23]
Be	0,4—0,55	220—300	3,16	13,5	2,00	45,9	[23, 37]
C (обработанный)	1,01	300	4	—	—	—	[34]
C (шероховатый)	0,48	500	4	—	—	—	[34]
Mg	0,95	290	2,42	9,0	2,84	22,8	[23]
Al	0,98	300	2,26	16	2,54	28,4	[23]
Ca	0,74	150—300	2,24	—	3,43	15,5	[33, 39]
Ti	0,90	285	—	—	2,56	28,0	[23]
Fe	1,3	400	4,77	—	2,27	35,8	[40, 41]
Ni	1,28—1,35	500	5,0	—	2,19	38,5	[32, 40, 41]
Cu	1,27	550	4,4	7,1	2,27	35,8	[32]
Rb	0,85	400	2,18	1,8	4,44	9,2	[33]
Zr	1,10	400	—	—	2,80	23,5	[23]
Nb	1,20	350	—	5,4	2,58	27,7	[32]
Mo	1,25—1,30	450	4,15	6,0	2,45	30,7	[36, 32, 40, 41]
Ag	1,48	800	4,74	5,5	2,56	28,2	[32]
Cs	0,70—0,90	450	1,81	1,5	4,89	7,6	[23, 39]
Ba	0,90	400	2,11	3,6	3,98	11,6	[23]
Ta	1,30	700	4,12	—	2,57	27,9	[32]
W	1,27—1,42	400—700	4,54	—	2,47	30,1	[32, 35, 38, 40, 41]
Pt	1,79	750	6,27	6,2	2,42	31,4	[36]
Au	1,2—1,45	400—1000	4,9	5,6	2,51	29,0	[32, 36, 40, 41]

* В каждом случае a определяется как корень кубический из атомного объема.

В табл. 24 для ряда элементов приведены величины: δ_{max} — максимальное значение δ; E^0_{max} — энергия первичных электронов, при которой этот максимум имеет место; φ — работа выхода поверхности; μ — максимальная энергия Ферми; a — постоянная решетки; $h^2/2ma^2$ — средняя энергия вторичных электронов, вычисленная согласно теории Вулдриджа.

2. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ_{max} ОТ РАБОТЫ ВЫХОДА φ

Казалось бы, из теории следует (это рассматривается ниже), что коэффициент δ_{max} должен иметь тенденцию к возрастанию при уменьшении работы выхода. Данные же, приведенные в табл. 24, свидетельствуют об обратном. Например, если для цезия работа выхода равна 1,81 *эв* и $\delta_{max} = 0{,}7—0{,}9$, то для платины с работой выхода 6,27 *эв*, $\delta_{max} \approx 1{,}8$. С другой стороны, для бериллия, работа выхода которого 3,16 *эв*, максимальное значение δ колеблется от 0,40 до 0,55 [1]). Очевидно, коэффициент вторичной электронной эмиссии определяется не работой выхода, а другими, более существенными факторами [2]).

Влияние работы выхода на величину δ изучалось непосредственно путем нанесения на поверхность моноатомного слоя электроположительного металла [33, 43—46].

Известно, что работа выхода такой поверхности при увеличении доли поверхности, покрытой моноатомным слоем, сначала уменьшается, проходит через минимум и затем опять увеличивается до значения, характеризующего наносимый металл. Измерения вторичной эмиссии показали, что по мере того, как поверхность покрывается моноатомным слоем, коэффициент δ изменяется подобно работе выхода. Действительно, было найдено, что при небольшом количестве примеси между работой выхода φ и $\lg \delta_{max}$ существует линейная зависимость и что соотношение этих величин практически не зависит от природы загрязнителя. В случае вольфрамовой мишени измерения выполнялись при нанесении на поверхность слоев тория [43, 44], бария [44] и натрия [46]. В этих трех опытах величина $-d(\lg \delta_{max})/d\varphi$ оказалась равной соответственно 0,11, 0,12 и 0,13 $эв^{-1}$. Измерения Мак-Кэя указывают на то, что в случае нанесения на поверхность натрия, после того как работа выхода упала от 4,54 до 2,6 *эв*, для чистого вольфрама при дальнейшем уменьшении работы выхода возрастание $\lg \delta_{max}$ происходит быстрее, чем линейно.

Вулдридж [25] на основе своей теории произвел оценку ожидаемого значения $d(\lg \delta_{max})/d\varphi$ для вольфрама. Для этого необходимо было сделать разумное предположение о том, каким образом поглощение вторичных электронов металлом зависит от энергии. На основе определенных предположений Вулдридж предсказал значение $-d(\lg \delta_{max})/d\varphi$ для вольфрама, равное 0,11 $эв^{-1}$, что оказалось в неожиданно хорошем согласии с экспериментальными данными.

Нетрудно видеть, что хотя при уменьшении φ и следует ожидать возрастания δ_{max}, влияние работы выхода в этом случае значительно меньше, чем в случае термоэлектронной эмиссии. Энергия вторичных электронов

---

[1]) Сахтлер [108] на основании экспериментальных данных пришел к полуэмпирической формуле для работы выхода. Он нашел, что работа выхода зависит от потенциала ионизации I_i и плотности заполнения поверхности кристалла Δ. Для чистых металлов с точностью до $\pm 0{,}1$ *эв*, $\varphi = 1{,}58 \pm 2{,}47\Delta I_i$. Исключение составляют Co, Zn, Li, Be, для которых получается завышенное значение, и Pb и Th, для которых значение φ получается заниженным.— *Прим. ред.*

[2]) В области малых энергий соотношение между коэффициентами δ для различных элементов может меняться. Например, из табл. 24 видно, что δ_{max} для Ag много больше, чем для Ba. Однако Брюнинг [42] показал, что при энергии первичных электронов ниже примерно 30 *эв* отношение значений δ для этих металлов меняется на обратное.

превосходит то изменение работы выхода, которого можно достигнуть при нанесении поверхностного слоя, чего нельзя сказать об энергии термоэлектронов. Например, Сикстус [43] показал, что если предположить, что вторичные электроны имеют максвелловское распределение со средней энергией 10 *эв*, то изменение работы выхода на 2 *эв* вызовет увеличение вторичной электронной эмиссии в $e^{0,2} = 1,21$ раза. С другой стороны, в случае термоэлектронной эмиссии, когда температура электронов порядка 0,2 *эв*, электронная эмиссия возрастает в $e^{10} = 2,2 \cdot 10^4$ раз.

3. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ ОТ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Большинство ранних работ, посвященных определению коэффициента δ, потеряли свое значение вследствие того, что поверхность мишени в этих опытах не была достаточно чистой. В частности, значительные ошибки возникают при исследовании поверхностей легко окисляющихся веществ, если слой окиси, покрывающей поверхность, настолько велик, что в нем создается заметная доля вторичных электронов. Влияние моноатомных слоев на коэффициент δ незначительно и обусловливается только изменением работы выхода, которое, как было показано в п. 2 настоящего параграфа, не оказывает существенного влияния.

Несомненное различие наблюдалось между коэффициентами вторичной эмиссии для гладкой и шероховатой поверхностей одного и того же материала [23], но этот эффект, по-видимому, обусловлен только тем, что, покидая шероховатую поверхность, вторичные электроны испытывают большее поглощение.

4. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ ОТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Проделанные наблюдения показывают [48, 49], что для одиночных кристаллов меди и никеля и для поликристаллических меди и никеля значение коэффициента δ не совпадает, хотя количественное различие и не является вполне определенным. Существование этого эффекта убедительно показали Нолл и Тейле [50], получившие электронно-оптическую картину, создаваемую вторичными электронами, испускаемыми серебряно-стальной поверхностью. На этой картине, очевидно, благодаря тому, что коэффициент δ для различных кристаллических граней неодинаков, ясно видна поликристаллическая структура поверхности.

Небольшое изменение δ (до 10%) наблюдалось для расплавленных металлов — свинца, сурьмы и висмута [51 [1]), 52]. Аналогичные измерения в точке Кюри [53—55] привели к противоречивым результатам, но, по-видимому, если здесь и имеет место изменение, то очень незначительное.

Тщательное исследование влияния изменения структуры железа, никеля и кобальта на коэффициент δ выполнил Вулдридж [56]. Он измерял энергию первичных электронов, при которой коэффициент δ точно равен единице. Поскольку в этом случае суммарный ток на мишень равен нулю, то для регистрации тока можно использовать очень точный нулевой метод и без труда регистрировать малые изменения δ. Если известен наклон кривой $\delta(E_p^0)$ вблизи точки $\delta = 1$, то можно найти изменение δ при постоянной энергии.

Используя этот метод, Вулдридж обнаружил, что переход $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе сопровождается резким изменением δ на 1—2%, а преобразование гексагональной структуры кобальта в гранецентрированную — изменением δ на 0,4%. Магнитное превращение никеля вызывает изменение δ менее чем на 0,3%.

Подобный же метод использовали Вулдридж и Хартман [57] для изучения эффекта преобразования сплава Cu_3Au от упорядоченного состояния к

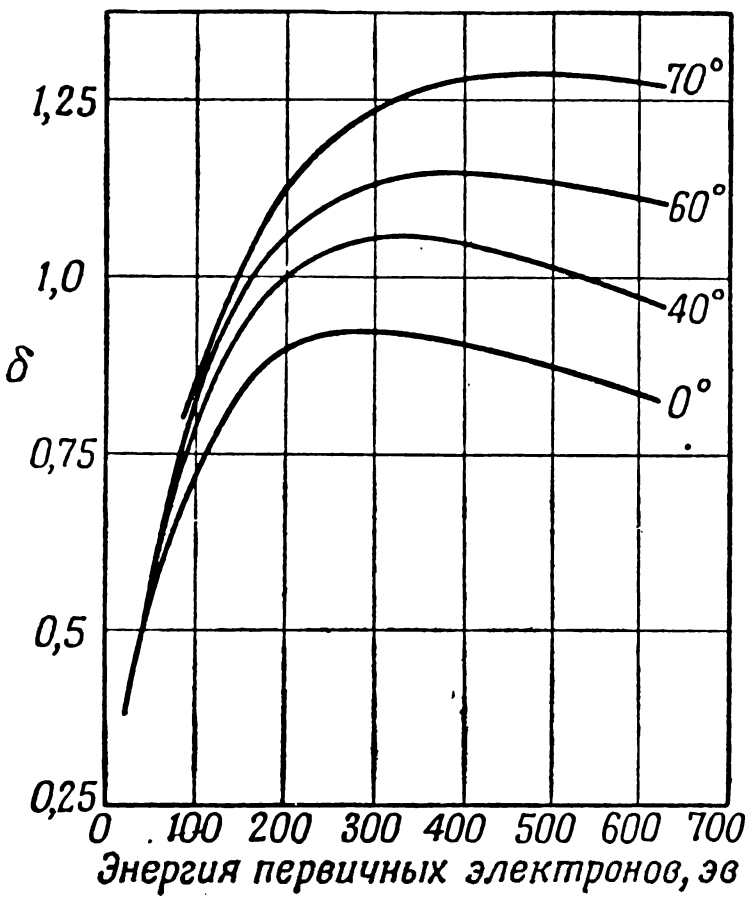
[1]) Цитируется Брюннером в работе [3].

беспорядочному. Они обнаружили, что δ для образца Cu_3Au с упорядоченной структурой отличается от δ для такого же образца с беспорядочной структурой не более чем на 1—2%.

5. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основываясь на теории вторичной эмиссии Вулдриджа, следует ожидать, что скорость образования вторичных электронов в твердом теле будет, грубо говоря, пропорциональна кубу постоянной решетки a, т. е. температурный коэффициент вторичной эмиссии должен быть такого же порядка, что и коэффициент объемного расширения. Трелоар и Лэндон [55] и Вулдридж [56] обнаружили, что температурный коэффициент вторичной эмиссии для Fe, Ni и Co, если он вообще существует, очень мал. Это свидетельствует о том, что увеличение числа вторичных электронов в металле в значительной степени компенсируется увеличением их поглощения до того, как они покинут металл. Поглощение вторичных электронов означает, что они теряют свою энергию, передавая ее электронам металла таким же способом, каким они сами получили ее от первичных электронов [1]).

6. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА δ ОТ УГЛА ПАДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ



Фиг. 149. Зависимость δ от энергии первичных электронов E^0_p при различных углах падения на полированную мишень из карбида никеля.

Цифры около каждой кривой означают угол падения.

По мере того как угол падения пучка первичных электронов увеличивается, все бóльшая доля первичных электронов будет создавать вторичные электроны в области, достаточно близкой к поверхности, чтобы они могли выйти из металла без поглощения. Таким образом, при увеличении угла падения [2]) коэффициент δ должен возрастать. Это и наблюдалось в целом ряде опытов [58—62]. Брюнинг и де Бур [61] показали также, что возрастание коэффициента δ при увеличении угла падения является наибольшим при высоких энергиях первичных электронов. На фиг. 149 приведены кривые для карбида никеля, иллюстрирующие результаты опыта Брюнинга и де Бура. Они имеют как раз такую форму, какую и следовало ожидать, так как средняя глубина, на которой создают вторичные электроны, растет с энергией (см. § 3) [3]).

7. ГЛУБИНА, НА КОТОРОЙ ОБРАЗУЮТСЯ ВТОРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Средняя глубина, на которой в литии создаются вторичные электроны при энергии первичных электронов 500 *эв*, составляет согласно оценке около 30 Å. Это значение получено в результате несложных вычислений по данным

---

[1]) См. также [109].— *Прим. ред.*

[2]) У автора — угла испускания, что, несомненно, следует считать опечаткой.— *Прим. перев.*

[3]) В работе [110] приведены результаты исследования зависимости вторичной электронной эмиссии от угла падения пучка электронов с энергией порядка 1,3 *Мэв*.— *Прим. ред.*

опыта Брюнинга и де Бура [61], в котором измерялся коэффициент δ при различных углах падения первичных электронов.

Были также сделаны попытки оценить глубину зарождения, используя для этого метод „нанесения слоя". При этом на мишень наносится слой того вещества, в котором измеряется глубина создания вторичных электронов. Когда слой еще очень тонок (несколько атомных размеров), то, если не учитывать эффекта изменения работы выхода, обусловленного существованием пленки, наблюдаемое значение коэффициента δ практически определяется металлом, на который наносится слой. Когда толщина слоя достаточно велика, δ определяется уже материалом слоя. Глубину зарождения вторичных электронов можно оценить, находя минимальную толщину слоя, при котором δ определяется наносимым материалом. Таким способом, нанося слой платины на подложку из алюминия, Копелэнд [63] нашел, что при энергии первичных электронов 500 *эв* средняя глубина, на которой создаются вторичные электроны, соответствует 15 атомным слоям, а при энергии первичных электронов, равной 2000 *эв*,— примерно 100 атомным слоям [1]).

8. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Несмотря на то, что в последнее время имеется мало работ, посвященных угловому распределению вторичных электронов, покидающих мишень, еще в ранней работе было показано, что в широком интервале изменения угла интенсивность в данном направлении, грубо говоря, пропорциональна косинусу угла ψ между этим направлением и нормалью к поверхности. Однако при больших углах интенсивность с увеличением ψ уменьшается гораздо быстрее [6]. Теория Кадышевича определяет зависимость коэффициента вторичной эмиссии от угла ψ следующей формулой:

$$\delta(\psi) = \frac{k \cos^2 \psi}{1 + \frac{0{,}73\,\Lambda_2}{\Lambda_1} \cos \psi}.$$

Эта формула завышает скорость уменьшения δ при больших углах. Однако при ее выводе не принималось во внимание преломление электронных волн при прохождении через поверхность. Введение поправки на преломление должно уменьшить скорость изменения $\delta(\psi)$ при больших углах.

9. ВРЕМЯ, ТРЕБУЮЩЕЕСЯ ДЛЯ ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Оценка времени, требующегося для освобождения вторичных электронов, была остроумным способом получена Вангом [64] и Гринблаттом и Миллером [65]. Они заменили отражающую пластину отражательного клистрона поверхностью, испускающей вторичные электроны, и установили, что клистрон работает удовлетворительно вплоть до частоты 4000 *мгц*. Они вычислили, что это возможно только в том случае, если время, требующееся для испускания вторичных электронов, не превышает $5 \cdot 10^{-11}$ *сек*.

10. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

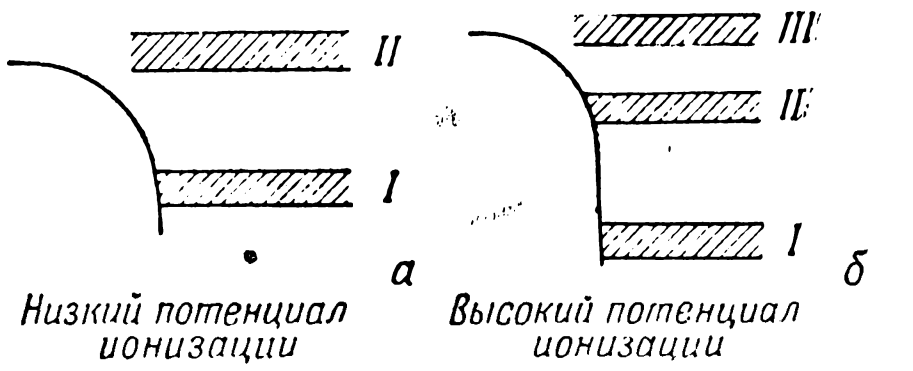
Коэффициент вторичной электронной эмиссии для различных металлических соединений намного больше, чем для чистых металлов. Измерения в этом случае оказываются, однако, значительно менее точными, поскольку коэффициент δ до некоторой степени зависит от предыстории образца.

---

[1]) Поскольку работа выхода слоя толщиной в несколько атомных размеров отличается от работы выхода твердого тела из того же вещества, то, если работа выхода оказывает заметное влияние на δ, этот метод может оказаться ошибочным. См., например, работу Кадышевича [31].

В табл. 25, расширенной по сравнению с подобной же таблицей в статье Мак-Кэя, приведены значения δ_{max} и E_{max} для некоторых соединений, а также две другие константы — E_1 и E_{11}. Они представляют собой нижнее и верхнее значения энергии первичных электронов, при которых коэффициент δ равен единице. Из того, что сказано в § 2, п. 1, ясно, что эти величины играют значительную роль при измерении δ для диэлектриков.

Из данных, приведенных в табл. 25, видно, что соединения электроположительных металлов имеют высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии. Ранее, в п. 1 и 2, указывалось, что теория Вулдриджа предсказывает высокое значение δ для веществ, имеющих большую постоянную решетки, малую энергию Ферми и небольшую работу выхода. Электроположительные металлы удовлетворяют этим условиям, однако было обнаружено, что коэффициент δ для них мал. Это было приписано тому обстоятельству, что вследствие большого атомного объема связь валентных электронов с полем решетки металла должна быть очень слабой. А это означает, что большое значение имеют такие столкновения между первичными электронами и эффективно свободными электронами, при которых импульс не передается решетке и, следовательно, значение δ получается уменьшенным. Для соединений металлов, однако, постоянная решетки велика и средняя энергия Ферми мала, но поле решетки намного сильнее и поэтому столкновения с электронами, являющимися эффективно свободными, значительно менее вероятны. Таким образом, следует ожидать, что такие материалы будут обладать очень хорошими эмиссионными характеристиками.



Фиг. 150. Диаграмма энергетических уровней для двух соединений с различными потенциалами ионизации.

Соединения с низким потенциалом ионизации обозначены в табл. 25 курсивом. Жирным шрифтом указаны соединения с высоким потенциалом ионизации. Брюнинг и де Бур [67] объяснили существенное отличие коэффициентов вторичной эмиссии для этих двух случаев с точки зрения положения наивысших энергетических полос.

На фиг. 150 приведены две диаграммы энергетических состояний: *а* — для соединения с малым потенциалом ионизации и *б* — для соединения с высоким потенциалом ионизации. В случае *а* все уровни полосы *I* заняты. Незанятая полоса *II* находится в таком положении, что электрон, находящийся на одном из ее уровней, обладает энергией, достаточной для того, чтобы он мог выйти из металла. Электроны, перешедшие из полосы *I* в полосу *II*, не могут вернуться в полосу *I*, потому что все ее уровни заняты. Так как их энергия достаточно велика, они покидают металл. В случае *б* электроны, перешедшие из полосы *I* в наинизшую свободную полосу *II*, еще не обладают энергией, достаточной для выхода из металла. Прежде чем они смогут выйти из металла, они должны перейти на один из уровней полосы *III*. Однако часть электронов из полосы *III*, вместо того чтобы выйти из металла, вернется в полосу *II*, которая остается практически незанятой. Таким образом, можно ожидать, что в случае *б* выход вторичных электронов будет намного меньше, чем в случае *а*. В качестве примера рассмотрим KBr. Флейшман [74] показал, что фотоэлектроны освобождаются из этого соединения под действием длинноволновой части спектра поглощаемого им света [1]). Это означает, что расположение полос в этом случае соответствует фиг. 150, *а* и следует ожидать высокого значения δ. Из табл. 25 видно, что для щелочногалоидных соеди-

[1]) См. обзор [111], посвященный фотоэффекту в металлах.— *Прим. ред.*

Величины δ_{max}, E_{max}, E_1 и E_{11} для некоторых диэлектриков

Вещество	δ_{max}	E_{max}, *в/в*	E_1, *в/в*	E_{11}, *в/в*	Литература
Щелочногалоидные соединения:					
LiF	5,6	—	—	—	[67]
NaF	5,7	—	—	—	[67]
NaCl	6,8	—	—	—	[67]
NaCl	6,0	600	20	1400	[68, 70]
KCl	7,5	—	—	—	[67]
RbCl	5,8	—	—	—	[67]
CsCl	6,5	—	—	—	[67]
NaBr	6,2	—	—	—	[67]
NaJ	5,5	—	—	—	[67]
KJ	5,5	—	—	—	[67]
CaF_2	3,2	—	—	—	[67]
BaF_2	4,5	—	—	—	[67]
Щелочные земли:					
BeO	3,4	2000	—	—	[69]
MgO	2,4	1500	—	—	[69]
MgO	4,0	400	—	—	[23]
CaO	2,2	500	—	—	[69]
SrO	2,6	500	—	—	[69]
BaO	2,3	1600	—	—	[69]
BaO	4,8	400	—	—	[23]
Оксидный катод (BaO, SrO)	8,0	1500	60	3 500	[72, 73]
	5—12	1400	40	—	[22]
Фосфóры:					
Виллемит	—	—	—	3000—7000	[19]
»	—	—	—	5000—10000	[14]
»	—	—	—	20000	[71]
Сульфид цинка	—	—	—	6000—9000	[14]
Вольфрамат кальция	—	—	—	3000—5000	[14]
Стекло:					
Пирекс	2,3	400	<40	2400	[16, 20]
Нонекс	—	340	—	3000—5000	[14, 71]
Содовое	2,1	300	—	900	[21]
Защитное	1,9	330	<60	1700	[20]
Шлифованное	3,1	420	—	3800	[20]
Кварцевое	2,1—2,9	400—440	30—50	2300	[20]
Разное:					
MoS_2	1,10	—	—	—	[67]
MoO_2	1,09—1,33	—	—	—	[66]
WS_2	0,96—1,04	—	—	—	[67]
Ag_2O	0,90—1,18	—	—	—	[66]
Cu_2O	1,19—1,25	—	—	—	[67]
Al_2O_3	1,5—4,8	350—1300	20	1200—1700	[23, 20, 21, 70]
Слюда	2,4	300—380	20—30	1000—3500	[17, 20, 21, 70]

ений коэффициент δ_{max} равен примерно 6. С другой стороны, Флейшман указал на то, что в случае Cu_2O, для которого работа выхода равна 5,4 *эв*, наибольшая энергия, поглощаемая при переходе электрона в незаполненную полосу, составляет 2 *эв*, что совершенно недостаточно для испускания фотоэлектронов. Очевидно, положение энергетических полос в этом соединении соответствует фиг. 150, *б*, и поэтому здесь можно предсказать невысокое значение δ. В табл. 25 приведено значение δ_{max} для Cu_2O, равное 1,2.

11. ОЧЕНЬ ВЫСОКИЕ КАЖУЩИЕСЯ ЗНАЧЕНИЯ δ ПРИ НАНЕСЕНИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ — ЭФФЕКТ МОЛТЕРА

Нанесение на поверхность неметаллических слоев в некоторых случаях приводит к очень сложным эффектам, в результате которых коэффициент δ увеличивается до очень больших значений. Например, в случае так называемого эффекта Молтера, или эмиссии тонких пленок, было получено кажущееся значение δ до 1000 [75—81].

Этот эффект наблюдался при бомбардировке электронами сложной мишени, состоящей из алюминиевой пластинки, покрытой тонким слоем окиси, на которую в свою очередь был нанесен тонкий слой Cs_2O. Поскольку коэффициент δ для слоя Cs_2O больше единицы, из него испускается больше электронов, чем их падает, и слой заряжается положительно. Этот положительный заряд создает в слое окиси алюминия очень сильное электростатическое поле, достаточное для того, чтобы вызвать автоэлектронную эмиссию алюминиевой пластинки. Моаль [78] произвел оценку величины градиента потенциала, обусловливающего эту автоэлектронную эмиссию, и нашел, что при толщине слоя окиси алюминия 2000 Å и при разности потенциалов от 10 до 40 *в* градиент потенциала может составить величину порядка 10^6 *в/см*, что достаточно для того, чтобы имела место автоэлектронная эмиссия. Значение процесса автоэлектронной эмиссии было также показано Вольфом [81], который нанес на металл тонкий слой кварца и измерял эмиссию очень тонкой пленки платины, нанесенной на кварц. Он обнаружил, что величина δ заметно зависит от поля, вырывающего электроны из металла.

Очень высокое значение δ, наблюдаемое в случае эффекта Молтера, при непрерывной бомбардировке весьма быстро уменьшается (δ может уменьшиться в 10 раз в течение первой минуты электронной бомбардировки).

Значение δ для слоя изолирующего материала решающим образом зависит от толщины этого слоя. Так, Гейер [82] нашел, что для NaCl на Ni коэффициент δ_{max} возрастает примерно от 1,4 для чистого металла до примерно 10 при слое толщиной 30 атомных слоев и затем снова уменьшается примерно до единицы при толщине 1000 атомных слоев. Он показал также, что это высокое значение δ_{max} при слое промежуточной толщины связано с действием автоэлектронной эмиссии.

В другой работе [67] указывается на влияние сопротивления слоя на наблюдаемое значение δ. Все факторы, относящиеся к определению δ для слоя диэлектрика, нанесенного на металл, изучены недостаточно. Дальнейшее рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей книги [1]).

Практическая проблема разработки удовлетворительных умножителей для телевидения вызывает особую необходимость в исследовании материалов, имеющих высокое и устойчивое значение δ. Наиболее целесообразным представляется применение сложной поверхности Ag — Cs_2O, Ag — Cs. На серебряной пластине создается составной слой серебра и Cs_2O, на который адсорбируется слой Cs. Такая поверхность обладает высоким и устойчивым значением коэффициента δ. Зворыкин, Мортон и Молтер [83] установили, что макси-

[1]) Для тонких слоев металлических полупроводников соответствующие данные приведены в работе [112].— *Прим. ред.*

мальное значение δ для такой поверхности составляет 8,4 при энергии первичных электронов 500 *эв*.

§ 5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ИСПУСКАЕМЫХ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Сравнение наблюдаемого энергетического спектра с теорией затрудняется недостатком точных сведений о поглощении вторичных электронов в металле и зависимости этого поглощения от энергии. Теория Вулдриджа, в которой не учитываются эффекты поглощения и рассеяния вторичных электронов в металле, предсказывает положение максимума кривой распределения при энергии порядка $E_0 + E_f - \mu - \varphi$. Эта энергия значительно выше той, при которой наблюдается максимум в экспериментах. Например если исходить из этого условия, то для серебра максимальным должен быть выход вторичных электронов с энергией 21 *эв*, тогда как экспериментально наблюдавшийся максимум имеет место при энергии 5,4 *эв* [84] или даже при еще меньшей [85]. Теория, однако, указывает на то, что энергия вторичных электронов должна быть невелика, иметь разброс порядка наблюдаемой величины и быть намного меньше энергии падающих первичных электронов. Все это находится в согласии с экспериментами.

С другой стороны, вследствие предположения, что первоначальная энергия всех электронов равна средней энергии Ферми E_F и что в результате столкновения они приобретают среднюю энергию E_0, теория Вулдриджа, естественно, не в состоянии предсказать детального распределения испускаемых электронов по энергиям.

Теория Кадышевича более успешно предсказывает форму кривой энергетического спектра, чем теория Вулдриджа. В соответствии с его теорией число вторичных электронов, энергия которых лежит в диапазоне от E_s до $E_s + dE_s$, определяется для случая падения первичных электронов перпендикулярно поверхности следующим выражением:

$$\Phi(E_s)\,dE_s = \frac{D\mu_0^{3/2}\lambda_2\Lambda_1}{l_2 E_p^0 (\varphi + E_0)^{5/2}} \left[1 - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_2 + l}\right)^{15}\right] \left[(\chi - 1) - \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \lg \frac{\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} + \chi}{\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} + 1}\right] E_s^{1/2}\,dE_s, \quad (5.41)$$

где D — константа, а $\chi = [(\mu + \varphi)/(\mu + \varphi + E_s)]^{1/2}$.

Положение максимума энергетического спектра, описываемого выражением (5.41), заметно зависит от работы выхода φ. Такая зависимость, вычисленная для нескольких случаев, приведена на фиг. 151, *а*.

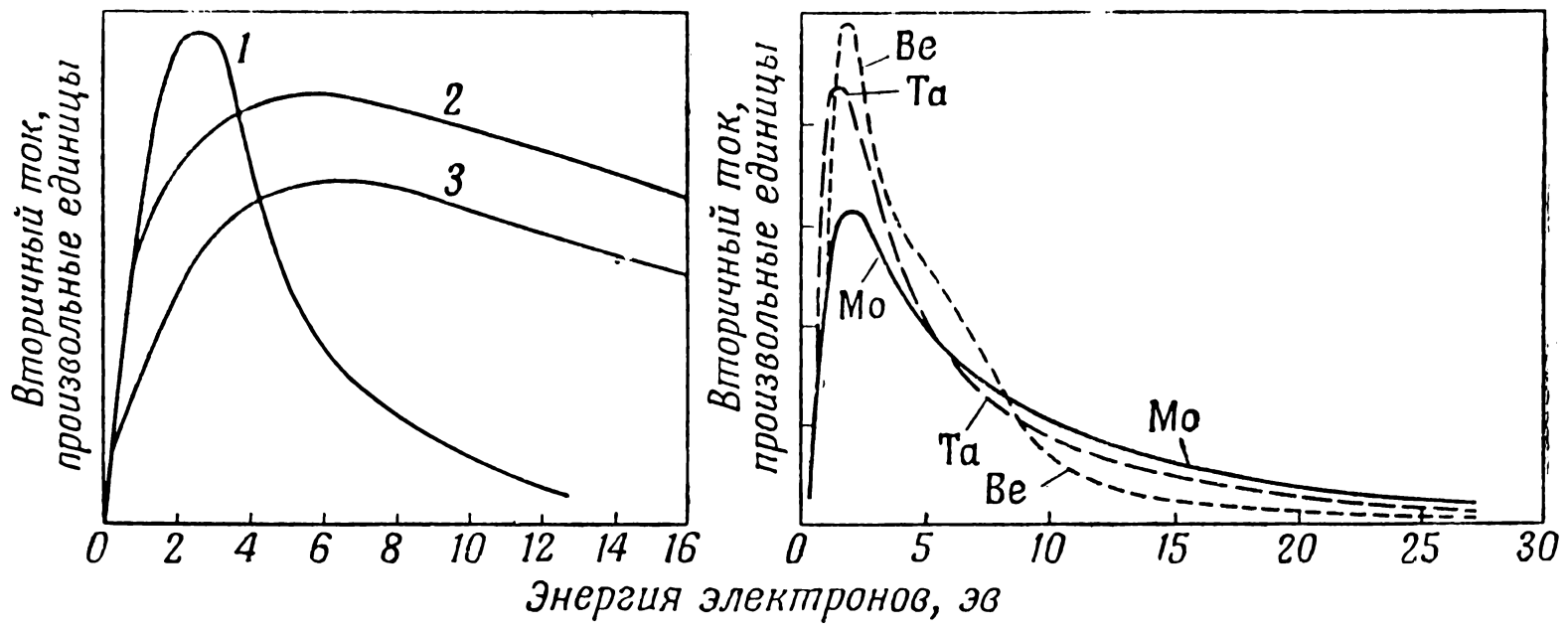
При измерении работы выхода от $\varphi = 1$ *эв* до $\varphi = 4$ *эв* положение максимума на кривой распределения сдвигается от 3 до 6 *эв*. Форма кривых распределения мало чувствительна к изменениям μ_0, и поэтому эти кривые могут дать достаточное представление об общем характере функции распределения для металлов с различной работой выхода.

На фиг. 151, *а* кривые *1* и *2* вычислены для случая $\Lambda_1/\Lambda_2 = 0{,}56$, т. е. для того случая, когда, как мы видели (см. § 3, п. 3), значение δ является максимальным. Кривая *3* вычислена для металла с такой же работой выхода, как и металл, к которому относится кривая *2*, но при $\Lambda_1/\Lambda_2 = 1$. Это вносит очень небольшое изменение в кривую распределения по энергиям и говорит о том, что распределение, как это и наблюдается, не должно сильно зависеть от энергии первичных электронов.

Детальное экспериментальное исследование энергетического спектра вторичных электронов для Mo, Ta и Be выполнил Коллат [24], который использовал для этого метод продольного магнитного поля, уже описанный в § 2, п. 2. Полученные им результаты приведены на фиг. 151, *б* [1]).

[1]) Рассмотрению вопроса о распределении вторичных электронов по энергиям посвящены также работы [113] для Cu, [114] для Mo и W, [115] для магниевых и бериллиевых сплавов, [116] для золота и обзор [117].— *Прим. ред.*

Результаты измерения энергетических спектров вторичных электронов при энергии первичных электронов до 1000 *эв* сведены вместе в табл. 26 подобно тому, как это сделано в статье Коллата.



Фиг. 151. *а* — энергетический спектр вторичных электронов, вычисленный для нескольких случаев Кадышевичем; *б* — наблюдаемый спектр вторичных электронов, испускаемых мишенями из Be, Ta, Mo при энергии первичных электронов 30 *эв*.

1 : $\mu = 5$ *эв*, $\varphi = 1$ *эв*; $\Delta_1/\Delta_2 = 0{,}56$;
2 : $\mu = 5$ *эв*, $\varphi = 4$ *эв*; $\Delta_1/\Delta_2 = 0{,}56$;
3 : $\mu = 5$ *эв*, $\varphi = 4$ *эв*; $\Delta_1/\Delta_2 = 1{,}0$.

Особенностью табл. 26 является необычайно большое расхождение результатов, полученных различными исследователями. Сходство заключается только в том, что во всех случаях наиболее вероятная энергия вторичных

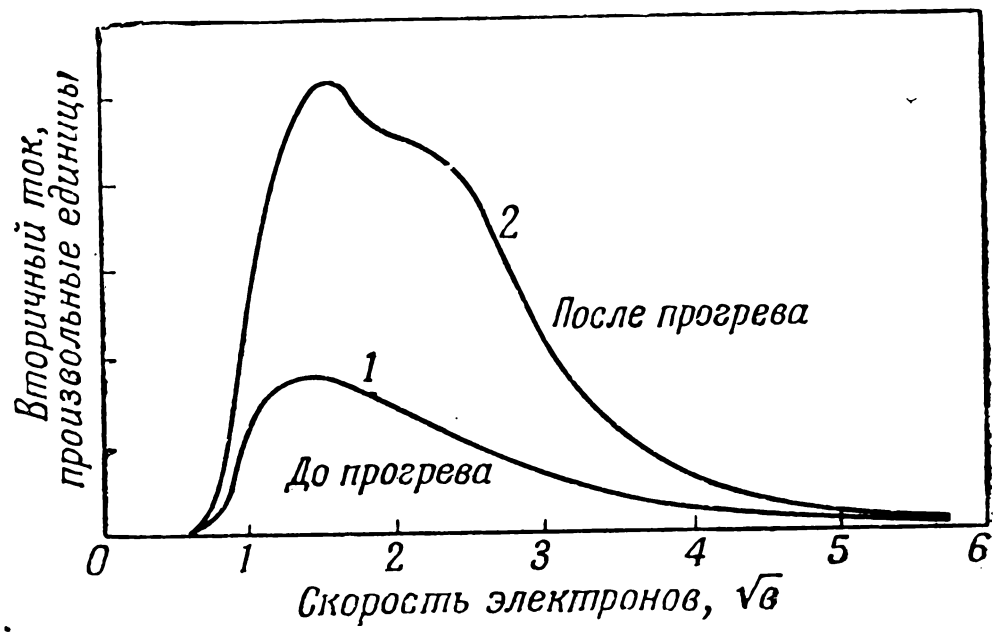
Таблица 26

Наиболее вероятная энергия вторичных электронов

Вещество	Энергия первичных электронов, *эв*	Наиболее вероятная энергия вторичных электронов, *эв*	Метод
Be	0—30	1,8	Пр. М. П. [24]
C (ламповая сажа)	24—1075	2	Т. П. [86]
C (графит)	100—1000	5,15	П. М. П. [87]
Al	36; 176	5—6	П. М. П. [88]
Cu	150	3,3	П. М. П. [1]
Cu	100—1000	5,15	П. М. П. [87]
Nb	0—150	4,5	П. М. П. [89]
Mo	0—150	3	П. М. П. [90]
Mo	7,5—1000	4	П. М. П. [91]
Mo	0—30	2,1	Пр. М. П. [24]
Pd	0—100	2	Т. П. [85]
Ag	150	5,4	П. М. П. [1]
Ag	0—100	2—3	Т. П. [85]
Ta	0—30	1,5	Пр. М. П. [24]
Pt	100—1000	5,15	П. М. П. [87]
Pt	0—100	2—3	Т. П. [85]
Au	150	5,4	П. М. П. [1]
Cs (светочувствительный слой)	50—300	1,3	Т. П. [92]

Т. П.— метод тормозящего потенциала; П. М. П.— метод поперечного магнитного поля; Пр. М. П.— метод продольного магнитного поля.

электронов очень мала, но сама величина энергии должна, по-видимому, сильно зависеть от состояния поверхности. На фиг. 152 приведены полученные Коллатом [24] кривые, показывающие, какое значение при определении энергетического спектра вторичных электронов имеет состояние поверхности. Кривая *1* представляет собой энергетический спектр электронов, испускаемых молибденовой пластиной, на которую испарением нанесен слой бериллия. Спектр получен сразу же после нанесения на пластину бериллия. Кривая *2* представляет собой тот же спектр, но снятый после того, как пластина в течение 10 *мин* прогревалась при температуре красного каления. Температурная обработка весьма заметно изменила как величину δ, так и энергетический спектр вторичных электронов.



Фиг. 152. Наблюдаемый спектр скоростей вторичных электронов, испускаемых тонкой бериллиевой пленкой.

Систематическое исследование влияния состояния поверхности на энергетический спектр было проведено Бронштейном [47]. Нанося тонкие слои серебра на никелевую основу, он обнаружил, что в начальной стадии испарения, когда работа выхода уменьшается, наблюдается непрерывное смещение наиболее вероятной энергии вторичных электронов E_s^{max} в сторону меньших значений. Это смещение продолжается до тех пор, пока работа выхода не достигнет минимума при толщине серебра 0,8—0,9 атомного слоя. При дальнейшем увеличении толщины слоя работа выхода опять возрастает, и в то же время E_s^{max} перемещается в сторону бóльших значений до тех пор, пока толщина не достигнет величины в 1,5 атомных слоя, при которой работа выхода становится такой же, как и у чистого серебра. Такое поведение измеряемых величин очень легко объясняется с точки зрения теории Кадышевича (см. фиг. 151, *а*).

Зависимость E_s^{max} от угла вылета вторичных электронов исследовали Кришнан и Фрумин [93]. Они обнаружили, что с увеличением угла E_s^{max} возрастает.

§ 6. ОТРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ

Определению коэффициента упругого отражения электронов от поверхности r в отличие от коэффициента вторичной эмиссии посвящено небольшое количество работ. Как уже отмечалось ранее (см. § 1, п. 1), в большинстве случаев при определении δ отраженные электроны не выделялись, что, однако, несущественно, если энергия первичных электронов превышает 100 *эв*.

Гимпель и Ричардсон [94] довольно точно определили коэффициент отражения медленных электронов от поверхности меди. Они установили, что энергетические спектры электронов в падающем и отраженном пучках совпадают и что в области энергии первичных электронов от 0,35 *эв* до нескольких *эв* значение коэффициента r составляет 0,24 с незначительным уменьшением при 0,85 *эв*.

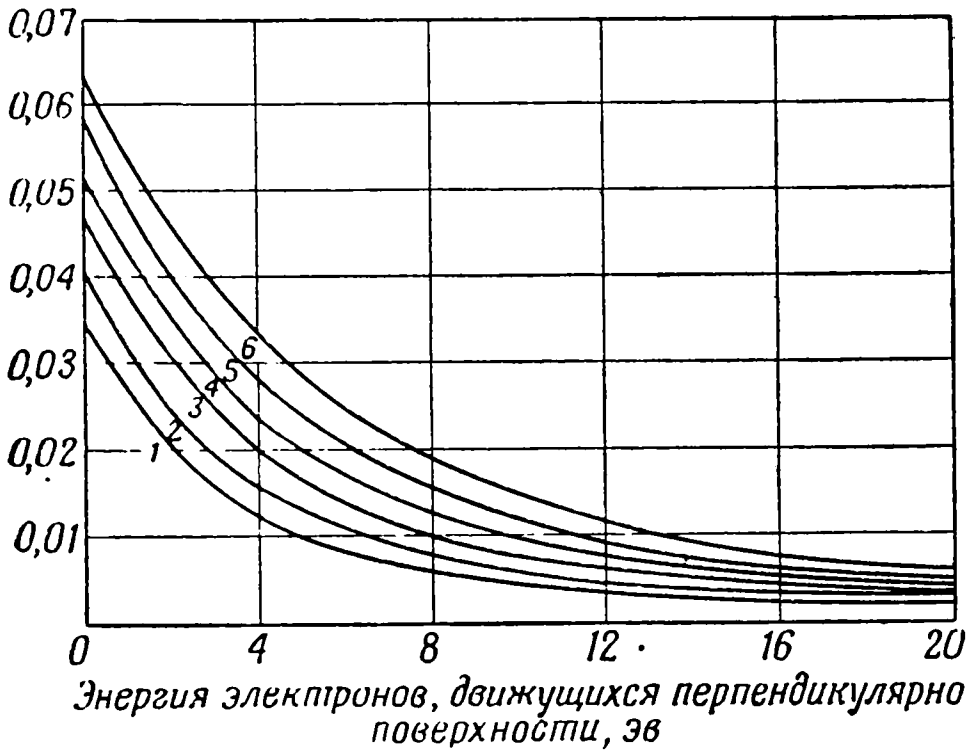
В табл. 27 приведены значения r, полученные Фарнсвортом [6, 95] при энергии первичных электронов от 5 до 10 *эв*.

Таблица 27

Коэффициент отражения r медленных электронов

Элемент	r	Элемент	r
Mg	0,40	Ag	0,40
Al	0,57	W	0,32
Ni	0,16	Pt	0,30
Pd	0,36	Au	0,39

Измерение r в области энергий от 2,5 до 25 *эв* для Ba, Ag и BaO выполнил Брюнинг [42]. Значение r, полученное им для Ag, несколько более $^1/_3$ значения, полученного Фарнсвортом, что еще раз указывает на важность того, чтобы поверхность была чистой. Поскольку медленные электроны, с которыми в этом случае приходится иметь дело, проникают в мишень на очень малое число атомных слоев, полученное значение r относится главным образом к поверхностным слоям, а не к основной массе вещества. Брюнинг обнаружил, что во всех трех случаях коэффициент r уменьшается при увеличении энергии. В случае отражения очень медленных электронов от BaO коэффициент r становится очень большим.



Фиг. 153. Коэффициент отражения r, вычисленный для случая отражения электронов от поверхности металла.

Кривые *1—6* относятся к глубине потенциальной ямы ($V_0 = \mu + \varphi$) металла соответственно 10, 12, 14, 16, 18 и 20 *эв*.

Вычисление r для металлов выполнил Мак-Колл [96]. Воспользовавшись гипотезой Нордгейма о силах изображения, он предложил для потенциальной энергии поля, в котором движутся первичные электроны, следующее выражение:

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= -V_0 = -\frac{\varepsilon^2}{4x_0} \quad \text{при} \quad x \leqslant x_0 \quad \text{(внутри металла)}, \\ V(x, y, z) &= -\frac{\varepsilon^2}{4x} \quad\quad\quad \text{при} \quad x \geqslant x_0 \quad \text{(вне металла)}. \end{aligned} \tag{5.42}$$

Дальнейшая задача заключается в решении волнового уравнения электронов, движущихся в этом поле. Коэффициент отражения будет определяться как квадрат отношения амплитуд падающей и отраженной электронных волн.

Для электронов с малой энергией теория дает выражение

$$r = \frac{h^2 V_0}{8\varepsilon^4 m}, \tag{5.43}$$

а для электронов с большим значением энергии E_x, движущихся перпенди-

кулярно поверхности,

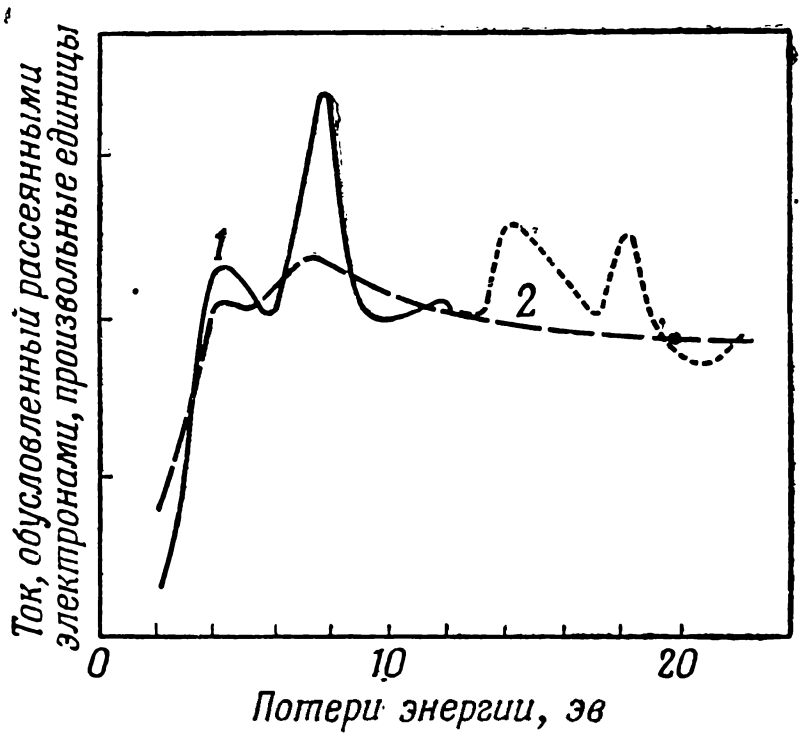
$$r \sim \frac{\hbar^2 V_0^4}{8\varepsilon^4 m E_x^3}. \qquad (5.44)$$

Результаты вычислений Мак-Колла в области значений V_0 от 10 до 20 *эв* приведены на фиг. 153. (Из табл. 24 видно, что $V_0 = \varphi + \mu$ для серебра составляет 10,2 *эв*, а для бария — 5,7 *эв*.) Кривые качественно согласуются с наблюдениями Брюнинга, но с увеличением энергии электронов спад происходит гораздо быстрее и вычисленные значения r становятся меньше найденных экспериментально.

§ 7. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ МИШЕНИ

Теперь остается рассмотреть те электроны, которые, вылетая с поверхности, обладают энергией, хотя и не равной энергии первичных электронов, но все же достаточно высокой, чтобы их нельзя было считать истинно вторичными. Ряд исследователей [84, 90, 97—100] показал, что структура максимумов и минимумов в энергетическом спектре этих электронов, т. е. электронов, рассеянных в результате неупругих столкновений в мишени, характерна для поверхности вещества, подвергающегося бомбардировке. Это явление было подробно изучено Рудбергом [1] для поликристаллических мишеней из Cu, Ag и Au и Тернбулом и Фарнсвортом для монокристалла серебра [101] [1]).

На фиг. 154 приведена кривая распределения по энергиям вблизи максимума, полученная Рудбергом [1] для меди. Эта кривая, хотя и относится к энергии первичных электронов 200 *эв*, типична и для других случаев. Вблизи пика отражения имеется глубокий минимум, указывающий на отсутствие неупругих столкновений с малыми потерями энергии. За ним следуют два основных максимума. У всех трех металлов, исследовавшихся Рудбергом, оба максимума находятся в области до 10 *эв*, причем наиболее резко выражен максимум для серебра при 3,9 *эв*.



Фиг. 154. Энергетический спектр электронов с начальной энергией 200 *эв*, неупруго рассеянных на поверхности меди. *1*— теоретическая кривая; *2*— экспериментальная

Чтобы получить некоторое представление о глубине, на которой происходит неупругое рассеяние, на серебро наносились пленки Ca, CaO, Ba и BaO известной толщины. Результаты указывают на то, что характер неупругого рассеяния определяется первыми несколькими атомными слоями вблизи поверхности. Фактически Рудберг предложил очень чувствительный метод исследования состояния поверхности, основанный на изучении энергетического спектра электронов, неупруго рассеянных от поверхности. Он показал, что при помощи этого метода можно легко обнаружить присутствие на 1 $см^2$ поверхности серебра $5 \cdot 10^{14}$ атомов Ca или CaO, т. е. меньше моноатомного слоя.

Результаты, полученные Тернбулом и Фарнсвортом [101] для монокристалла серебра, подобны результатам Рудберга для серебра поликристаллического. Они обнаружили два пика, соответствующие потерям энергии около

[1]) По этому вопросу см. также [118].— *Прим. ред.*

3,9 и 7,3 *эв*. Однако в отличие от поликристаллического серебра относительные интенсивности обоих пиков зависят как от энергии первичных электронов, так и от угла мишени вблизи диффрагирующих пучков.

Подробные вычисления распределения потерь энергии для электронов, рассеянных в чистой меди, выполнили Рудберг и Слетер [102]. Используя волновую функцию вида (5.9) и вычисляя в приближении Борна эффективные сечения столкновения, они, по существу, в своей теории следуют по тому же пути, что и Вулдридж в теории вторичной эмиссии. С другой стороны, в этом случае следует учитывать переходы с энергетических уровней наивысшей частично заполненной полосы (см. § 3, п. 1) на верхние незанятые уровни, когда еще электрон не выходит за пределы металла. Вероятность потери электроном данной энергии существенно зависит от распределения разрешенных энергетических состояний как в начальной, так и в конечной полосах, и целью теории, в частности, является описание этой зависимости. В тех случаях, когда речь идет об упруго рассеянных первичных электронах, которые не проникают в металл, или об электронах, которые, возбудив электроны металла, полностью теряют свою энергию, вопрос о потере энергии внутри металла вообще не возникает. Поэтому Вулдридж мог указать только среднюю энергию вторичных электронов, тогда как Рудберг и Слетер, учитывая детальное распределение энергетических уровней в начальной и конечной полосах, смогли предсказать вероятное распределение энергетических потерь. Для упрощения вычислений они предположили, что направления движения первичных электронов имеют случайную ориентацию. Это предположение, вероятно, оправдано беспорядочной ориентацией кристалликов металла и в некоторых случаях может наблюдаться как результат столкновений с ионами решетки в поверхностных слоях.

Поскольку каждому энергетическому уровню в определенной полосе соответствует волновой вектор $\boldsymbol{x}$, волновая функция уровня имеет вид

$$\psi_a(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{r}) = u_{a\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{r}},$$

т. е. такой же, как и уравнение (5.9). Индекс a характеризует определенную полосу. Если предположить, что падающие электроны имеют случайное распределение направления и что потери энергии малы по сравнению с первоначальной энергией электрона, то вероятность перехода с уровня $(a, \boldsymbol{x})$ на уровень $(b, \boldsymbol{x}')$ определится точно таким же выражением, каким определяется вероятность возбуждения электроном разрешенного оптического уровня атома, а именно:

$$p(a, \boldsymbol{x};\ b, \boldsymbol{x}') \sim |\boldsymbol{r}(a, \boldsymbol{x};\ b, \boldsymbol{x}')|^2 \lg\left(\frac{2k}{\varepsilon}\right), \tag{5.45}$$

где $\boldsymbol{x}\hbar$ — импульс падающего электрона и

$$\boldsymbol{r}(a, \boldsymbol{x};\ b, \boldsymbol{x}') = \int_{V_0} \psi_a^*(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{r})\, \boldsymbol{r}\, \psi_b(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{r})\, d\tau, \tag{5.46}$$

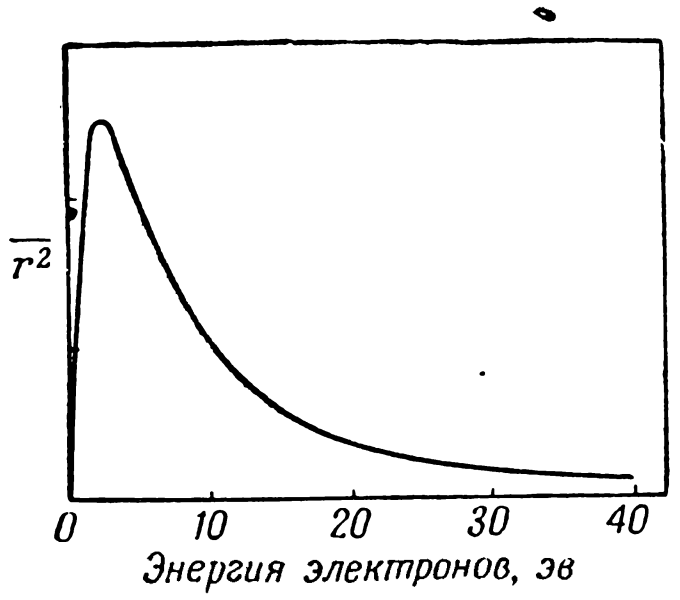
где V_0 — объем металла. Не считая логарифмического множителя, который при больших k слабо зависит от ε, эта вероятность практически равна вероятности оптического перехода с одного уровня на другой.

Чтобы оценить значение $\boldsymbol{r}(a, \boldsymbol{x};\ b, \boldsymbol{x}')$ при данном $\boldsymbol{x}'$, можно предположить, что $\boldsymbol{x} \approx \boldsymbol{x}'$, так как при малых изменениях импульса падающего электрона наблюдается острый максимум. Интеграл можно распространить на ячейку решетки, причем интеграл по объему ячейки должен быть нормирован на единицу. Эта операция имеет то преимущество, что начальная функция ψ_a практически становится волновой функцией, отвечающей d-состоянию свободного атома меди. Объясняется это тем, что полоса a представляет собой несколько расширенную вследствие возмущения соседними атомами полосу d-состояний. С другой стороны, волновая функция верхнего уровня ψ_b

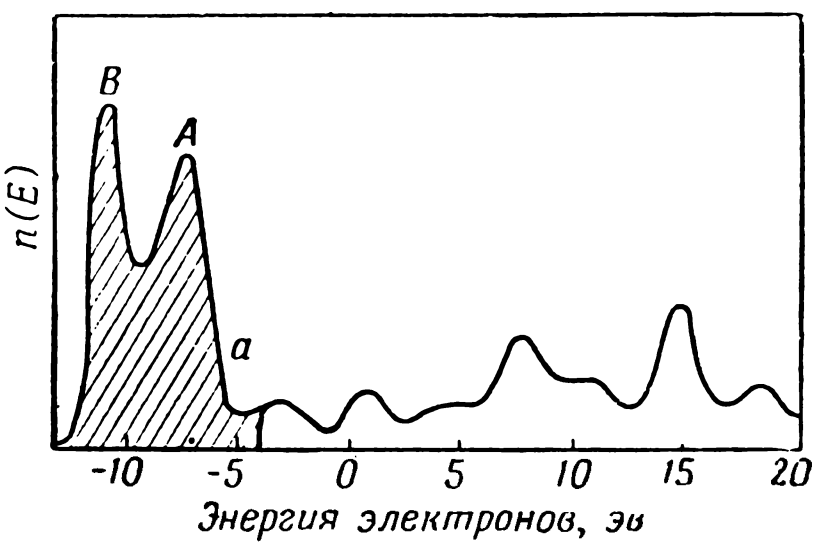
соответствует противоположному приближению почти свободных электронов и могла бы быть представлена плоской волной, если бы не необходимость соблюдения условия

$$\int \psi_a^* \psi_b \, d\tau = 0,$$

когда интеграл берется по всей ячейке кристаллической решетки. Это препятствие было устранено путем пренебрежения той частью плоской волны, которая соответствует электронам ячейки, находящимся в d-состоянии, т. е. теми электронами, момент количества движения которых около центра ячейки равен $6^{1/2}\hbar$. Слетер и Рудберг в этом приближении получили зависимость $|r|^2$ от энергии верхнего состояния $\varkappa'^2\hbar^2/2m$, приведенную на фиг. 155.



Фиг. 155. Средний квадратичный дипольный момент $\overline{r^2}$ в зависимости от энергии верхнего состояния, на которое совершается переход.



Фиг. 156. Распределение энергетических уровней в чистой меди.

$n(E)$ — число электронов, энергия которых находится в интервале от E до $E + dE$; заштрихованная область относится к занятым уровням полосы.

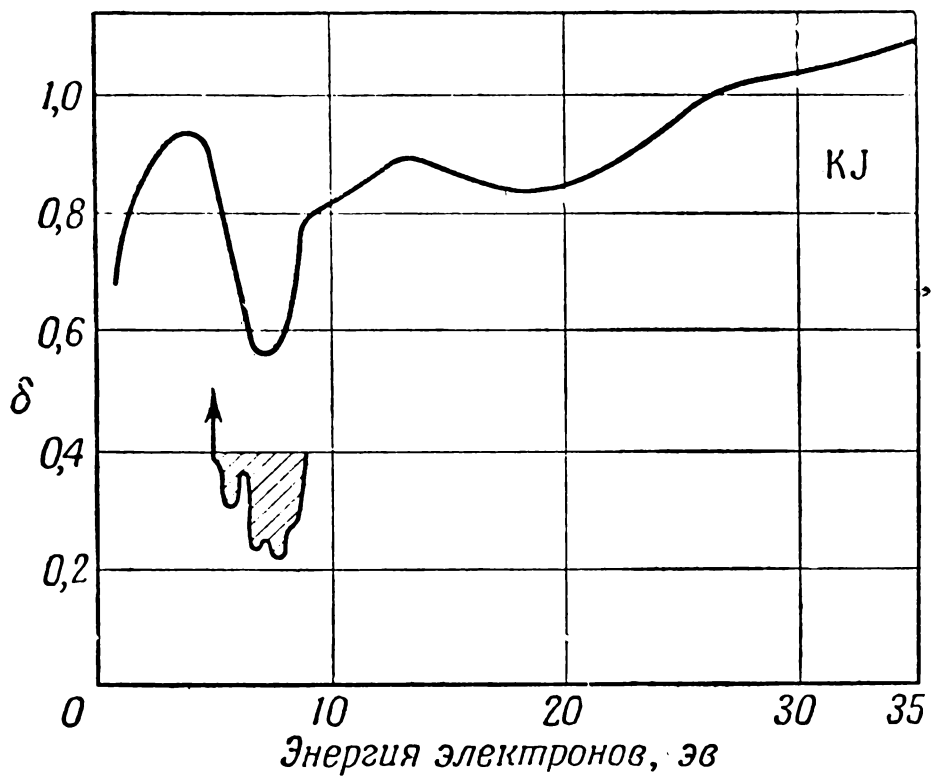
Чтобы получить окончательный результат, необходимо только использовать распределение энергетических уровней в верхней и нижней полосах и приписать каждому уровню значения $\varkappa$ и $\varkappa'$, учитывая при этом то обстоятельство, что переход на уровень $(b, \varkappa')$ может иметь место только с того уровня полосы a, для которого $\varkappa \approx \varkappa'$. Таким образом, определяется величина потери энергии при переходе на определенный уровень $(b, \varkappa')$, значение которой оказывается пропорциональным величине $|r|^2$ и плотности начальных состояний вблизи $\varkappa$.

Слетер и Рудберг, используя показанное на фиг. 156 распределение уровней и находя $|r|^2$ из выражения (5.46), определили распределение вероятности энергетических потерь, которое оказалось сопоставимым с наблюдаемым распределением, показанным на фиг. 154. Обе кривые хорошо согласуются между собой. В обоих случаях количество электронов, потерявших небольшую энергию, очень мало. Это обусловливается малой плотностью уровней в верхней части занятой полосы a (фиг. 156). Максимумы при 4,3 и 7 *эв* обусловлены соответственно пиками A и B на кривой распределения уровней. Однако теория предсказывала максимумы при 14 и 18 *эв*, не наблюдающиеся на опыте. Такое предсказание основывается на детальном рассмотрении верхней полосы и представляется неправдоподобным, поскольку для волновой функции верхнего состояния использовалось грубое приближение, при котором волна предполагалась плоской. Кроме того, возможность многократного рассеяния также является фактором, действующим в сторону сглаживания пиков в области высоких энергетических потерь.

1. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КРИВОЙ $\delta(E_p^0)$ ПРИ МАЛОЙ ЭНЕРГИИ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Когда энергия первичных электронов E_p^0 мала, на кривой зависимости δ от этой энергии наблюдается тонкая структура. Этот эффект также отчасти обусловлен неупругим рассеянием. Как обнаружили Рао [48] и Ричардсон [103], имеется близкое соответствие между кривой $\delta(E_p^0)$ и кривой возбуждения рентгеновских лучей для того же металла. В их измерениях не делалось различия между отраженными и вторичными электронами.

Некоторые вопросы корреляции между электронной эмиссией и оптическими свойствами твердого тела изучал Хилш [104]. В качестве мишени он использовал осажденные слои щелочногалоидных соединений. В каждом случае на кривой $\delta(E_p^0)$ в области малых энергий он обнаружил заметную тонкую структуру. На фиг. 157 показана типичная кривая для слоя иодистого калия. Там же показано положение (в шкале напряжений) полосы поглощения для KJ. Можно видеть, что нижняя граница полосы поглощения почти точно совпадает с максимумом на кривой $\delta(E_p^0)$ при 5 *эв*. Этот результат может быть истолкован на основе представления о неупругом рассеянии. Электрон, энергия которого менее 5 *эв*, не в состоянии вызвать перехода электрона металла с наивысшего уровня заполненной энергетической полосы соединения на низшие (незанятые) уровни более высокой полосы. Если же энергия падающих электронов выше 5 *эв*, то такой переход может осуществиться. Электроны, потерявшие таким способом свою энергию, уже не смогут выйти из металла в виде отраженных электронов. Таким образом, коэффициент δ, или, правильнее, коэффициент r, в этой области уменьшается при увеличении E_p^0.



Фиг. 157. Наблюдаемая зависимость δ от энергии первичных электронов для KJ в области малых энергий.

Небольшая заштрихованная диаграмма представляет собой спектр оптического поглощения KJ, т. е. зависимость интенсивности излучения проникающего через слой KJ от энергии кванта (в *эв*). Низкоэнергетичная граница полосы поглощения практически совпадает с максимумом на кривой $\delta(E^0{}_p)$.

Таблица 28

Корреляция между тонкой структурой кривой $\delta(E_p^0)$ и положением полосы поглощения для некоторых веществ

Кристалл	Энергия, при которой начинается уменьшение, *эв*	Длина волны, соответствующая этой энергии, Å	Наблюдаемая длинноволновая граница полосы оптического поглощения, Å
NaCl	7,3 ± 0,13	1690 ± 30	1700
KCl	7,1 ± 0,08	1740 ± 20	1750
KJ	4,8 ± 0,15	2570 ± 80	2600
LiF	11,5 ± 0,15	1070 ± 15	1080
NaF	9,2 ± 0,08	1340 ± 15	1320
CaF_2	10,4 ± 0,05	1190 ± 20	1215

Полученные Хилшом [104] результаты сведены в табл. 28, где для сопоставления приведены значения энергии электронов, соответствующей максимуму на кривой $\delta(E_p^0)$, и значения нижнего предела энергии полосы оптического поглощения. Соответствие получается поразительное.

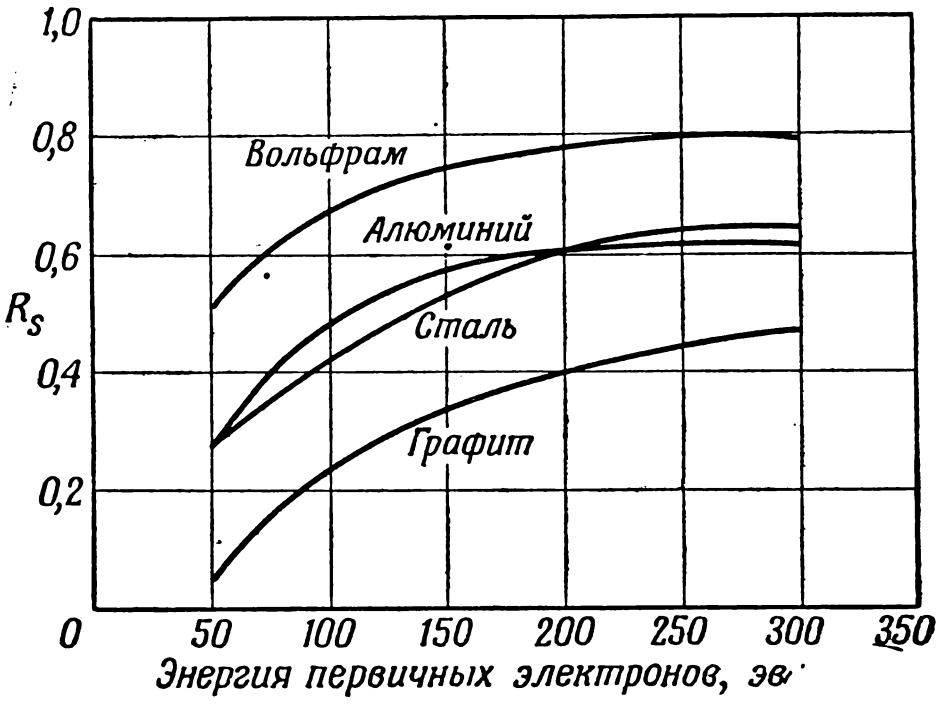
Замечательной особенностью результатов Хилша, приведенных на фиг. 157, является весьма высокое значение δ (которое при таких малых значениях E_p^0 должно быть обусловлено почти всецело отраженными электронами) для исследованных им соединений.

§ 8. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ С БОЛЬШЕЙ ЭНЕРГИЕЙ И ОТРАЖЕНИЕ ТАКИХ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ

Несмотря на то, что явления, связанные с прохождением через твердые вещества электронов, обладающих более высокой энергией, находятся до известной степени вне круга вопросов, охватываемых настоящей работой, мы все же кратко их рассмотрим.

Так как большая часть вторичных электронов по мере увеличения энергии первичных электронов продолжает испускаться с энергией всего лишь в несколько *эв*, энергетический спектр вторичных электронов при этом меняется незначительно.

При увеличении энергии первичных электронов значение коэффициента δ продолжает уменьшаться, но уменьшение становится очень медленным. Так, измерения Трампа и Ван де Граафа [105] показали, что в области изменения энергии от 50 до 300 *кэв* коэффициент δ уменьшается для вольфрама от 0,73 до 0,62, для стали от 0,38 до 0,28, для алюминия от 0,25 до 0,17 и для графита от 0,13 до 0,05.



Фиг. 158. Наблюдаемая зависимость от энергии первичных электронов отношения R_s числа вторичных электронов, имеющих энергию более 800 *эв*, к полному числу вторичных электронов, испускаемых с различных поверхностей при бомбардировке их быстрыми электронами.

Кроме того, увеличивается доля электронов, покидающих поверхность с высокой скоростью (неупруго рассеянных или „обратно диффундировавших“ электронов). Это ясно видно из кривых фиг. 158, которые вычислил Мак-Кэй [4] по данным Трампа и Ван де Граафа, представляющих собой зависимость от энергии первичных электронов отношения R_s числа вторичных электронов, энергия которых превышает 800 *эв* к полному числу испущенных электронов.

Если исследуемый материал имеет форму фольги толщиной несколько микрон и если первичные электроны обладают энергией, равной нескольким десяткам *кэв*, то вторичные электроны, имеющие малую энергию, могут вылетать также с обратной стороны фольги. При определенной толщине фольги число таких вторичных электронов может быть намного больше числа электронов, вылетающих с лицевой поверхности фольги. Кроме того, максимум энергетического спектра таких электронов имеет место при энергии, которая на несколько *эв* больше той энергии, которой соответствует

максимум на кривой распределения вторичных электронов, испускаемых лицевой поверхностью [106].

Детальное обсуждение этих явлений выходит за рамки настоящей книги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rudberg, Phys. Rev., **50**, 138 (1936).
2. Austin, Starke, Ann. d. Phys., **9**, 271 (1902).
3. Bruining, Die Sekundär-Elektronen-Emission fester Körper, Berlin, 1942.
4. McKay, Advances in Electronics, New York, 1948, p. 66.
5. Thomson G. P., Cochrane, Theory and Practice of Electron Diffraction, New York, 1939.
6. Farnsworth, Phys. Rev., **25**, 41 (1925).
7. Treloar, Proc. Phys. Soc., **48**, 488 (1936).
8. Hyatt, Smith, Phys. Rev., **32**, 929 (1928).
9. Van der Pol, Physica, **3**, 253 (1923).
10. Myers, Proc. Phys. Soc., **49**, 264 (1937).
11. De Lussanet, Hochfrequenztechn. u. El.-akust., **41**, 195 (1933).
12. Treloar, Wireless Eng. a. Exper. Wireless, **15**, 535 (1938).
13. Nelson, Journ. Appl. Phys., **9**, 592 (1938).
14. Martin, Headrick, Journ. Appl. Phys., **10**, 116 (1939).
15. Frerichs, Krautz, Phys. Zs., **40**, 229 (1939).
16. Mueller, Journ. Appl. Phys., **16**, 453 (1945).
17. Scherer, Arch. Elektrotechn., **34**, 143 (1940).
18. Piore, Morton, Journ. Appl. Phys., **11**, 153 (1940).
19. Nottingham, Journ. Appl. Phys., **8**, 762 (1937).
20. Salow, Zs. f. techn. Phys., **21**, 8 (1940).
21. Heimann, Geyer, Electrotechn. Nachr., **17**, 1 (1940).
22. Johnson, Phys. Rev., **73**, 1058 (1948).
23. Bruining, de Boer, Physica, **5**, 17 (1938).
24. Kollath, Ann. d. Phys., **39**, 19 (1941).
25. Fröhlich, Wooldridge, Phys. Rev., **56**, 562 (1939).
26. Fröhlich, Ann. d. Phys., **13**, 229 (1932).
27. Bethe, Ann. d. Phys., **5**, 325 (1930).
28. Becker, Ann. d. Phys., **2**, 249 (1929).
29. Кадышевич, Journ. of Phys. (CCCP), **2**, 115 (1940).
30. Кадышевич, Journ. of Phys. (CCCP), **4**, 341 (1941).
31. Кадышевич, Journ. of Phys. (CCCP), **9**, 431 (1945).
32. Warnecke, Journ. de Phys. et le Radium, **7**, 270 (1936).
33. Афанасьева, Тимофеев, ЖТФ, **4**, 953 (1937).
34. Bruining, Диссертация, Leiden, 1938.
35. Coomes, Phys. Rev., **55**, 519 (1939).
36. Copeland, Journ. Frankl. Inst., **215**, 435, 593 (1933).
37. Kollath, Ann. d. Phys., **33**, 285 (1938).
38. Kreft, Phys. Rev., **31**, 199 (1928).
39. Mahl, Jb. AEG Forschung, **6**, 33 (1939).
40. Petry, Phys. Rev., **26**, 346 (1925).
41. Petry, Phys. Rev., **28**, 362 (1926).
42. Bruining, Physica, **5**, 913 (1938).
43. Sixtus, Ann. d. Phys., **3**, 1017 (1929).
44. Treloar, Nature, **137**, 579 (1936).
45. de Boer, Bruining, Physica, **6**, 941 (1939).
46. McKay, Phys. Rev., **61**, 708 (1942).
47. Бронштейн, ЖТФ, **13**, 176 (1943).

48. Rao, Proc. Roy. Soc., **128A,** 41, 57 (1930).
49. Bekow, Phys. Zs., **42,** 144 (1941).
50. Knoll, Theile, Zs. f. Phys., **113,** 260 (1939).
51. Schwietzke, Диссертация, Berlin, 1937 (цитируется в работе [3]).
52. Морозов, ЖЭТФ, **11,** 410 (1941).
53. Тартаковский, Кудрявцева, Zs. f. Phys., **75,** 137 (1932).
54. Hayakawa, Sci. Rep. Tokoku Univ., **22,** 934 (1933).
55. Treloar, Landon, Proc. Phys. Soc., **50,** 625 (1938).
56. Wooldridge, Phys. Rev., **58,** 316 (1940).
57. Wooldridge, Hartman, Phys. Rev., **58,** 381 (1940).
58. Bruining, Physica, **3,** 1046 (1936).
59. Лукьянов, Бернатович, ЖЭТФ, **7,** 856 (1936).
60. Muller, Zs. f. Phys., **104,** 475 (1937).
61. Bruining, de Boer, Physica, **5,** 901 (1938).
62. Лукьянов, Phys. Zs. Sowjetunion, **13,** 123 (1938).
63. Copeland, Phys. Rev., **58,** 604 (1940).
64. Wang, Phys. Rev., **68,** 284 (1945).
65. Greenblatt, Miller, Phys. Rev., **72,** 160 (1947).
66. Афанасьева, Тимофеев, Phys. Zs. Sowjetunion, **10,** 831 (1936).
67. Bruining, de Boer, Physica, **6,** 834 (1939).
68. Вудынский, ЖТФ, **9,** 271 (1939).
69. Geyer, Ann. d. Phys., **42,** 241 (1942).
70. Hintenberger, Zs. f. Phys., **114,** 98 (1939).
71. Nelson, Journ. Appl. Phys., **9,** 592 (1938).
72. Pomerantz, Journ. Frankl. Inst., **241,** 415 (1946).
73. Pomerantz, Journ. Frankl. Inst., **242,** 41 (1946).
74. Fleischman, Zs. f. Phys., **84,** 717 (1933).
75. Malter, Phys. Rev., **49,** 478 (1936).
76. Malter, Phys. Rev., **50,** 48 (1936).
77. Mahl, Zs. f. techn. Phys., **18,** 559, (1937).
78. Mahl, Zs. f. techn. Phys., **19,** 313 (1938).
79. Koller, Johnson, Phys. Rev., **52,** 519 (1937).
80. Mühenpfordt, Zs. f. Phys., **108,** 698 (1938).
81. Wolff, Ann. d. Phys., **39,** 591 (1941).
82. Geyer, Ann. d. Phys., **41,** 117, (1942).
83. Zworykin, Morton, Malter, Proc. Inst. Rad. Eng., **24,** 351 (1936).
84. Rudberg, Proc. Roy. Soc., **127A,** 111 (1930).
85. Langenwalter, Ann. d. Phys., **24,** 273 (1935).
86. Becker, Ann. d. Phys., **78,** 228 (1925).
87. Sharman, Proc. Cambr. Phil. Soc., **23,** 523, 922 (1927).
88. Brinsmade, Phys. Rev., **30,** 494 (1927).
89. Haworth, Phys. Rev., **50,** 216 (1936).
90. Haworth, Phys. Rev., **48,** 88 (1935).
91. Soller, Phys. Rev., **36,** 1212 (1930).
92. Пятницкий, Phys. Ber., **20,** 437 (1939).
93. Krishnan, Frumin, ЖТФ, **11,** 317 (1941).
94. Gimpel, Richardson, Proc. Roy. Soc., **182A,** 17 (1943).
95. Farnsworth, Phys. Rev., **20,** 358 (1922).
96. MacColl, Phys. Rev., **56,** 699 (1939).
97. Brown, Whiddington, Nature, **119,** 427 (1927).
98. Whiddington, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., **1,** 242 (1928).
99. Haworth, Phys. Rev., **37,** 93 (1931).
100. Haworth, Phys. Rev., **42,** 906 (1932).
101. Turnbull, Farnsworth, Phys. Rev., **54,** 509 (1938).
102. Rudberg, Slater, Phys. Rev., **50,** 150 (1936).

103. Richardson, Proc. Roy. Soc., **128A,** 63 (1930).
104. Hilsch, Zs. f. Phys., **77,** 427 (1932).
105. Trump, van de Graaff, Journ. Appl. Phys., **18,** 327 (1947).
106. Wecker, Ann. d. Phys., **40,** 405 (1941).
107*. Jamomoto, Okuda, Appl. Sci. Res., **5B,** 144 (1955).
108*. Sachtler, Zs. Elektrochem., **59,** 119 (1955).
109*. Böttger, Wiss. Zs. Martin-Luther Univ. Mat.-naturwiss. Reiche **4,** № 4 (1955).
110*. Shatas, Marschall, Pomerantz, Phys. Rev., **102,** 682 (1956).
111*. Вонсовский, Соколов, Векслер, Усп. физич. наук, **56,** вып. 4, 477 (1955).
112*. Конозенко, Усп. физич. наук, **52,** вып. 4, 561 (1954).
113*. Dexter, Phys. Rev., **103,** 107 (1956).
114*. Harrower, Phys. Rev., **104,** 52 (1956).
115*. Лепешинская, Тумарин, ЖЭТФ, **24,** 1933 (1954).
116*. Pettus, Blosser, Hereford, Phys. Rev., **101,** № 1 (1956).
117*. Simpson, McCraw, Marton, Phys. Rev., **104,** 64 (1956).
118*. Baroody, Phys. Rev., **101,** 1679 (1956).
119*. Morant, Proc. Phys. Soc., **68B,** 513 (1955).
120*. Моргулис, Усп. физич. наук, **53,** вып. 4, 501 (1954).
121*. Pines, Rev. Mod. Phys., **28,** № 3 (1956).
122*. Seeger, Zs. f. Phys., **141,** 221 (1955).

Глава 6

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Как это было отмечено в гл. 1 при рассмотрении возможных типов столкновений электронов с атомами, существуют столкновения, которые могут сопровождаться излучением. В настоящей главе будут рассматриваться именно такие столкновения. Прежде всего рассмотрим столкновения, сопровождающиеся излучением, при которых происходит захват электрона. Например, положительный ион может нейтрализоваться, захватив на свободную орбиту электрон и переходя в связанное состояние; при этом он излучает избыточную энергию, появившуюся в результате этого акта. Подобным же образом и нейтральный атом может захватить электрон, образуя отрицательный ион; в этом случае, как будет показано в § 2, п. 4, возможность такого процесса лимитируется отсутствием в отрицательном ионе соответствующих связанных состояний. Подобные процессы захвата электрона можно рассматривать как оптический переход электрона из свободного состояния (со сплошным энергетическим спектром) в связанное состояние. В поле атомов и молекул (как нейтральных, так и ионизованных) могут происходить оптические переходы также из одного свободного состояния в другое. Такие переходы, в частности, обусловливают возникновение сплошного спектра рентгеновского излучения и будут рассмотрены в § 3, п. 3 и 5. Переходы такого рода обусловливают, в частности, поглощение в атмосферах звезд.

§ 2. РАДИАЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ

1. ВЕРОЯТНОСТЬ ЗАХВАТА

Нетрудно показать, что вероятность радиационного захвата электрона атомом или ионом должна быть малой. Измеренные значения времени жизни возбужденного атома показывают, что для того, чтобы появилась заметная вероятность радиационного столкновения, электрон должен находиться вблизи возбужденного атома или иона по крайней мере в течение примерно 10^{-8} *сек*. Если τ — продолжительность акта столкновения в секундах, т. е. время, в течение которого сталкивающийся электрон находится в эффективной зоне поля атома, то вероятность испускания излучения во время столкновения будет порядка $10^{8}\tau$. Для электрона со скоростью около 10^{8} *см/сек* время τ будет порядка 10^{-10} *сек*, так что вероятность захвата электрона при столкновении на определенный уровень окажется порядка 10^{-7}. Так как в положительных ионах существует много незаполненных уровней, на которые может быть захвачен электрон, вероятность такого процесса в действительности значительно больше. В свою очередь дальнодействующее кулоново притяжение приводит к увеличению продолжительности времени пребывания электрона вблизи заряженного иона, что приводит к дальнейшему увеличению вероятности захвата. Тем не менее, несмотря на все это, вероятность такого процесса все же остается малой. В случае захвата

электрона нейтральным атомом обычно имеются только два незаполненных состояния и, кроме того, отсутствует кулоново притяжение; это приводит к тому, что в этом случае вероятность захвата еще меньше.

Экспериментальных данных относительно величины эффективных сечений радиационного захвата электронов положительными ионами имеется очень мало. Данные, относящиеся к радиационному захвату нейтральными атомами, вовсе отсутствуют. Тем не менее можно получить определенные косвенные данные, подтверждающие правильность существующей теории путем изучения обратных процессов фотоионизации нейтрального атома или фотоэмиссии электронов отрицательными ионами

$$\begin{aligned} h\nu + A &\longrightarrow A^+ + e, \\ h\nu + A^- &\longrightarrow A + e. \end{aligned} \tag{6.1}$$

Хотя рассмотрение столкновений между квантами излучения и атомными системами, вообще говоря, не входит в задачу этой книги, однако при рассмотрении законности теоретических выводов, относящихся к радиационному захвату, мы остановимся на процессах поглощения сплошного спектра, подобных (6.1).

2. ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО ЗАХВАТА

Эффективное сечение радиационного захвата можно вычислить с помощью квантовой теории вероятности радиационных переходов. Согласно этой теории, вероятность перехода пропорциональна квадрату амплитуды электрического дипольного момента, усредненного по волновым функциям начального и конечного состояний электрона ψ_i и ψ_f, иначе говоря, пропорциональна величине

$$\varepsilon^2 \left| \int \psi_i^* \boldsymbol{r} \psi_f \, d\tau \right|^2, \tag{6.2}$$

где $\varepsilon \boldsymbol{r}$ — электрический дипольный момент, а $\boldsymbol{r}$ — расстояние электрона от центра массы молекулы. Для вычисления эффективного сечения процесса радиационного захвата необходимо только соответствующим образом пронормировать волновые функции и ввести обычный множитель пропорциональности

$$\frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}, \tag{6.3}$$

где ν — частота испускаемого излучения. При радиационном захвате ψ_f будет волновой функцией связанного состояния, которая нормируется обычным образом:

$$\int \left| \psi_f \right|^2 d\tau = 1. \tag{6.4}$$

Волновая функция начального свободного состояния ψ_i будет на больших расстояниях r от молекулы складываться из плоской волны и соответствующей рассеянной волны. Амплитуду плоской волны следует выбирать таким образом, чтобы она отображала поток электронов через 1 $см^2/сек$ в направлении распространения волны. Если v — начальная скорость сталкивающихся электронов, то

$$\psi_i \sim v^{-1/2} [e^{ikz} + e^{ikr} r^{-1} f(\theta)], \tag{6.5}$$

где $k = mv/\hbar$.

Это выражение можно использовать для определения эффективных сечений радиационного захвата электрона как положительными ионами, так и нейтральными молекулами, причем оба эти случая отличаются друг от друга, за исключением некоторых мелких деталей в выражении для волновых функций, только тем, что в случае захвата положительным ионом имеется множество уровней, на которые может быть захвачен электрон, в то время как в случае захвата нейтральной молекулой имеется обычно только два таких уровня.

Если выражения для волновых функций ψ_i и ψ_f справедливы, то можно ожидать, что приведенное выражение даст правильные значения эффективного сечения радиационного захвата при условии, что длина волны испускаемого излучения в состоянии, получающемся в результате захвата, слабо зависит от размеров атома, т. е. при условии, удовлетворяющемся во всех случаях, представляющих практический интерес.

Получить точные данные, относящиеся к радиационному захвату свободными ядрами, нетрудно; однако во всех других случаях волновые функции ψ_i и ψ_f известны только приближенно, а это иногда существенно ограничивает достижимую точность в определении величины сечения. Вследствие этого сначала рассмотрим радиационный захват электронов протонами.

3. РАДИАЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОТОНАМИ

Наиболее подробное вычисление эффективных сечений радиационного захвата электронов протонами выполнили Бэйтс, Бюкингем, Месси и Анвин [1]. Указанные авторы применили формулу Оппенгеймера [2] для определения эффективного сечения захвата, соответствующего состоянию с заданным главным квантовым числом n, суммированного по всем подсостояниям с различными значениями азимутального квантового числа l. Полученные ими результаты приведены в табл. 29.

Таблица 29

Эффективные сечения радиационного захвата электрона атомом водорода на различные квантовые состояния

Главное квантовое число состояния, на которое захватывается электрон	Энергия электронов, *эв*			
	0,28	0,13	0,069	0,034
	эффективное сечение, 10^{-21} *см*^{2}			
1	8,10	16,63	32,80	66,95
2	4,24	8,93	17,70	36,52
3	2,70	5,91	12,04	24,88
4	1,88	4,24	8,84	18,59
5	1,36	3,20	6,89	14,85
6	0,99	2,49	5,51	12,25
7	0,73	2,00	4,52	10,31
8	—	1,62	3,81	8,75
9	—	1,31	3,23	7,55
10	—	1,04	2,74	6,50
11	—	—	2,33	5,72
12	—	—	2,00	4,52
13	—	—	1,72	4,03
14	0,15	—	1,47	3,62
15	—	—	—	3,25
16	—	—	—	2,91
17	—	—	—	2,62
18	—	—	—	2,35
19	—	—	—	2,09
20	—	0,215	—	—
⋮				
28	—	—	0,302	—
⋮				
40	—	—	—	0,432
Сумма для всех конечных состояний	23,0	53,7	119	272

Для наиболее глубоких состояний эффективное сечение захвата при малых энергиях электронов E изменяется примерно как E^{-1}. Эффективное сечение, просуммированное по всем конечным состояниям, благодаря увеличению доли от высоких возбужденных состояний при уменьшении энергии возрастает быстрее E^{-1}. Даже при энергиях, соответствующих комнатной температуре, эффективное сечение все еще остается весьма малым — порядка $3 \cdot 10^{-19}$ $см^2$, причем примерно $^1/_4$ этого сечения соответствует захвату на основное состояние. Поэтому следует ожидать, что в спектре, возникающем при заполнении различных состояний возбуждения путем радиационного захвата электрона, линии „рекомбинационного спектра", вызванные переходами из более возбужденных состояний, должны быть сравнительно более сильными. Это является характерной особенностью такого спектра [1]).

Представляет интерес выяснить зависимость эффективного сечения захвата от азимутального квантового числа конечного состояния. Эту зависимость можно определить, применяя формулу, которую предложили Штукельберг и Морзе [4] и Вессель [5]. Было найдено, что наибольшие значения эффективного сечения соответствуют наибольшим значениям l. Это ясно видно из табл. 30.

Таблица 30

Зависимость эффективного сечения радиационного захвата от азимутального квантового числа конечного состояния

Квантовые числа конечного состояния		Энергия электронов, *эв*			
		0,28	0,13	0,069	0,034
n	l	эффективное сечение, 10^{-21} $см^2$			
2	0	1,20	2,45	4,80	9,81
	1	3,04	6,48	12,90	26,71
3	0	0,402	0,826	1,62	3,30
	1	1,15	2,46	4,95	10,11
	2	1,15	2,62	5,47	11,47

4. РАДИАЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ НЕЙТРАЛЬНЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

Наиболее простым случаем, для которого можно применить приближенные выражения волновых функций, является случай захвата электронов нейтральными атомами водорода. Он отличается от случая захвата протонами в двух отношениях: во-первых, тем, что при захвате электрона протоном существует бесконечное число состояний, на которые может быть захвачен электрон, в то время как отрицательный ион водорода H^- имеет только одно стабильное связанное состояние типа ^1S; во-вторых, имеется существенное различие между дальнодействующим кулоновым полем протона и малой областью действия поля нейтрального атома. Это обстоятельство оказывает большое влияние на характер поведения эффективного сечения захвата очень медленных электронов. Выше было отмечено, что эффективное сечение захвата электронов протоном на определенный уровень при малых энергиях электронов E изменяется обратно пропорционально E. При захвате электрона атомом водорода эффективное сечение при таких энергиях электронов уменьшается пропорционально E^2. Такой вид зависимости эффективного сечения радиационного

[1]) См., например, Пашен [3].

захвата характерен для всех случаев, когда электрон захватывается на s-орбиту отрицательного иона.

Особенно точно определяются эффективные сечения радиационного захвата электронов для нейтральных атомов водорода. Это объясняется тем, что для интерпретации возникновения сплошного солнечного спектра оказался очень важным обратный процесс — фотоэлектронная эмиссия

$$H^- + h\nu \longrightarrow H + e.$$

Вследствие этого было уделено очень серьезное внимание нахождению, с возможно большей точностью, значений эффективного сечения Q_a этого процесса в важном для астрофизики интервале длин волн от 16 000 до 4000 Å. Эффективное сечение Q_c захвата атомом водорода электрона, движущегося со скоростью v с испусканием излучения частоты ν, связано со значением эффективного сечения Q_a, обратного процесса — поглощения отрицательным ионом водорода H^- кванта с частотой ν с испусканием электрона со скоростью v, обычным соотношением

$$Q_c = \frac{h^2\nu^2 g^-}{m^2 v^2 c^2 g_0} Q_a, \qquad (6.6)$$

где g^- и g_0 — соответственно статистические веса основных состояний H^- и H.

В табл. 31 приведены значения эффективного сечения радиационного захвата Q_c, вычисленные Чандрасекаром [6], с помощью соотношения (6.6).

Таблица 31

Эффективные сечения радиационного захвата электронов нейтральными атомами водорода

Энергия электронов, *эв*	Эффективное сечение захвата, 10^{-21} *см*^{2}	Энергия электронов, *эв*	Эффективное сечение захвата, 10^{-21} *см*^{2}
0,136	0,170	1,36	0,249
0,272	0,223	2,03	0,202
0,475	0,257	6,77	0,122
0,677	0,266	10,84	0,081
0,949	0,264	23,7	0,033
1,22	0,254		

Основное, что препятствует получению достоверных значений эффективных сечений радиационного захвата электрона, — это резкая зависимость их от выбранной формы волновой функции ψ_f связанного состояния отрицательного иона H^-. Даже весьма точное значение волновой функции, которое получено Генрихом [7] и которое, вероятно, позволяет определять значение энергии связи электрона в атоме H с точностью до 0,5%, тем не менее для рассматриваемого случая представляется недостаточно точным. Это приближение справедливо при таких ядерных расстояниях, когда оно вносит основной вклад в энергию связи, однако при бо́льших расстояниях, при которых вносится существенная добавка к интегралу среднего дипольного момента (6.2), точность его недостаточна.

Чтобы преодолеть эту трудность, Чандрасекар преобразовал интеграл (6.2), введя среднее значение электронного импульса. При использовании точных значений волновых функций применение этого интеграла приводит к таким же результатам, как и применение интеграла (6.2). Однако когда волновые функции известны только приближенно, то, вообще говоря, будут

получаться другие результаты. В этом случае добавка, возникающая при больших ядерных расстояниях, будет гораздо меньше, чем в случае применения интеграла среднего дипольного момента, и неточность в волновых функциях Генриха при таких расстояниях уже не будет иметь существенного значения.

Из сравнения табл. 29 и 31 видно, что при всех энергиях электронов эффективное сечение захвата электрона на основное состояние атома водорода значительно меньше эффективного сечения захвата на основное состояние отрицательного иона водорода. Это вызвано тем, что дальнодействующее кулоново поле протона гораздо более эффективно концентрирует волновую функцию электрона вблизи протона, чем экранированное поле атома водорода.

В п. 6 приводятся некоторые дополнительные замечания относительно применений обратных процессов — фотоионизации и фотоэмиссии — к задачам астрофизики [1]).

5. РАДИАЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ БОЛЕЕ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ И АТОМАМИ

Эффективное сечение $Q_c(Z, n, l, v)$ захвата свободным ядром с зарядом Ze на состояние с квантовыми числами n и l электронов со скоростью v связано с эффективным сечением $Q_c(1, n, l, v)$ захвата электрона на соответствующее состояние атома водорода соотношением [4]

$$Q_c(Z, n, l, v) = Z^2 Q_c(1, n, l, v). \qquad (6.7)$$

Если ядра частично экранированы s связанными электронами, самый удаленный из которых находится на орбите с квантовыми числами n_0 и l_0, то для приближенного определения эффективного сечения захвата электрона на уровень с квантовыми числами n и l, где $n > n_0$, все же можно воспользоваться соотношением (6.7). Однако для определения эффективного сечения захвата на уровень с тем же главным квантовым числом n_0 это соотношение неприменимо и требуются специальные вычисления. Как это имело место в случае H^-, вычисление такого эффективного сечения проводится так же, как и вычисление эффективного сечения поглощения сплошного спектра излучения ионом с $s+1$ связанными электронами в основном состоянии. Например, определение эффективного сечения захвата электрона ионом O^+ на основную орбиту O, по существу, совпадает с вычислением коэффициента поглощения атомарного кислорода излучения соответствующей частоты.

Достижимая в таких расчетах точность определяется степенью зависимости интеграла (6.2) от детального характера волновых функций. Рассмотрение достижимой при этом точности проведено Бэйтсом [8]. Полученные им выводы приведены в табл. 32 совместно с результатами вычислений для каждого частного случая (по которым проводились соответствующие исследования). Наиболее важным результатом здесь является то, что, как оказывается, сечение захвата электрона на основное состояние тяжелых ионов имеет такой же порядок величины, как и сечение захвата электрона протоном. Например, было найдено, что эффективное сечение захвата на основной уровень атома кислорода электрона с энергией 0,03 *эв* равно $3{,}6 \cdot 10^{-20}$ *см*^{2}, т. е. мало отличается от значения $6{,}7 \cdot 10^{-20}$ *см*^{2} для захвата на основное состояние H. Сначала предполагалось, что эффективное сечение захвата на основное состояние должно быть для тяжелых атомов гораздо больше эффективного сечения захвата для водорода. Основанием для этого служило предположение, что эффективные сечения для тяжелых атомов могут быть получены приближенно путем подстановки в (6.7) значения Z, равного эффективному заряду ядра, кото-

[1]) См. примечание на стр. 297.— *Прим. ред.*

Таблица 32

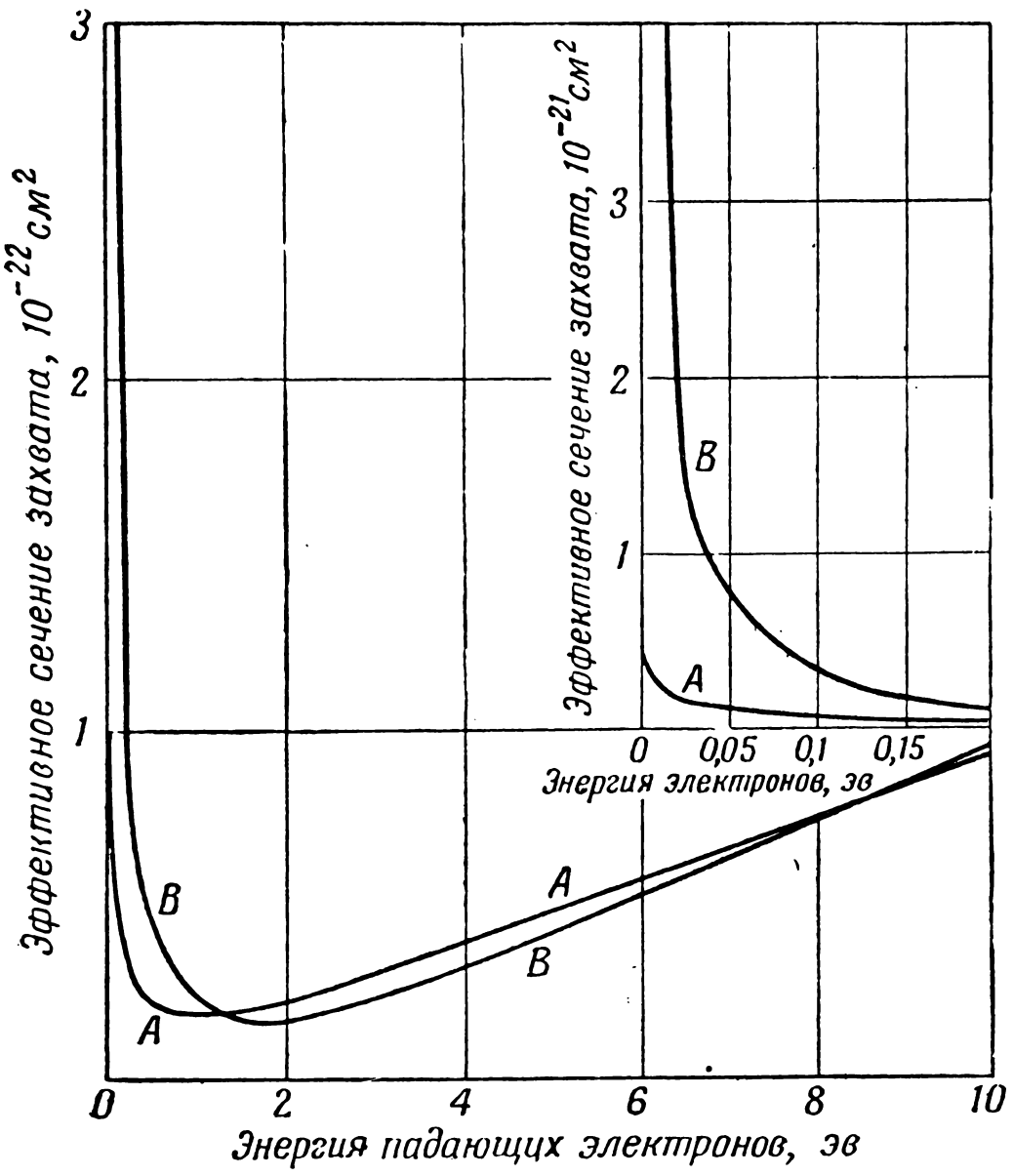
Указатель имеющихся данных по эффективным сечениям радиационного захвата электронов на основное состояние для различных положительных ионов и предполагаемая достижимая точность

Ион	Предполагаемая точность	Литература
	Однократно заряженные ионы	
H^+	Высокая	см. § 2, п. 3
He^+	Хорошая; возможно увеличение точности	[9, 10]
Li^+, Na^+	Хорошая; возможно увеличение точности	[11—13]
K^+	Низкая; увеличение точности очень сложно	[14, 15]
Rb^+, Cs^+	Низкая	—
Be^+	Хорошая; возможно увеличение точности	[16]
Mg^+	Хорошая	—
Ca^+	Хорошая	[17]
Sr^+, Ba^+	Низкая	—
B^+, C^+, N^+, O^+, F^+, Ne^+	Хорошая; возможно увеличение точности	[1, 18—20]
Ar^+, Si^+, P^+, S^+; C^+, Ar^+	Хорошая	—
Остальные элементы	Низкая	—
	Двукратно заряженные ионы	
He^{++}	Высокая	см. § 2, п. 3
Li^{++}	Низкая; возможно увеличение точности	[8]
Be^{++}, Mg^{++}	Хорошая	—
Ca^{++}	Низкая; увеличение точности очень сложно	[17]
Sr^{++}, Ba^{++}	Низкая	—
B^{++}, Ar^{++}	Хорошая	—
Ca^{++}, In^{++}	Низкая	—
C^{++}, N^{++}, O^{++}, F^{++}, N^{++}, Na^{++}	Хорошая; возможно увеличение точности	[21]
Si^{++}, P^{++}, S^{++}, C^{++}, Ar^{++}, K^{++}	Хорошая	—
Остальные элементы	Низкая	—

рый воздействует на электрон в конечном связанном состоянии. Однако такое предположение не оправдалось, так как оказалось, что волновая функция электрона ψ_i не соответствует такому эффективному заряду ядра. Это очень важно для объяснения результатов исследования явлений рекомбинации (см. гл. 10, § 3, п. 2).

Наиболее полные данные для эффективных сечений захвата электронов нейтральными атомами, не считая водорода, получили для кислорода Бэйтс и Месси [22]. Выбор кислорода объясняется той существенной ролью, которую, по-видимому, играют отрицательные ионы кислорода в верхних ионизованных слоях земной атмосферы [23]. Вопрос усложняется возможностью перехода O^- в возбужденное состояние с очень малой энергией связи

(см. гл. 4, § 6, п. 3, 5 и 6). Электронная конфигурация такого состояния, по-видимому, будет $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^1\,3s$. Если это действительно так, то взаимодействие между атомом кислорода и электроном должно иметь характер, соответствующий существованию у волновой функции ψ_i резонанса. Эффективное сечение захвата в этом случае было бы гораздо бо́льшим, чем если бы не было слабо связанных состояний. Трудность увеличивается еще и тем, что никакая теория, кроме эмпирических соотношений, не дает возможности учесть слабо связанное состояние O^-. Вследствие этого Бэйтс и Месси предложили ввести найденное эмпирически поляризационное взаимодействие между атомом O и падающим электроном. Изменяя величину поляризуемости, они могли подбирать значение энергии связи возбужденного состояния так, чтобы приводить значение эффективного сечения захвата в соответствие с энергией связи. На фиг. 159 приведена зависимость эффективного сечения захвата от энергии электронов, вычисленная для двух эмпирически найденных значений поляризуемости. Кривая A получена из теоретической оценки поляризуемости атомарного кислорода, но без учета стабильных возбужденных состояний; кривая B проходит немного выше первой, что неизбежно при учете стабильного уровня.



Фиг. 159. Зависимость эффективного сечения захвата электронов атомарным кислородом от энергии электронов.

Кривая A получена на основе теоретической оценки поляризуемости атомарного кислорода; кривая B — при несколько увеличенном значении поляризуемости, позволяющем учесть наличие стабильного уровня O^-.

В этом случае электрон захватывается на p-орбиту и эффективное сечение захвата для малых значений энергии электронов E изменяется пропорционально $E^{3/2}$.

Вычисления были проведены также и для случаев захвата электрона нейтральными атомами хлора [24] и натрия [25], однако полученные результаты следует рассматривать скорее как иллюстрацию характера вероятностей процессов захвата, чем как точные значения, пригодные для конкретных применений.

6. ПРОВЕРКА ТОЧНОСТИ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ЗАХВАТА

Единственным прямым экспериментом, относящимся к измерению эффективного сечения радиационного захвата, является работа Молера [26]. В ней автор исследовал интенсивность сплошного спектра излучения положительного столба дугового разряда в парах цезия. При этом он получил оценку эффективного сечения захвата электронов с энергией 0,3 *эв* ионами Cs^+ на уровень $6p$. Метод, который применял Молер, описан ниже.

Интенсивность излучения $I(\nu)\,d\nu$ в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$,

испускаемого 1 $см^3$ плазмы, содержащей в 1 $см^3$ N_e электронов и положительных ионов, в результате радиационного захвата на определенный уровень, дается выражением

$$I(\nu)\,d\nu = h\nu N_e^2 v Q_c(v) f(v)\,dv, \tag{6.8}$$

где v — скорость электрона, захват которого на рассматриваемый уровень приводит к испусканию излучения с частотой ν, так что

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} mv^2, \tag{6.9}$$

где $h\nu_0$ — энергия связи конечного состояния; $f(v)\,dv$ — доля электронов со скоростями между v и $v+dv$; $Q_c(v)$ — эффективное сечение захвата на рассматриваемый уровень электронов со скоростью v.

Электроны в положительном столбе дугового разряда имеют максвелловское распределение по скоростям, соответствующее эффективной температуре T_e. Эта температура значительно превышает температуру газа, так что

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k T_e}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT_e}. \tag{6.10}$$

Если оказывается возможным измерить значения $I(\nu)$, N_e и T_e и определить источник излучения, то из выражения (6.8) можно найти значение $Q_c(v)$. Обычно N_e и T_e определяются с помощью зондов Ленгмюра. В экспериментах Молера была измерена интенсивность сплошного спектра вблизи уровня $6p$, предельного для цезия, что подтверждает предположение о том, что это излучение возникает вследствие радиационного захвата на уровень $6p$.

Для проверки измерялась зависимость интенсивности излучения в функции концентрации электронов и давления паров цезия. Было обнаружено, что интенсивность излучения возрастает при увеличении давления, что указывает на влияние эффектов от тройных столкновений. Для исключения влияния этих эффектов экстраполяцией результатов было определено предельное значение интенсивности излучения для нулевой концентрации электронов, которая оказалась пропорциональной N_e^2. Подтвердилось также и то, что при этих условиях зависимость интенсивности от длины волны действительно определяется выражением (6.8), если в это выражение подставить значение T_e, полученное из зондовых измерений.

В этих опытах измерялась также интенсивность сплошного спектра длины волны, соответствующей захвату электронов с энергией 0,3 *эв* на уровень $6p$ ($\lambda = 4400$ Å), причем было получено значение эффективного сечения столкновения $Q_c = 1{,}7 \cdot 10^{-21}$ $см^2$. Такая величина эффективного сечения по порядку величины совпадает с вычисленным значением эффективного сечения захвата электронов протонами. Кроме этих измерений, единственными данными, с которыми можно проводить прямое сравнение, являются результаты по определению эффективных сечений поглощения сплошного спектра для калия. К сожалению, в последнем случае следует ожидать сильной зависимости вычисленных значений от детального характера приближенных волновых функций. Тем не менее и теория и эксперимент сходятся в том, что приводят к слишком малым значениям эффективных сечений. При этом, как показал Бэйтс [26], если ввести, как и в случае вычисления радиационного захвата атомарным кислородом, эмпирический поляризационный терм (см. § 2, п. 5), то результаты, полученные в опытах Дитчбурна и др. [27], укладываются в пределы теоретических возможностей. Наилучшую возможность окончательного контроля теории дало бы экспериментальное изучение поглощения в неоне.

До сих пор в лабораторных условиях не удавалось наблюдать сплошного спектра излучения, возникающего при захвате электронов нейтральными атомами [23]. Это не противоречит тому, что в этих условиях может иметь место

излучение очень слабой интенсивности. С другой стороны, косвенным доказательством правильности принятой теории захвата электрона атомом водорода может служить наблюдаемое изменение интенсивности сплошного спектра солнечного излучения в пределах длин волн от 4000 до 18 000 Å. По этим данным можно установить зависимость от длины волны коэффициента поглощения сплошного спектра вещества фотосферы Солнца. Возможность установить источник поглощения в приведенной области длин волн отсутствовала до тех пор, пока Вильд [28, 29] не высказал предположения, что оно может определяться поглощением отрицательными ионами водорода. Значительную часть вещества фотосферы должны составлять именно такие ионы, так как на Солнце наиболее распространенным элементом является водород. Предположение Вильда количественно [1]) подтверждается при учете поглощения, обусловленного свободно-свободными переходами электронов в поле атомов водорода (см. § 3, п. 2)[2]).

Единственные обоснования, подтверждающие теоретические вычисления полного эффективного сечения захвата, следуют из очень косвенных астрофизических данных, относящихся к плотности электронов в космическом пространстве. Плотность электронов в космическом пространстве можно определить двумя различными путями. Стромгрен [31] определил ее из результатов наблюдения интенсивности линии H_α, испускаемой веществом, заполняющим космическое пространство. При этом Стромгрен принял, что все эти электроны возникают в результате ионизации атомов водорода, так что плотность электронов N_e примерно равна плотности ионов водорода $N(H^+)$ и значительно превышает плотность нейтральных атомов водорода $N(H)$. Изучая скорости процессов, ведущих к возникновению возбужденных атомов водорода и их обратному переходу в невозбужденное состояние, можно определить постоянную равновесия

$$K = \frac{N_e N(H^+)}{N(H')}$$

для реакции

$$H^+ + e \rightleftarrows H' + h\nu.$$

Если $N(H')$ определять по интенсивности линии H_α, то постоянная равновесия позволит найти значение величины $N_e N(H^+)$, которая приближенно равна N_e^2. При помощи этого метода было найдено, что N_e составляет около трех электронов в 1 $см^3$. С другой стороны, Струве [32] оценил значение N_e, использовав результаты Дунхэма [33] по измерению космических линий поглощения (соответствующих кальцию), которые позволяют найти отношение концентрации ионов $Ca^+ — N(Ca^+)$ к концентрации нейтральных атомов $Ca — N(Ca)$. Величину постоянной равновесия

$$\frac{N(Ca^+)\, N_e}{N(Ca)}$$

для реакции

$$Ca^+ + e \longrightarrow Ca + h\nu$$

можно получить из формулы Саха [34, 35] при условии, что введена поправка на электроны, достигающие основного состояния Ca в результате захвата сначала на возбужденные уровни с дальнейшим переходом на нижние уровни. Этот процесс сопровождается излучением и добавляет в обычную формулу Саха множитель $Q_c(g)/Q_c(t)$, где $Q_c(g)$ — эффективное сечение захвата электрона на основное состояние нейтрального атома кальция, а $Q_c(t)$ — полное эффективное сечение захвата электрона на какой-либо возбужденный уровень. Чтобы обе эти оценки величины N_e совпадали, необ-

[1]) См. работу Дейтча [30] или книгу Месси [23], гл. 3.
[2]) См. также обзоры [74, 75]. — *Прим. ред.*

ходимо, чтобы отношение $Q_c(g)/Q_c(t)$ было приблизительно равно 10. Такое значение отношения $Q_c(g)/Q_c(t)$ по порядку величины совпадает с отношением, вычисленным для водорода (см. табл. 29 для электронов с энергией около 0,3 *эв*).

Таким образом, имеющиеся данные, хотя еще и очень неполные, указывают на то, что в предложенной теории, по-видимому, нет серьезных ошибок. Дальнейшее рассмотрение этой теории, связанное с вопросом о природе процесса рекомбинации в плотной газоразрядной плазме, приведено в гл. 10, § 3, п. 6.

§ 3. ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ СВОБОДНО-СВОБОДНЫХ ПЕРЕХОДАХ; ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ; ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Совершенно свободный электрон не может излучать энергии, так как это повлекло бы за собой нарушение закона сохранения импульса. В присутствии других тел, таких, как атом или ион, которые могут принять на себя некоторый импульс, может иметь место такое неупругое столкновение электрона, при котором часть его кинетической энергии преобразуется не в энергию внутреннего движения атома или иона, а в энергию излучения. Согласно классическим представлениям, этот процесс сводится к испусканию излучения, вызванного ускорением электрона в поле атома. Такой процесс часто называется *тормозным излучением*. Столкновение этого рода можно рассматривать и как столкновение, при котором электрон совершает переход в поле атома или иона из одного состояния со сплошным спектром в другое, что позволяет применять формулу, подобную формуле, описывающей процесс радиационного захвата с переходом электрона из свободного состояния в связанное.

Вследствие непрерывного характера совокупности состояний с положительной энергией электрон, находящийся в поле атома или иона, может при таком радиационном процессе потерять любую часть своей первоначальной энергии. Частота испущенного энергетического кванта может таким образом изменяться от нуля до определенной максимальной частоты ν_0, которая соответствует потере электроном всей энергии. Если обозначить через eV_0 и eV соответственно начальное и конечное значения энергии электрона, то частота излучаемого кванта будет равна

$$h\nu = (V_0 - V)e,$$

а максимальное значение частоты ν_0 определяется из выражения

$$h\nu_0 = V_0 e.$$

Вероятность радиационных столкновений такого типа можно выразить через эффективное сечение столкновения электрона с ионом $q_\nu d\nu$, при котором излучается квант с энергией $h\nu$. Это эффективное сечение можно разложить на дифференциальные эффективные сечения $I_\nu(\theta, \varphi; \vartheta, \varphi')$, причем $I_\nu\, d\omega\, d\Omega/q_\nu$ — вероятность того, что при столкновении, сопровождающемся излучением кванта с энергией $h\nu$, электрон отклонится в направлении (θ, φ) в пределах элемента телесного угла $d\omega$, а квант будет испущен в направлении (ϑ, φ') в пределах элемента телесного угла $d\Omega$. Таким образом,

$$q_\nu = \int\int I_\nu\, d\omega\, d\Omega, \tag{6.11}$$

причем I_ν предусматривает все возможные значения углового распределения излучаемых квантов и рассеянных электронов.

Можно показать различными методами [1]), что

$$I_\nu(0, \varphi; \vartheta\varphi') = \frac{\varepsilon^2\hbar\nu k_n^2}{4\pi^2 m^2 c^3}\left|\int\psi_f^* e^{-2\pi i\nu\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}/c}\,\boldsymbol{s}\cdot\nabla\psi_i\,d\tau\right|^2, \tag{6.12}$$

где $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{s}$ — единичные векторы в направлении излучения кванта и направлении его поляризации; $k_n\hbar$ — импульс рассеянного электрона; ψ_i и ψ_f — волновые функции начального и конечного состояний электрона.

Если частота испускаемого излучения не слишком велика, то запаздывающий член $e^{-2\pi i\nu\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}/c}$ будет близок к единице для тех значений $\boldsymbol{r}$, при которых другие члены, входящие в интеграл (6.12), имеют заметную величину. Подставив вместо $e^{-2\pi i\nu\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}/c}$ единицу и используя известное соотношение

$$\int\psi_f^*\nabla\psi_i\,d\tau = \left(\frac{4\pi^2 m\nu}{h}\right)\int\psi_f^*\boldsymbol{r}\psi_i\,d\tau,$$

получим

$$I_\nu(\theta, \varphi; \vartheta, \varphi') = \left(\frac{\nu^3 k_n^2}{\hbar c^3}\right)|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{M}|^2, \tag{6.13}$$

где

$$\boldsymbol{M} = \varepsilon\int\psi_f^*\boldsymbol{r}\psi_i\,d\tau. \tag{6.14}$$

Такое упрощение первоначального выражения приводит его к виду, который является некоторым обобщением формулы (6.2) для переходов электронов из свободного состояния в связанное. Следует отметить, что в выражении (6.14) обе функции ψ_i и ψ_f относятся к состояниям с положительной энергией и нормированы таким образом, чтобы они переходили к асимптотическому виду (6.5).

Суммирование выражения (6.13) по обоим направлениям поляризации при фиксированном направлении вектора $\boldsymbol{n}$ позволяет получить дифференциальное эффективное сечение столкновения, при котором квант излучается в направлении, составляющем угол с направлением движения падающего электрона (которое принимается за направление оси $\boldsymbol{x}$) от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$:

$$I_\nu(\theta, \varphi; \vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega =$$

$$= \frac{2\pi\nu^3 k_n^2}{\hbar c^3}\left[|M_x|^2\sin^2\vartheta + \frac{1}{2}(|M_y|^2 + |M_z|^2)(1+\cos^2\vartheta)\right]\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega, \tag{6.15}$$

причем M_x, M_y и M_z — компоненты вектора $\boldsymbol{M}$ в прямоугольной системе координат.

Свободно-свободные переходы в поле нейтральных атомов представляют интерес в связи с обратным процессом — поглощением светового кванта электроном с положительной энергией, находящимся в непосредственной близости к атому. Этот обратный процесс играет существенное значение в механизме поглощения в атмосферах звезд. Наиболее важными практическими примерами свободно-свободных переходов являются переходы, при которых возникает сплошной спектр рентгеновского излучения.

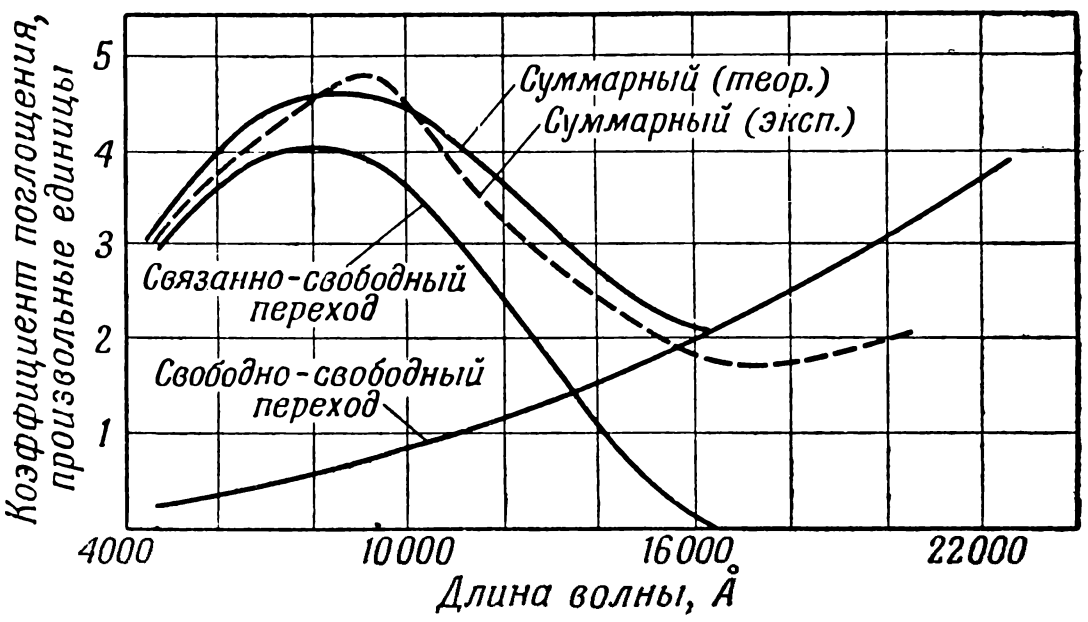
2. СВОБОДНО-СВОБОДНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ

В § 2, п. 4 отмечалось, что поглощение излучения отрицательными ионами водорода играет существенную роль при определении свойств сплошного солнечного спектра в области длин волн от 4000 до 12 000 Å. Было также показано, что для длин волн, превышающих 12 000 Å, доминирующим должен становиться другой процесс поглощения. При таких длинах волн

---

[1]) См. монографии Мотта и Месси [36] и Гайтлера [37].

поглощение в полях атома водорода [1]) обусловливается свободно-свободными переходами электронов. Первые вычисления поправок к коэффициенту поглощения сплошного спектра, обусловленных этим процессом, были выполнены Вейлером и Вильдом [38], а затем уточнены Чандрасекаром и Брином [39]. Эти уточненные значения поправок расширяют область совпадения теоретических и экспериментальных значений коэффициента поглощения фотосферы Солнца вплоть до самых больших из наблюдавшихся длин волн (фиг. 160). Результаты этих вычислений позволяют получить эффективные сечения обратного процесса, т. е. радиационного испускания; однако этому



Фиг. 160. Влияние двух процессов поглощения электронов в полях нейтральных атомов (связанно-свободный и свободно-свободный процессы) на величину коэффициента поглощения в фотосфере Солнца.

Сплошные кривые вычислены на основании предположения, что фотосфера имеет температуру 6300° К; кривая полного коэффициента поглощения, изображенная *пунктирной* линией, получена в результате наблюдений Шалонжа, Курганова и Пелти [40].

вопросу до сих пор было уделено слишком мало внимания ввиду трудности проведения какой бы то ни было экспериментальной проверки.

В работе Недельского [41] приведен теоретический обзор возможного характера зависимостей для эффективных сечений процесса тормозного излучения электронов при столкновениях с нейтральными атомами. Для этого он использовал некоторые приближенные представления относительно атомных полей подобно тому, как это сделали Аллис и Морзе в своей теории упругого рассеяния (см. гл. 3, § 2, п. 3).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЛОШНОГО СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Огромный практический интерес представляет сплошной спектр рентгеновского излучения, и его свойства экспериментально изучались различными исследователями на протяжении большого периода времени. В большинстве работ, однако, использовались только массивные мишени, и поэтому, хотя полученные результаты и могли представлять практический интерес, они мало проясняли природу основного процесса вследствие сложности явлений, связанных с прохождением пучка электронов через вещество мишени.

---

[1]) В работе [76] приводятся экспериментальные значения сечения фотоионизации на границе непрерывного поглощения σ_{LT}, а также зависимость σ_{LT} от атомного веса для атомов с одинаковыми наружными электронными оболочками. При этом σ_{LT} сначала убывает до некоторого минимума, а затем возрастает. — *Прим. ред.*

Достоверных измерений сплошного спектра рентгеновского излучения с тонкой мишени очень мало, и в этом направлении остается открытым широкое поле деятельности [1]). До сих пор изучались следующие вопросы:

а) измерение распределения по частоте интенсивности сплошного спектра рентгеновского излучения, вызываемого электронами равной энергии;

б) зависимость интенсивности сплошного спектра рентгеновского излучения от энергии электронов в определенной области частот (изохроматы рентгеновского излучения с тонкой мишени);

в) зависимость интенсивности сплошного спектра рентгеновского излучения от атомного номера материала мишени;

г) степень поляризации рентгеновского излучения, зависимость поляризации от частоты и энергии электронов;

д) зависимость интенсивности излучения от величины угла между направлением излучения и направлением движения первичного пучка электронов, а также зависимость этого пространственного распределения от частоты и энергии электронов.

Экспериментальная техника, применявшаяся при изучении сплошного спектра рентгеновского излучения. На фиг. 161 приведена схема типичного прибора, применявшегося для изучения интенсивности сплошного спектра рентгеновского излучения тонких мишеней. Прибор этот применяли Харворс и Киркпатрик [42] при исследовании излучения с тонких никелевых мишеней.

Очень похожее устройство применяли Вебстер и его сотрудники при изучении характеристического излучения тонких мишеней (см. гл. 2, § 3, п. 1).

Мишень T, состоящая из никелевой пленки толщиной 200 Å, напыленной на подложку из ацетатцеллюлозы, укреплялась внутри полого алюминиевого цилиндра C, который защищал эту хрупкую мишень от разрушения при попадании в прибор газа. Мишень подвергалась бомбардировке электронами (выходящими из катода K), которые проходили через отверстие в аноде. Небольшое напряжение смещения, приложенное между нитью накала и корпусом катода, позволяло поддерживать диаметр пучка электронов на мишени размером около 1 *см* при всех значениях ускоряющего потенциала. Положение катода можно было регулировать с помощью сильфона B.

Рентгеновские лучи выходили через окно W и коллимировались щелью S таким образом, что изучаемый луч составлял с направлением первоначального пучка электронов угол 93,5°. Интенсивность рентгеновского луча измерялась с помощью ионизационной камеры I. Продолжительность экспозиции регулировалась затвором D, позволявшим давать различные выдержки. Перед попаданием в ионизационную камеру рентгеновские лучи проходили через фильтр F. Первоначально для селективности поглощения испускаемого мишенью K-излучения никеля применялся железный фильтр. Для выделения заметной интенсивности в ограниченном диапазоне частот сплошного спектра был применен метод балансных фильтров Росса, описанный в гл. 2, § 3, п. 2. Балансные фильтры из Ag и Pd выделяли небольшой диапазон длин волн

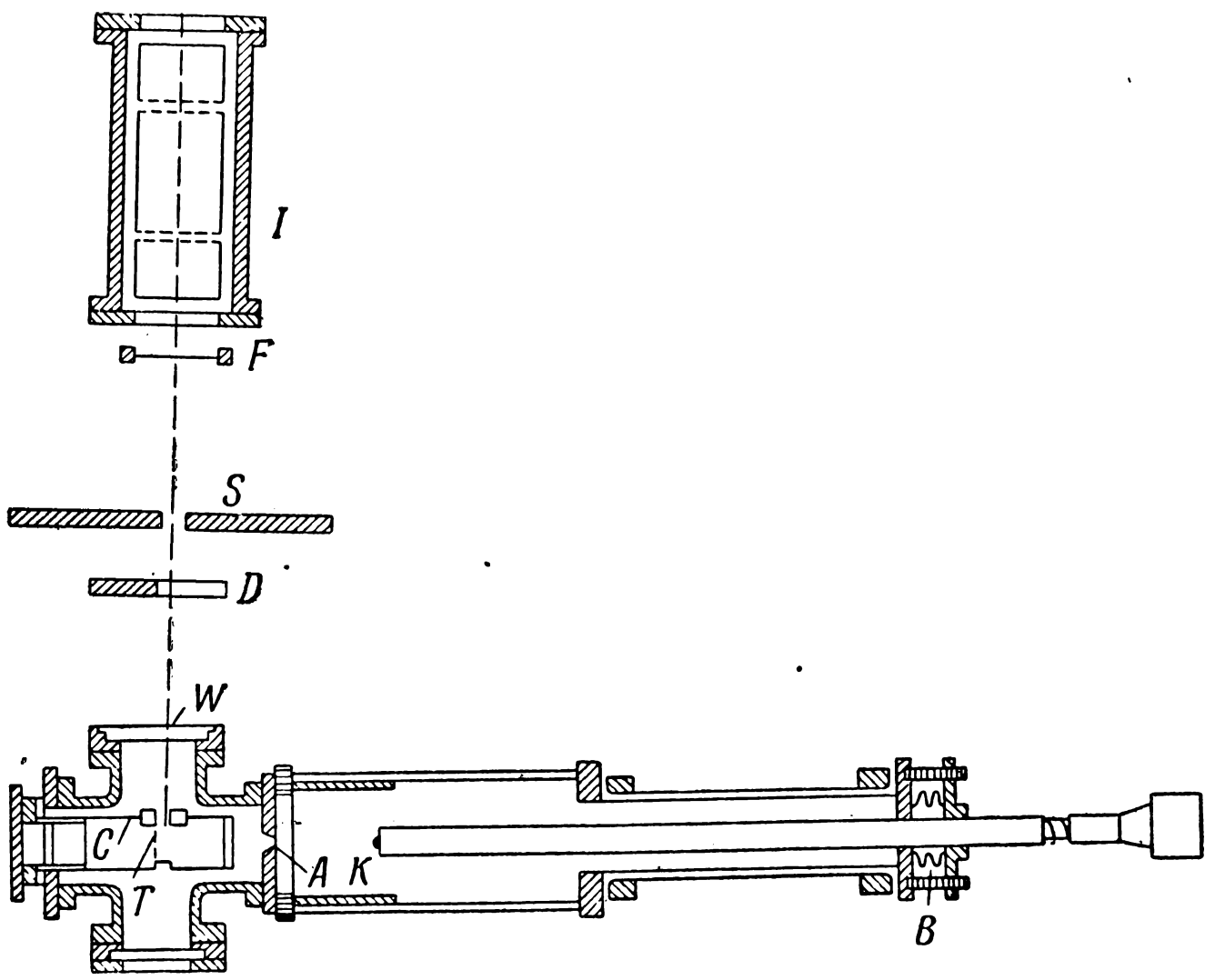
---

[1]) В работе [78] приведены результаты исследования спектрального распределения излучения очень тонкого анода с помощью специального пропорционального счетчика. Исследуемые металлы наносились путем испарения в вакууме слоем толщиной для Al$\sim$0,3 μ, Ni$\sim$0,007 μ и Sn$\sim$0,004 μ. Результаты исследований в общем подтверждают теорию Зоммерфельда, уточненную Вайнстоком. Экспериментальные кривые сравнивались с результатами расчетов Киркпатрика и Видманна. Для области частот от коротковолновой границы ν_0 до 0,4 ν_0 спектральная интенсивность для Al с уменьшением частоты несколько возрастает, для Ni — практически не меняется, а для Sn — слегка падает.

При дальнейшем уменьшении частоты интенсивность излучения для всех металлов растет. С возрастанием Z доля фотонов малой энергии уменьшается, что связано с увеличением экранировки ядра. — *Прим. ред.*

вблизи 0,497 Å, в то время как другая пара фильтров из Se и As выделяла более узкий участок длин волн вблизи 1,01 Å. Влияние рассеянного излучения, возникающего вне мишени, было исключено путем повторения экспериментов без мишени. При любых условиях поправка на влияние рассеянного излучения не превышала $3^0/_0$ интенсивности основного излучения тонкой мишени.

Вводилась также поправка, обусловленная конечным значением толщины мишени, причем для этого был применен метод, подобный описанному в гл. 2, § 3, п. 1. Вычисленная длина пути электронов превосходила толщину мишени примерно на $1^0/_0$ при 50 *кв* и на $8^0/_0$ при 15 *кв*.



Фиг. 161. Прибор Харворса и Киркпатрика для изучения сплошного спектра рентгеновского излучения тонких мишеней.

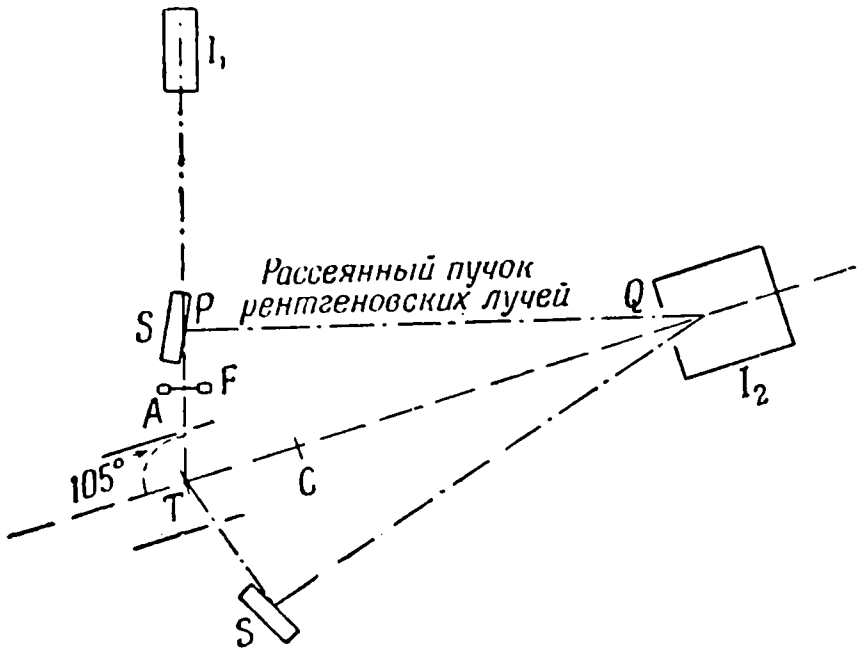
С помощью описанного прибора были произведены относительные измерения интенсивности излучения для различных энергий электронов в диапазонах частот, ограниченных фильтрами Росса. С помощью примерно такого же прибора были выполнены абсолютные измерения значений этих интенсивностей для никеля Смайком и Киркпатриком [43] и для алюминия Кларком и Келли [44].

Еще ранее Куленкампф [45] применил устройство подобного типа при проведении похожих экспериментов с алюминием, причем в качестве мишени он использовал алюминиевую фольгу толщиной около 6000 Å. При такой толщине мишени не выполняются условия, справедливые для тонких мишеней. В приборе Куленкампфа для изучения углового распределения возникающего рентгеновского излучения можно было изменять угол между пучком испускаемого рентгеновского излучения и направлением катодного пучка.

Рядом исследователей [46—48] для детектирования рентгеновского излучения определенной частоты, возникающего в тонкой мишени, использовалось явление возбуждения жестким излучением ядер In^{115}. При переходе метастабильного индия в нормальное состояние испускается γ-излучение и происходит внутренняя конверсия электронов, причем период полураспада равен 4,1 *часа*. Первый возбужденный уровень, при переходе с которого может осуществляться этот процесс, характеризуется энергией возбуждения $1{,}04 \pm 0{,}02$ *мэв*, причем ширина уровня составляет только 4 *мв*. Таким образом,

можно применять индий для изучения рентгеновского излучения в очень узком диапазоне длин волн вблизи 0,0118 Å.

В установке Миллера и Вальдмена [47] на графитовом диске, толщина которого была достаточной для поглощения электронов с энергией до 2 *мэв*, укреплялась золотая фольга толщиной 0,02 *мм*. С другой стороны диска помещалась индиевая фольга, которая охлаждалась водой. Рентгеновское излучение, испускавшееся золотой фольгой, расположенной на графитовом диске, активировало индий. Чтобы исключить влияние рентгеновского излучения, возникающего в графите, ставился второй эксперимент без золотой фольги. Степень активации индия измерялась с помощью счетчиков Гейгера. Для электронов с энергией выше 1 *Мэв* фольга вела себя как истинно „тонкая мишень".



Фиг. 162. Схема установки Пистона для изучения поляризации сплошного спектра рентгеновского излучения.

Описанный метод применялся для исследования изохромат рентгеновского излучения тонких мишеней в области энергий электронов от 1,04 до 1,42 *Мэв*. При энергии электронов 1,42 *Мэв* может произойти возбуждение следующего уровня In^{115}, так что измерения при более высоких энергиях уже не будут характеризовать выбранный диапазон длин волн.

Изучением степени поляризации возникающего рентгеновского излучения занимались Пистон [49] и Бордмен [50], использовавшие прибор, схема которого приведена на фиг. 162.

Электроны, испускаемые катодом *C*, бомбардировали тонкую мишень *T*. Возникающий сплошной спектр рентгеновского излучения проходил через алюминиевые окна, большая длина которых позволяла увеличивать суммарную интенсивность. Далее, рентгеновское излучение попадало на парафиновый отражатель *S*, представляющий собой тело вращения относительно оси, проходящей через мишень и катод. Рентгеновское излучение, рассеянное под углом 90°, попадало в ионизационную камеру I_2. В приборе Пистона угол между направлением рентгеновских лучей, падающих на *S*, и направлением пучка электронов составлял 105°.

С помощью балансных фильтров *F* из Ta и W, установленных между окном *A* и отражателем *S*, выделялся узкий диапазон длин волн вблизи 0,18 Å. Интенсивность рентгеновского излучения в выбранной полосе частот контролировалась с помощью ионизационной камеры I_1, куда через отверстие малых размеров в отражателе *S* пропускалась часть излучения. Если *X* и *Y* — соответственно относительные доли излучения, электрический вектор которых поляризован параллельно и перпендикулярно направлению отраженного пучка рентгеновских лучей *PQ*, то значение интенсивности, измеряемой ионизационной камерой I_1, будет пропорционально $X+Y$, а интенсивность, измеряемая камерой I_2, — пропорциональна *Y*. Степень поляризации излучения, испускаемого в направлении AI_1, определится по формуле [1])

$$P=\frac{X-Y}{X+Y}=1-\frac{2Y}{X+Y}.$$

[1]) Величиной, интересной с физической точки зрения, является степень поляризации излучения, испускаемого под прямым углом к направлению движения пучка электронов. Геометрические условия не позволяют непосредственно измерить эту величину, однако ее можно вывести из результатов измерения степени поляризации излучения под углом 105° к направлению падающего пучка электронов.

Это выражение можно записать в виде

$$P = 1 - \frac{mI_2}{I_1},$$

где I_1 и I_2 — ионизационные токи, измеряемые с помощью первой и второй камеры; m — постоянная прибора. Абсолютное значение поляризации, конечно, можно определить, применяя для измерения Y и $X+Y$ одну и ту же ионизационную камеру. Однако, поскольку тонкие мишени дают очень незначительную интенсивность излучения, такой эксперимент осуществить трудно. Абсолютное измерение степени поляризации для толстой алюминиевой мишени было выполнено Ченгом. Пистон, заменив тонкие фольги толстой алюминиевой мишенью, использовал для определения постоянной m результаты опытов Ченга [51].

При определении значения угла отражения следовало учитывать размеры мишени, окна и отражателя. Геометрия прибора допускала отражение под углом от 87 до 93°. Необходимо было также учитывать поправки на толщину мишеней. В результате рассеяния в мишени не все электроны в момент радиационного столкновения будут двигаться параллельно направлению падающего катодного пучка, что должно привести к изменению степени поляризации.

Пистон применял алюминиевые мишени толщиной 7000 Å и серебряные толщиной 1700 Å для электронов с энергиями от 70 до 120 *кэв*. При этом наиболее вероятное значение угла отклонения электронов от их первоначального направления составляло в алюминиевой мишени 6—11°, а в серебряной 12—22°. Бордмен поставил похожие эксперименты, использовав мишени из Ni, Ag и Pb толщиной менее 1000 Å. Еще раньше измерением поляризации занимался Куленкампф [52], использовавший алюминиевую фольгу толщиной 6000 Å.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА

Некоторыми авторами [53—58] использовались формулы (6.11) — (6.15) при рассмотрении задач, связанных с испусканием сплошного спектра рентгеновского излучения. Эффектом экранировки электронами кулонова поля ядра в большинстве случаев пренебрегали. В условиях проведения большей части экспериментов такое пренебрежение безусловно обосновано для излучения, близкого к предельно высоким частотам. При этом большинство радиационных столкновений происходит с электронами, находящимися на K-оболочке. При таком предположении ψ_i и ψ_f будут соответствовать волновым функциям электронов с положительным значением энергии в кулоновом поле ядра с атомным номером Z. Применив эти функции, Зоммерфельд и его сотрудники произвели оценку величин M_x, M_y и M_z.

Для нахождения функций ψ_i и ψ_f, которые даются приближением Борна (см. гл. 3, § 2, п. 4) для случая движения электрона в кулоновом поле, можно использовать приближенный метод, предложенный Соутером [59, 60]. Применение этого метода, который справедлив при условии, что $2\pi Z\varepsilon^2/hv \ll 1$, где v — скорость электрона после испускания *тормозного излучения*, обладает определенными преимуществами, так как при этом получается более простое выражение для интенсивности излучения и, кроме того, можно без особых трудностей приближенно учесть экранирующий эффект атомных электронов.

Соутер [59, 60] оценил влияние запаздывающего члена, опущенного при выводе выражения (6.14). Этот член дает поправку, по порядку величины соизмеримую с поправкой, обусловленной релятивистским эффектом, и

оказывает существенное влияние на пространственное распределение испускаемых квантов.

При изучении рентгеновского излучения следует рассматривать эффективное сечение процесса испускания кванта с частотой между ν и $\nu+d\nu$ в направлении, составляющем угол с направлением падающего пучка электронов от ϑ до $\vartheta+d\vartheta$,

$$I(\vartheta,\ \nu)\sin\vartheta d\vartheta d\nu.$$

Для определения этого эффективного сечения необходимо провести интегрирование по всем направлениям, по которым может быть рассеян электрон.

Введя обозначения

$$L_x^2=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|M_x|^2\sin\theta d\theta d\varphi \quad \text{и т. д.,} \tag{6.16}$$

получаем

$$I(\vartheta)=\frac{(2\pi\nu^3k_n^2)}{\hbar c^3}\left\{L_x^2\sin^2\vartheta+\frac{1}{2}(L_y^2+L_z^2)(1+\cos^2\vartheta)\right\}$$

или, обозначив

$$I_{x,\,y,\,z}=\frac{2\pi\nu^3k_n^2}{\hbar c^3}L_{x,\,y,\,z}^2,$$

$$I(\vartheta)=I_x\sin^2\vartheta+\frac{1}{2}(I_y+I_z)(1+\cos^2\vartheta)\ . \tag{6.17}$$

Оценка интеграла (6.16) представляет собой слишком длинный процесс, так как до сих пор не удалось получить для $|M_x|^2$ удобные выражения. Тем не менее для ряда случаев эти выражения были проинтегрированы численно с использованием для M_x и M_y данных Зоммерфельда, а для M_z данных Эльверта [56], Вайнстока [57] и Киркпатрика и Видманна [58].

Найдено, что величины $I_{x,y,z}$, значения которых определяют полную интенсивность рентгеновского излучения, испускаемого в единице диапазона частоты спектра, являются функциями только V_0/Z^2 и ν/ν_0 до тех пор, пока рассматривается рассеяние в истинно кулоновом поле и эффект экранировки не учитывается. Оказалось, что при учете экранировки по методу Соутера Z входит в других комбинациях, однако это существенно лишь в длинноволновой области спектра.

Применив формулу Зоммерфельда (более точную), Киркпатрик и Видманн [58] вычислили $I_{x,y,z}$ для большого числа значений V_0/Z^2 и ν/ν_0. На фиг. 163 приведена зависимость полученных ими значений I_x и $I_y(=I_z)$ от V_0/Z^2 для коротковолновой границы спектра $\nu/\nu_0=1$ [1]). На фиг. 163 приве-

---

[1]) В работе [77] дано уточнение формулы Зоммерфельда с учетом второго члена разложения и с введением коэффициента поляризации $p(\nu)$. При этом получается формула

$$\frac{i(\nu,\ \vartheta)}{i(\nu,\ 90^\circ)}=F(\vartheta)+[1-p(\nu)]G(\vartheta),$$

где

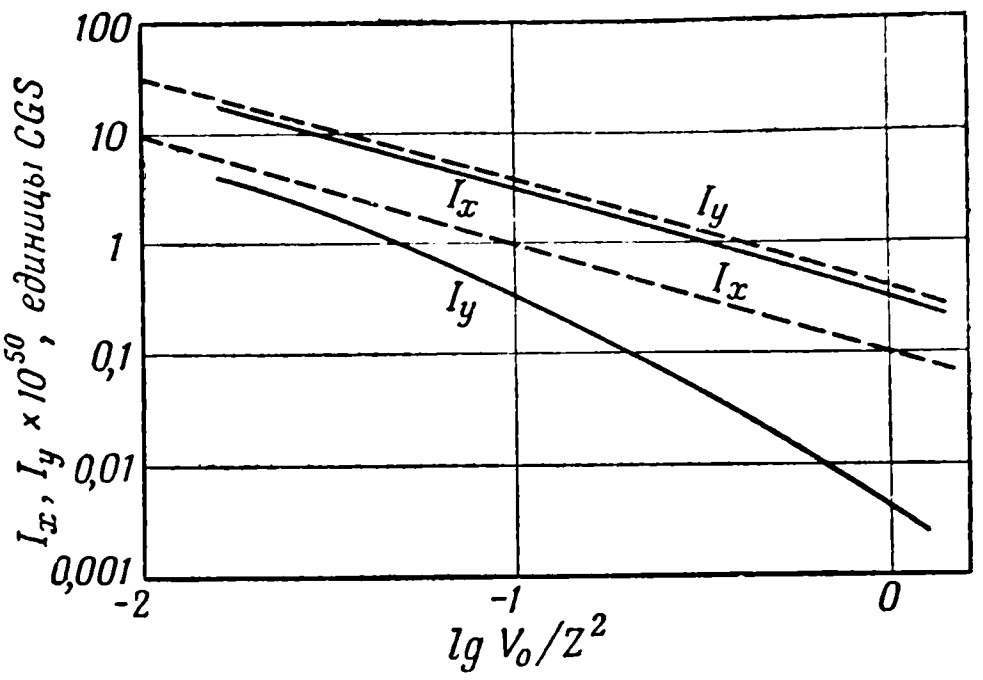
$$F(\vartheta)=\frac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^4}$$

и

$$G(\vartheta)=\frac{\left[1-\dfrac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^2}\right]}{(1-\beta\cos\vartheta)^2}\ .$$

— Прим. ред.

дены также значения I_x и I_y для длинноволновой границы спектра, вычисленные с учетом эффекта экранировки по методу Соутера. С помощью точных вычислений Киркпатрик показал, что I_x и I_y при постоянном ν/ν_0, по крайней мере грубо приближенно, обратно пропорциональны V_0/Z^2, причем для I_x такая зависимость выполняется значительно лучше, чем для I_y. За исключением области вблизи длинноволновой границы, в широком диапазоне изменений ν/ν_0 значение I_x почти не изменяется. При увеличении ν/ν_0 значение I_y уменьшается.



Фиг. 163. Зависимость вычисленных значений I_x и I_y от $\lg V_0/Z^2$ (V_0 — в *эл.-стат. ед.*)

I_x и I_y — в *эрг/радиан сферы* в единичном интервале частоты, отнесенных к числу электронов, падающих на 1 *см*² поверхности мишени; *сплошные* кривые соответствуют значениям I_x и I_y вблизи коротковолновой границы спектра, *пунктирные* вблизи длинноволновой.

На фиг. 164 приведены кривые полной интенсивности излучения, выраженной в эргах на один бомбардирующий электрон, испускаемый в единице телесного угла перпендикулярно направлению бомбардирующего пучка в единице интервала частот. Приводится зависимость этой интенсивности (вычисленной на основе приведенных выше значений I_x и I_y) от ν/ν_0 при постоянных значениях V_0/Z^2. Как это уже указывалось ранее, при малых значениях отношения ν/ν_0 и заданном значении V_0/Z^2 величины I_x и I_y зависят от Z.

Верхняя кривая для $V_0/Z^2 = 0{,}1359$ соответствует $Z = 25$, а нижняя — $Z = 8$. Для $V_0/Z^2 = 0{,}00985$ соответственно значения Z будут равны 92 и 58.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Распределение интенсивности рентгеновского излучения по спектру частот. Еще в 1917 г. Вебстер [61] высказал предположение, что наблюдаемая форма сплошного спектра рентгеновского излучения массивной мишени может быть объяснена, если допустить, что величина интенсивности излучения тонкой мишени имеет около коротковолновой границы спектра острый максимум, а при увеличении длины волны λ спадает пропорционально $1/\lambda^2$, т. е.

$$\begin{aligned} I_\lambda d\lambda &= a\frac{d\lambda}{\lambda^2} \qquad (\lambda > \lambda_0), \\ &= 0 \qquad\quad (\lambda < \lambda_0), \end{aligned} \tag{6.18}$$

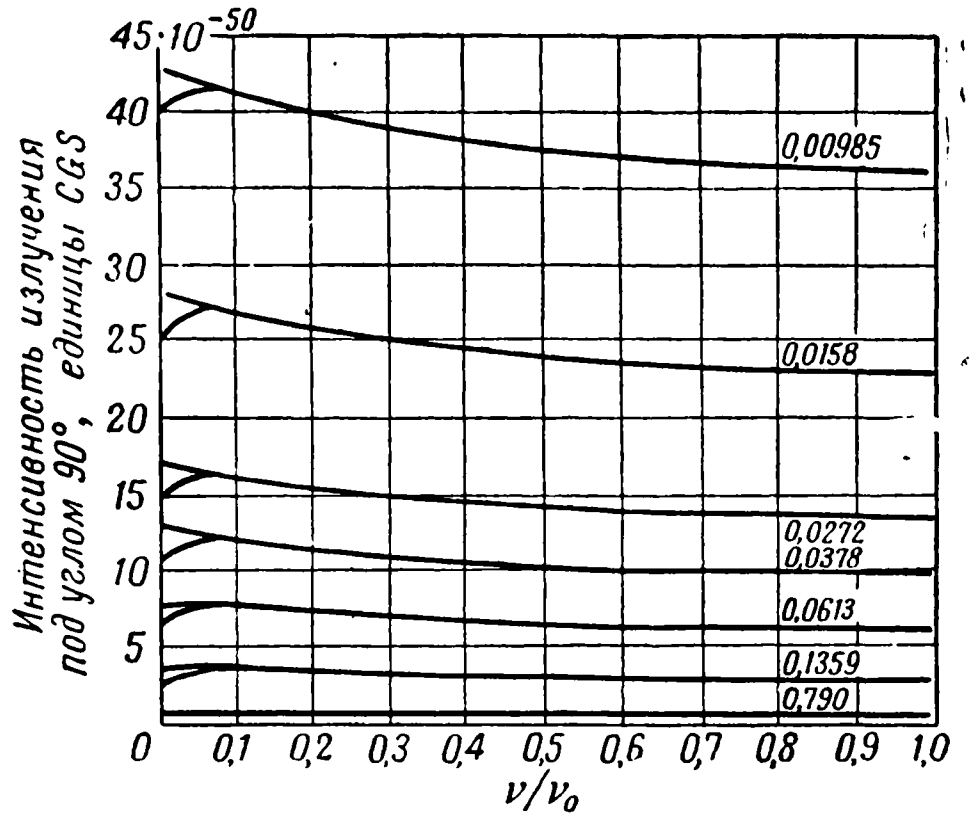
или, переходя от длины волны к частоте,

$$\begin{aligned} I_\nu d\nu &= b\,d\nu \qquad (\nu < \nu_0), \\ &= 0 \qquad\quad (\nu > \nu_0), \end{aligned} \tag{6.19}$$

где a и b — постоянные.

Точное измерение распределения интенсивности излучения по частоте слишком сложно. Возможность применения для таких измерений дифракционного метода исключается вследствие крайне малых интенсивностей. Единственно приемлемым методом здесь является метод балансных фильтров, который, однако, позволяет получить значение только в двух-трех точках кривой распределения. Судя по результатам ранних экспериментов Николаса

[62], I_ν, по-видимому, было постоянным в широком диапазоне частот [1]). Более поздние эксперименты Харворса и Киркпатрика [42], применявших тонкие никелевые мишени и проводивших измерения в двух близких диапазонах длин волн (0,497 и 1,010 Å), показали, что с увеличением частоты I_ν уменьшается. Хотя теоретические кривые, приведенные на фиг. 164, также показывают некоторое уменьшение I_ν с ростом ν, однако степень этого уменьшения недостаточна для объяснения результатов, полученных Харворсом и Киркпатриком (см. § 3, п. 5).



Фиг. 164. Зависимость интенсивности излучения под прямым углом к падающему пучку электронов от ν/ν_0.

Кривые соответствуют различным значениям V_0/Z^2. Значения интенсивности приведены в тех же единицах, как и на фиг. 163. Двойные значения интенсивности при низких частотах соответствуют различным значениям Z.

Интенсивность спектра рентгеновского излучения. Измерения абсолютных значений интенсивности рентгеновского излучения, которые можно сравнить с результатами теоретических вычислений, описаны в двух работах. Смайк и Киркпатрик [43] измерили абсолютное значение интенсивности рентгеновского излучения, испускаемого под углом 88° никелевой мишенью толщиной 500 Å при энергии электронов 15 *кэв* в узком диапазоне частот сплошного спектра вблизи $\lambda = 1{,}431$ Å. Это соответствовало условиям $\nu/\nu_0 = 0{,}575$ и $V_0/Z^2 = 0{,}0637$ (V_0 выражено в электростатических единицах). Согласно результатам, приведенным на фиг. 164, полная интенсивность излучения (в единицах CGS), которая из теории должна быть равна примерно $6 \cdot 10^{-50}$, оказалась равной только $2{,}2 \cdot 10^{-50}$. Гораздо лучшее совпадение с теоретическими данными дали результаты измерений Кларка и Келли [44]; эти авторы использовали излучение алюминиевой мишени в диапазоне длин волн около 0,474 Å под углом 60° (энергия электронов 31,7 *кэв*). Вычисленное значение интенсивности в этом случае составляло $4{,}23 \cdot 10^{-51}$ *эрг* на... и т. д., а экспериментальное — $6{,}17 \cdot 10^{-51}$ *эрг* на... и т. д. при точности измерений $\pm 33\%$.

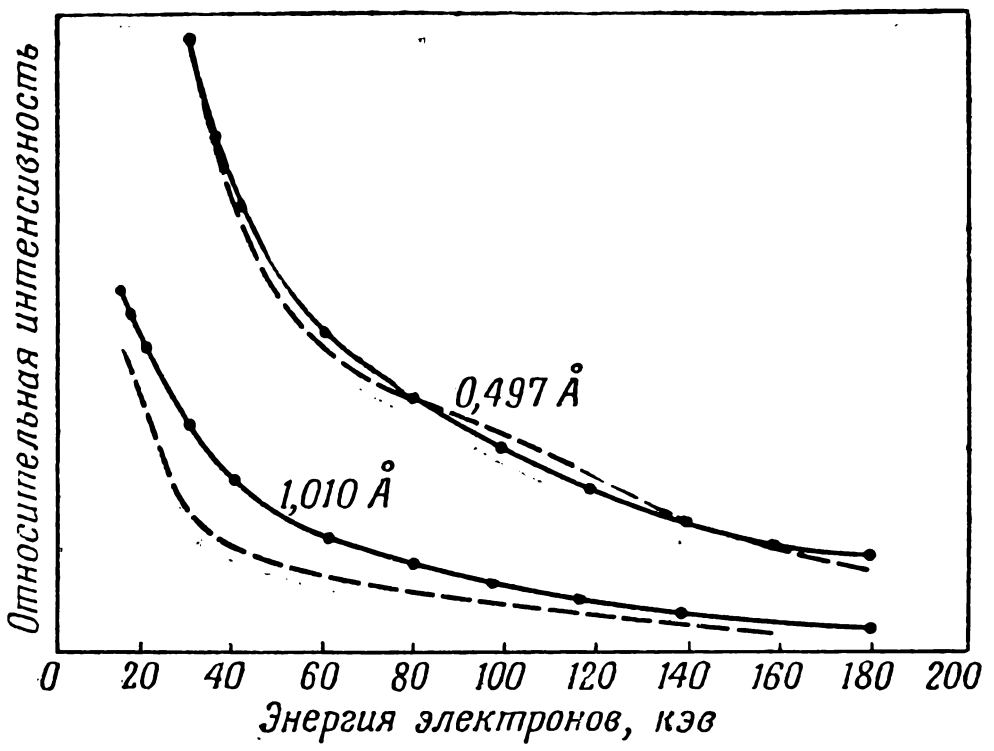
Зависимость спектральной интенсивности излучения от энергии электронов. Характер зависимости интенсивности излучения от энергии электронов в заданном диапазоне частот довольно хорошо совпадает с теорией. Так, на фиг. 165 приведены кривые, полученные для никеля Харворсом и Киркпатриком [42, 43] для двух участков спектра вблизи длин волн 0,497 и 1,010 Å. Эти кривые показывают, что при увеличении ускоряющего напряжения в момент перехода через значение $V_{\min}$, соответствующее возбуждению данного участка спектра частот, интенсивность излучения резко возрастает до максимального значения, а затем при дальнейшем увеличении ускоряющего напряжения уменьшается примерно обратно пропорционально V_0.

На фиг. 165 пунктиром обозначены вычисленные кривые для тонких никелевых мишеней. Кривая, соответствующая излучению с длиной волны около 0,497 Å, сдвинута таким образом, чтобы ее начальная точка совпадала с соответствующей точкой на экспериментальной кривой. Кривая для $\lambda = 1{,}010$ Å

[1]) Подобные результаты получили также Куленкампф [45] и Дуане [63].

приведена без каких-либо смещений. Форма обеих кривых указывает на хорошее совпадение теории с экспериментом, однако относительные значения интенсивностей, соответствующие различным частотам и полученные экспериментально, отличаются, как это уже указывалось ранее (см. § 3, п. 5), от теоретических.

Результаты экспериментальных исследований, проделанных Куленкампфом для мишени из алюминиевой фольги, Зоммерфельд [53] сравнивал с вычисленными теоретически для различных значений углов испускания излучения. В общем в этом случае совпадение также оказалось хорошим, за исключением того, что у экспериментальных кривых отсутствует острый максимум при энергии электронов, близкой к значению, соответствующему критической частоте излучения. Это, однако, следует объяснить тем, что мишень Куленкампфа была слишком массивной и ее нельзя было считать тонкой.



Фиг. 165. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения заданной частоты от энергии электронов для никеля.

Минимальные значения энергии, соответствующие порогам возбуждения излучений с длиной волны 1,010 и 0,497 Å, соответственно равны 12,2 и 24,9 *кэв*. *Сплошные* кривые — наблюденные данные; *пунктирные* кривые — вычисленные данные.

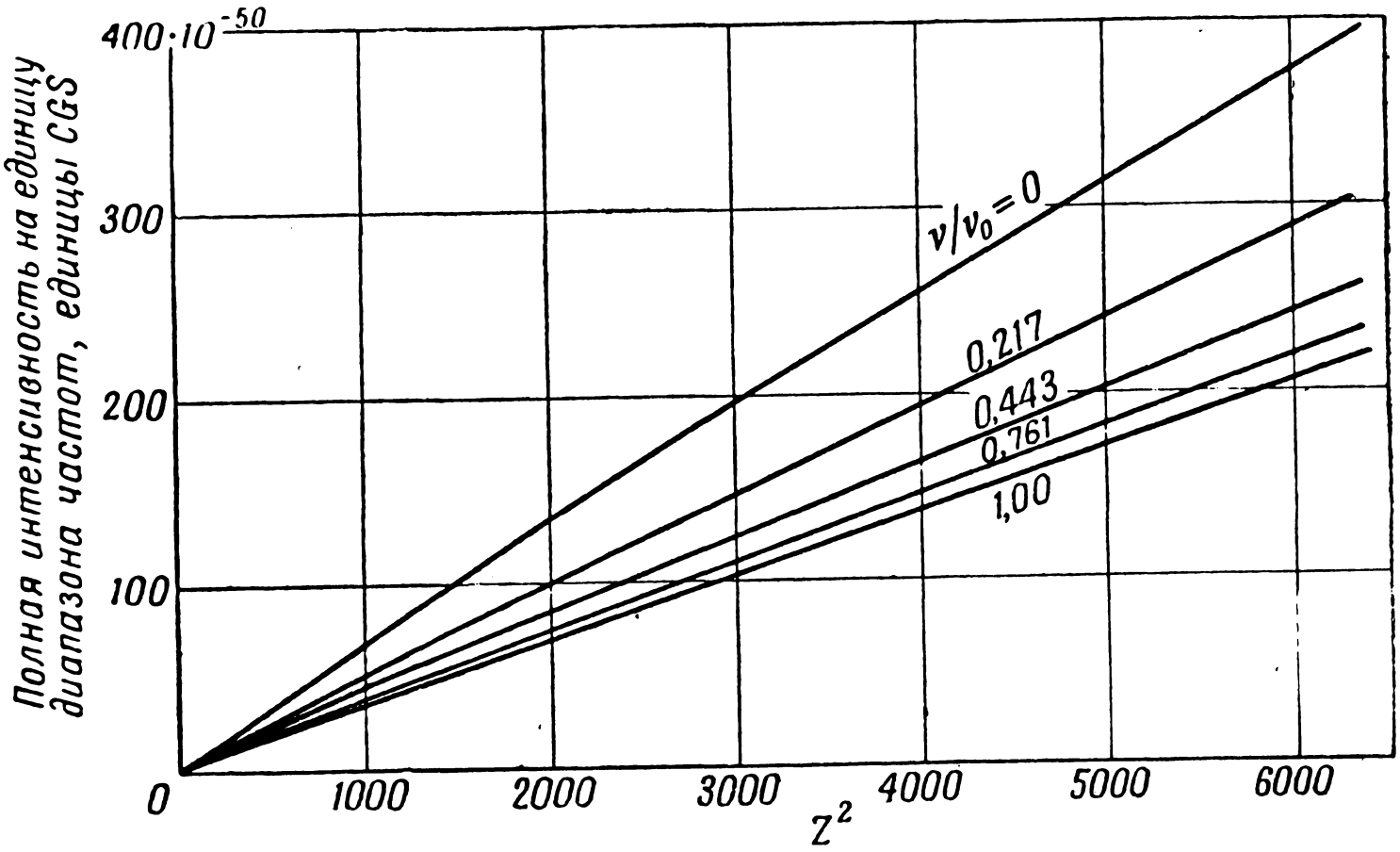
В опытах с электронами высоких энергий применялись детекторы из индиевой фольги. При этом изучался очень узкий интервал спектра, соответствующий длине волны 0,0118 Å рентгеновского излучения тонкой золотой мишени [47, 48]. Корсунский и его сотрудники обнаружили, что интенсивность излучения вблизи порога с увеличением энергии электронов возрастает, причем обнаруживается хорошее согласие с результатами, полученными Бете и Гайтлером [64] на основе релятивистской теории. В то же время Миллер и Вальдмен обнаружили, что интенсивность излучения от энергии электронов почти не зависит. В расчетах Бете и Гайтлера было использовано приближение Борна, которое, очевидно, не вполне справедливо для такого тяжелого элемента, как золото [1]). Детальное рассмотрение этого вопроса при таких высоких значениях энергии не входит в задачу этой книги.

Зависимость интенсивности излучения от атомного номера вещества мишени. На фиг. 166 приведена предполагаемая зависимость в функции Z^2 полной интенсивности сплошного спектра рентгеновского излучения тонкой мишени от действия электронов заданной энергии (30 *кэв*), испускаемого в единичном интервале частот во всех направлениях. Интенсивность излучения приведена в тех же единицах, что и на фиг. 163. Указанные кривые соответствуют нескольким значениям частот излучения сплошного спектра. Из рассмотрения этих кривых видно, что интенсивность излучения возрастает, грубо говоря, пропорционально квадрату атомного номера вещества мишени.

Соответствующих экспериментов с тонкими мишенями не проводилось, однако была выполнена значительная работа по определению эффективности излучения сплошного рентгеновского спектра для массивных мишеней, изготовленных из различных материалов. Еще в 1913 г. Битти [66] показал,

[1]) Гут [65], введя в теорию Бете — Гайтлера поправку, сумел объяснить тот факт, что интенсивность рентгеновского излучения почти не зависит от энергии электронов.

что величина интегральной интенсивности практически пропорциональна атомному номеру вещества мишени. Приняв за эффективность выхода рентгеновского излучения массивной мишени отношение энергии испущенного рентгеновского излучения к энергии падающих электронов η, Комптон и Аллисон [67] проанализировали все имевшиеся экспериментальные данные, касающиеся η, и получили, что $\eta = 1{,}1 \cdot 10^{-9}\ ZV$ (где V — энергия падающего



Фиг. 166. Вычисленная зависимость полной интенсивности сплошного рентгеновского спектра от Z^2 для электронов с энергией 30 *кэв*.
Интенсивность дана в тех же единицах, как и на фиг. 163.

пучка электронов в *эв*). Это соотношение позволяет определить η с точностью примерно в 20%. Киркпатрик и Видманн произвели оценку эффективности выхода сплошного спектра рентгеновского излучения массивных мишеней следующим образом. Они вычислили величину

$$\partial R = h \int_0^{\nu_0} \int_0^{\pi} \nu I(\vartheta, \nu) \sin\vartheta \, d\vartheta d\nu,$$

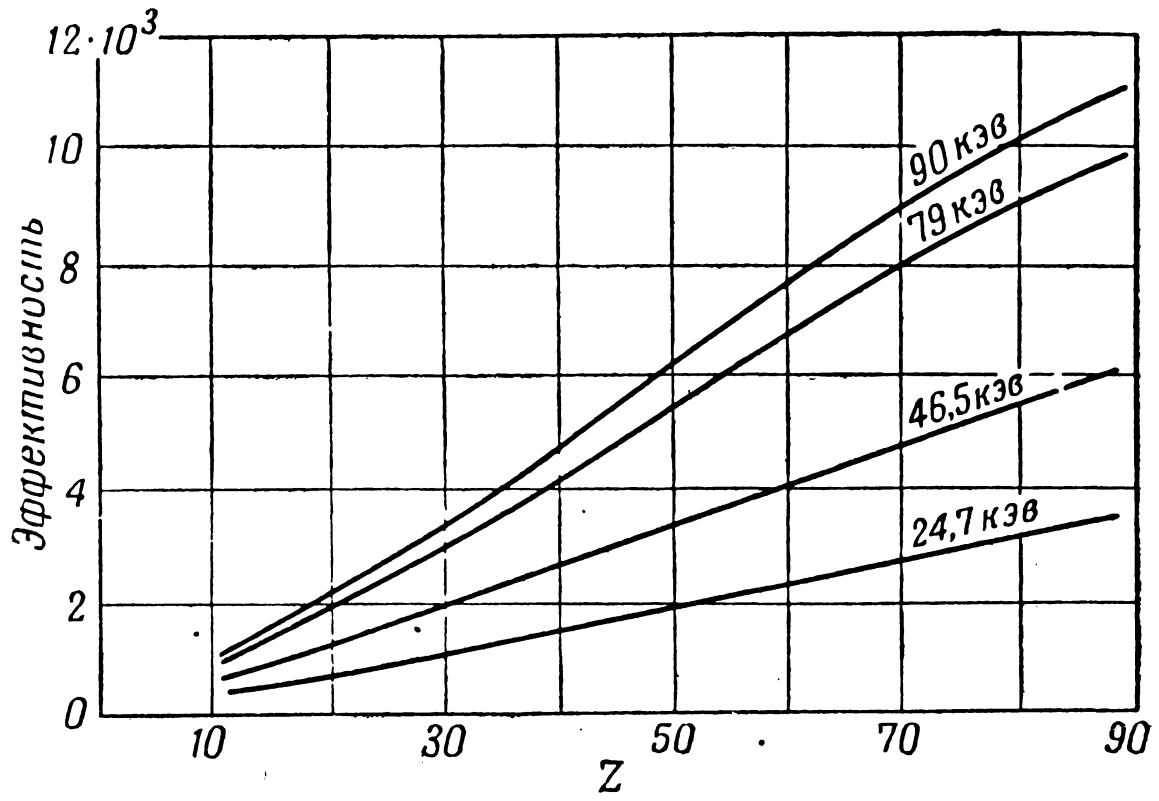
где ∂R — полная энергия излучения сплошного рентгеновского спектра, отнесенная к числу атомов, приходящихся на 1 $см^2$ поверхности мишени при энергии электронов E. Далее, следуя Вильямсу, Киркпатрик и Видманн написали выражение для полной потери энергии, отнесенной к числу атомов, приходящихся на 1 $см^2$,

$$\begin{aligned} \partial E &= 5{,}62\, Z\beta^{-1{,}4} \cdot 10^{-30} && \text{для } \beta > 0{,}50 \\ &= 4{,}07 PZ\beta^{-2} \cdot 10^{-31} && \text{для } \beta < 0{,}30, \end{aligned}$$

где P — безразмерная величина, связанная с силой осцилляторов, характеризующих электроны в атомах вещества мишени, а $\beta = v/c$, где v — скорость электронов. Выражение для ∂E в интервале $0{,}30 < \beta < 0{,}50$ было получено методом графической интерполяции. Величина dR/dE называется „эффективностью тонкой мишени“. Если E_0 — энергия, которой обладают электроны катодного пучка, то „эффективность толстой мишени“ η будет равна

$$\eta = \frac{1}{E_0} \int_0^{E_0} \frac{dR}{dE} dE.$$

На фиг. 167 приведена теоретически вычисленная зависимость эффективности толстой мишени от атомного номера вещества мишени для нескольких значений энергии падающих электронов. Из рассмотрения приведенных кривых видно, что эта эффективность приблизительно пропорциональна атомному номеру вещества мишени и энергии падающих электронов, что согласуется с эмпирической формулой Комптона и Аллисона. Следует, однако, отметить, что теоретические значения эффективности толстых мишеней примерно на 20% превышают соответствующие значения, следующие из формулы Комптона — Аллисона.



Фиг. 167. Вычисленная зависимость эффективности рентгеновского излучения толстой мишени от атомного номера вещества мишени для различных значений энергии электронов.

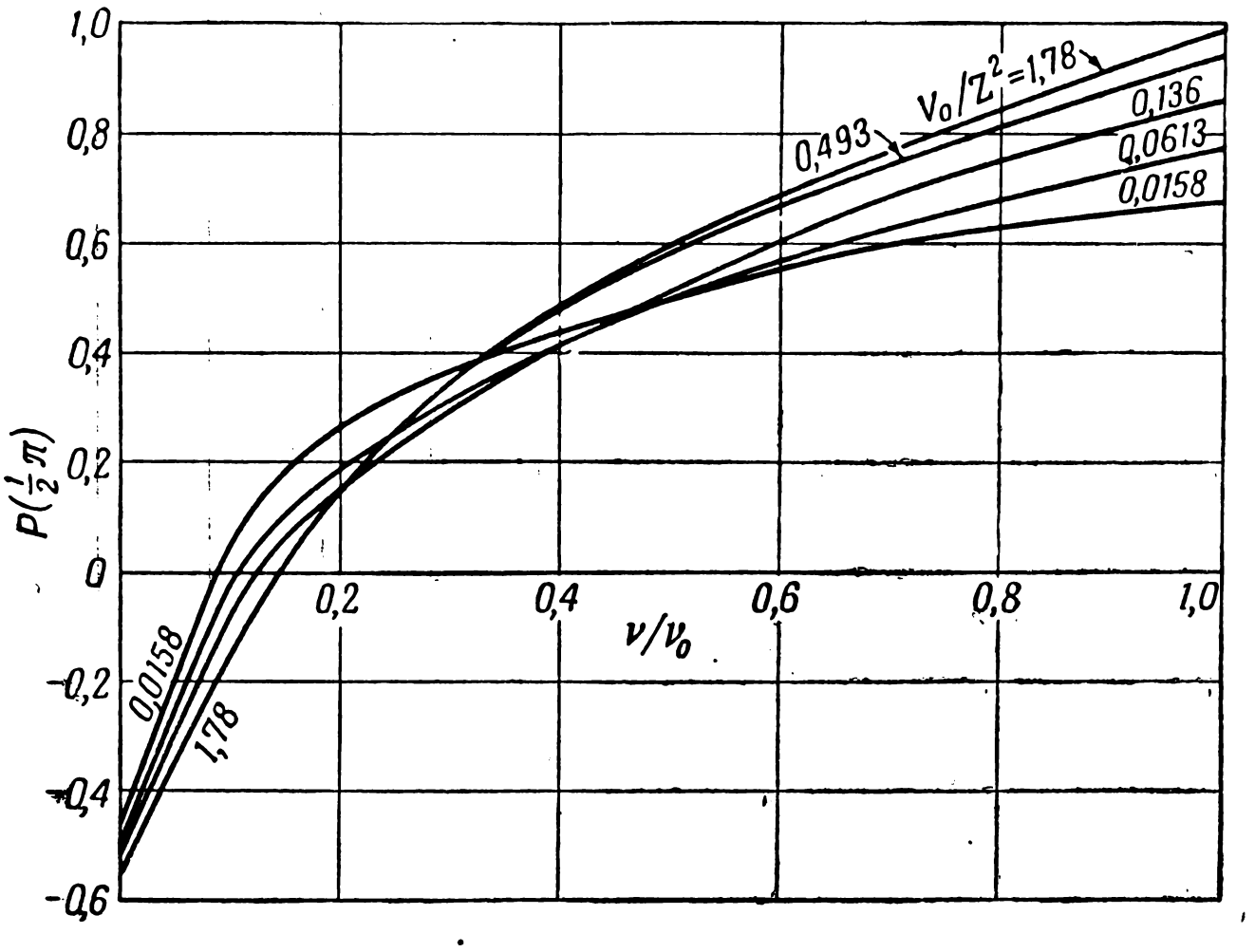
Поляризация излучения. Если электрон претерпевает лобовое столкновение с атомом мишени, т. е. испытываемое им ускорение направлено антипараллельно направлению его движения, то по классическим представлениям следовало бы ожидать, что излучение, испущенное под прямым углом к направлению движения катодного пучка, будет поляризовано по направлению последнего. С другой стороны, при дальних взаимодействиях, когда основное ускорение, испытываемое электроном, направлено перпендикулярно направлению его первоначального движения, следует ожидать, что излучение, испускаемое под прямым углом, поляризовано так, что электрический вектор будет перпендикулярен направлению движения падающего электрона. Для промежуточных случаев взаимодействия, когда ускорение, испытываемое электроном, ни перпендикулярно, ни параллельно его движению, поляризация излучения должна быть неполной.

Рассмотрение фиг. 163 показывает, что к подобным результатам приводит и квантовая теория. Например, вблизи предельно высокой частоты, где, согласно классическому представлению, следует ожидать полной поляризации, I_x — компонента излучения с поляризацией, направленной параллельно движению падающих электронов, — значительно превосходит компоненту I_y. В низкочастотной же области преобладает компонента I_y. Количественные вычисления приводят к выводу, что полной поляризации излучения не происходит ни у одной из границ спектра.

Степень поляризации излучения под углом 90° $P(\pi/2)$ можно определить из отношения $(I_x - I_y)/(I_x + I_y)$. Вычисленная зависимость $P(\pi/2)$ от ν/ν_0 для различных V_0/Z^2 приведена на фиг. 168. Вблизи предельно высокочастотной границы спектра поляризация тем полнее, чем больше отношение V_0/Z^2.

Вблизи низкочастотной границы поляризация всегда отрицательна, что полностью соответствует классическим представлениям. Шерцер [54] исследовал предельный случай $V_0/Z^2=0$ и показал, что при этом $P(\pi/2)$ должно быть равным 0,6 для всего спектра. Расчеты Киркпатрика и Видманна, по-видимому, соответствуют предельному случаю $V_0/Z^2 \to 0$.

Первые эксперименты по измерению степени поляризации дали противоречивые результаты. Это, очевидно, объяснялось применением слишком массивных мишеней. Например, Дазаннахария [69], который исследовал поляризацию излучения алюминиевых мишеней толщиной до 6000 Å, обнаружил, что при уменьшении толщины мишени степень поляризации увеличивается.



Фиг. 168. Зависимость вычисленной степени поляризации излучения, испускаемого под углом 90° к падающему пучку электронов $P(\pi/2)$, от ν/ν_0 при различных значениях V_0/Z^2.

Этот эффект обусловлен рассеянием пучка электронов в материале мишени. В результате этого рассеяния значительная часть излучения, возникающего на некоторой глубине внутри мишени, вызывается электронами, направление движения которых отличается от начального.

Как и следовало ожидать, степень поляризации зависит от частоты испускаемого излучения. Если отфильтровать низкие частоты спектра, то измеряемая поляризация возрастает.

В табл. 33 приведены результаты, полученные Пистоном при измерении степени поляризации сплошного спектра излучения в интервале длин волн от 0,176 до 0,184 Å. Пистон наблюдал поляризацию излучения, испускаемого под углом 105° к направлению падения электронов, для мишеней из Al и Ag при различных энергиях электронов. Минимальная энергия электронов, необходимая для возбуждения данного интервала длин волн, в этом случае составляет 69 *кэв*.

Из рассмотрения табл. 33 видно, что имеет место почти полная поляризация при такой энергии электронов, когда выбранный интервал длин волн находится вблизи коротковолновой границы спектра испускаемого излучения. Если энергия электронов увеличивается и исследуемый интервал длин волн отодвигается от коротковолновой границы спектра, степень поляризации падает до очень малых значений.

Таблица 33

Сравнение теоретических и экспериментальных значений степени поляризации рентгеновского излучения, испускаемого под углом 90° к направлению движения пучка электронов

Ускоряющее напряжение, *кв*	Материал мишени и автор			
	Al (толщина мишени 7000 Å) (Пистон)	Al (теоретические данные) (Киркпатрик и Видманн)	Ag (толщина мишени 7000 Å) (Пистон)	Ag (теоретические данные) (Киркпатрик и Видманн)
69	—	—	0,89±0,05	0,92
70	0,95±0,06	0,97	0,83±0,06	0,91
75	0,77±0,10	0,92	0,61±0,06	0,88
80	0,63±0,09	0,90	0,49±0,06	0,78
90	0,60±0,08	0,85	0,39±0,06	0,68
100	0,51±0,07	0,77	0,35±0,06	0,60
120	0,31±0,10	0,60	0,28±0,06	0,54

Результаты Киркпатрика и Видманна сравниваются в табл. 33 с результатами измерений, выполненных Пистоном. Мишени Пистона, по-видимому, были слишком массивными, чтобы оставались справедливы теоретические предположения, соответствующие тонким мишеням. Однако все же можно было ожидать лучшего совпадения экспериментальных и теоретических данных, чем то, которое следует из табл. 33. Наблюдавшаяся поляризация излучения, за исключением области предельно высоких частот, значительно меньше соответствующих теоретических значений. Частично это отличие можно объяснить тем, что Пистон наблюдал излучение под углом 105° к направлению движения пучка электронов, однако это никак не может в полной мере объяснить имеющееся расхождение.

Результаты, сходные с результатами Пистона, были ранее получены также Куленкампфом для более длинноволнового (0,40 Å) участка спектра излучения алюминиевой фольги толщиной 7000 Å. Результаты Куленкампфа отличаются от теоретических данных примерно в такой же степени, как и результаты Пистона.

Спустя значительное время Бордмен [70] исследовал поляризацию рентгеновского излучения тонких мишеней из Ni, Ag и Pb. Толщина мишеней была меньше 1000 Å, причем исследовался интервал длин волн вблизи 0, 180 Å. Измеренная Бордменом степень поляризации излучения вблизи коротковолновой границы для свинца равнялась 0,75. Теоретически для этих условий степень поляризации должна составлять примерно 0,70.

Распределение испускаемого излучения по направлениям. Нерелятивистская теория сплошных рентгеновских спектров учитывает только дипольные переходы и приводит для углового распределения интенсивности испускаемого излучения в единице телесного угла к выражению

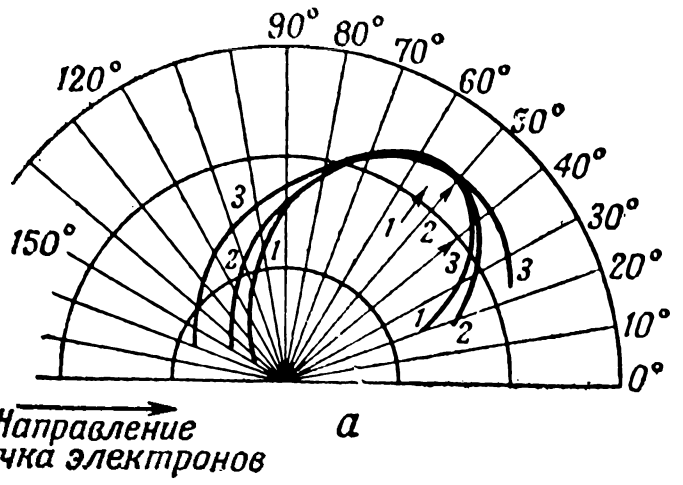
$$I(\theta) = (I_x - I_y)\sin^2\theta + 2I_y,$$

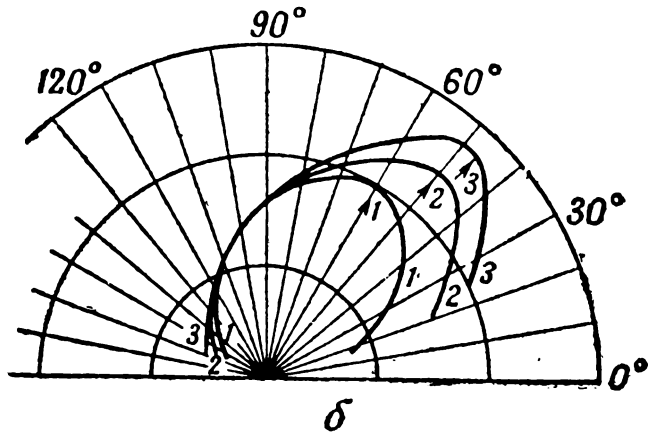
которое имеет максимум, когда направление наблюдения составляет прямой угол с направлением движения падающих электронов. Зоммерфельд [53] показал, что при учете эффектов торможения (включающих только первую степень $\beta = v/c$, где v — скорость электронов) максимум интенсивности излучения направлен вперед под углом θ к направлению падающего пучка,

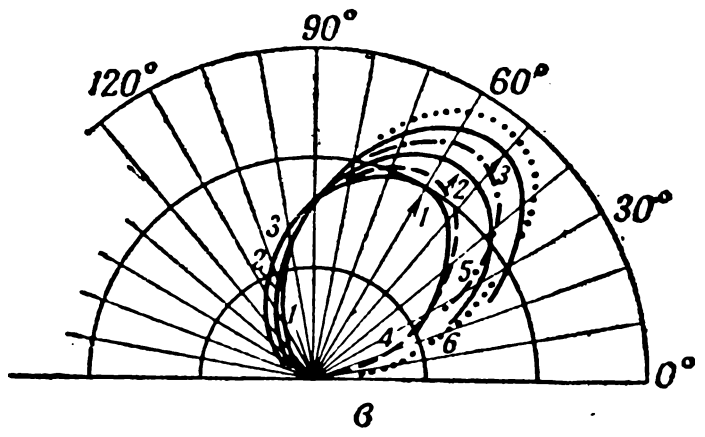
где Θ определяется из условия

$$\cos\Theta = \frac{2\beta}{1-(I_y/I_x)}.$$

Подобный характер распределения интенсивности излучения по направлению обнаружили Куленкампф [45] и Дуане [71, 72]. Бэм [73] всесторонне исследовал распределение интенсивности излучения магниевой мишени толщиной менее 1000 Å. В своих экспериментах Бэм для выделения узкого интервала спектра использовал метод фильтров Росса. На фиг. 169 приведены типичные полярные диаграммы, полученные Бэмом.







Фиг. 169. Пространственное распределение интенсивности сплошного рентгеновского спектра с тонкой магниевой мишени.

На фиг. 169, *а* приведены кривые интенсивности излучения в единице телесного угла, испускаемого в различных направлениях при энергии электронов 31 *кэв* для следующих длин волн: *1* — 0,43; *2* — 0,65 и *3*—1,60 Å. Направление максимальной интенсивности излучения для этих длин волн составляет с направлением катодного пучка углы соответственно 55, 50 и 40°. Таким образом, при уменьшении длины волны имеется тенденция к увеличению этого угла.

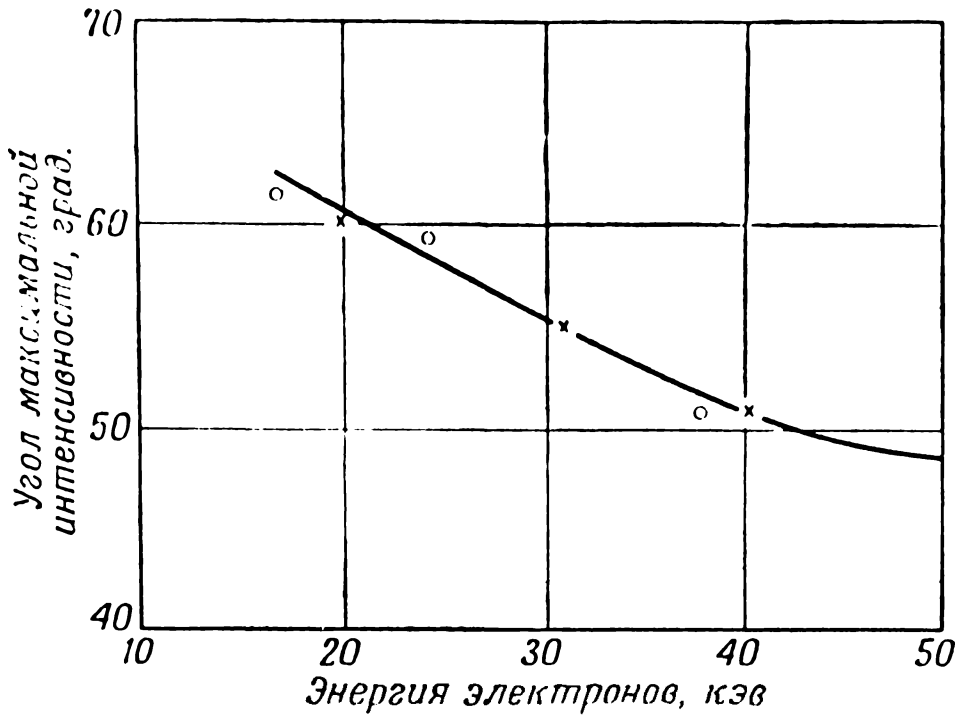
На фиг. 169, *б* показано распределение интенсивности при средней длине волны 0,65 Å, соответствующее энергиям электронов 20, 31 и 40 *кэв*. При увеличении энергии электронов максимум излучения смещается в сторону меньших углов.

На фиг. 169, *в* приведены кривые распределения интенсивности вблизи предельно высоких частот спектра для энергий 20, 31 и 40 *кэв*. Пунктирные кривые соответствуют теоретическому распределению по направлениям, вычисленному Шерцером [54] с учетом релятивистских эффектов. В этом случае имеется очень хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов. Из рассмотрения фиг. 169, *в* следует, что кривые проходят через нуль при значениях углов 0 и 180°. Это, по-видимому, имеет место только вблизи области предельно высоких частот.

Хорошее совпадение эксперимента и теории вблизи этой области спектра показывает также приведенное на фиг. 170 сравнение экспериментальных значений угла (соответствующего максимальной интенсивности) с данными теории Зоммерфельда. Кроме того, на фиг. 170 приведены результаты, полученные Куленкампфом [45], применившим в качестве мишени алюминиевую фольгу толщиной 6000 Å. Однако при бóльших длинах волн вычисленное значение угла, соответствующего максимальной интенсивности, становится меньше экспериментально наблюдаемого.

Совершенно ясно, что количество имеющихся экспериментальных данных, относящихся к сплошному спектру рентгеновского излучения, все еще совершенно недостаточно [1]). Необходимо провести гораздо большее количество

[1]) Этот вопрос рассмотрен в работе [79], где приводится довольно полная библиография. — *Прим. ред.*



Ф и г. 170. Зависимость изменения величины угла между направлением пучка электронов и направлением максимальной интенсивности излучения от энергии электронов вблизи коротковолновой границы спектра.

Кружки — значения, измеренные Куленкампфом для Al (толщиной 6000 Å); *крестики* — значения, измеренные Бэмом для Mg (толщиной 1000 Å); *сплошная* кривая — теоретические данные.

измерений с действительно тонкими мишенями. Хотя в основном между нерелятивистской теорией и имеющимися экспериментальными данными и наблюдается качественное сходство, тем не менее некоторые детали количественно все еще не согласуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bates, Buckingham, Massey, Unwin, Proc. Roy. Soc., **170A,** 322 (1939).
2. Oppenheimer, Zs. f. Phys., **55,** 725 (1929).
3. Paschen, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., **16,** 135 (1926).
4. Stueckelberg, Morse, Phys. Rev., **36,** 16 (1930).
5. Wessel, Ann. d. Phys., **5,** 611 (1930).
6. Chandrasekhar, Appl. Journ., **102,** 223 (1945).
7. Henrich, Appl. Journ., **99,** 59, 318 (1944).
8. Bates, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **106,** 432 (1946).
9. Wheeler, Phys. Rev., **43,** 258 (1933).
10. Vinti, Phys. Rev., **44,** 524 (1934).
11. Hargreaves, Proc. Cambr. Phil. Soc., **25,** 75 (1928).
12. Trumpy, Zs. f. Phys., **71,** 720 (1931).
13. Rudkjøbing, Publ. Kbh. Obs., **18,** 1 (1941).
14. Phillips, Phys. Rev., **39,** 905 (1932).
15. Bates, Proc. Roy. Soc., **188A,** 350 (1947).
16. Bates, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **106,** 423 (1946).
17. Bates, Massey, Proc. Roy. Soc., **177A,** 329 (1941).
18. Bates, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **100,** 25 (1939).
19. Yamanouchi, Katani, Proc. Phys. Math. Soc., Japan, **22,** 60 (1940).
20. Bates, Seaton, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **109,** 698 (1949).
21. Bates, Month. Notices of Roy. Astr. Soc., **106,** 432 (1946).
22. Bates, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc., **239A,** 269 (1943).
23. Massey, Negative Ions, Cambridge, 2-nd ed., Ch. 5.
24. Massey, Smith, Proc. Roy. Soc., **155A,** 472 (1936).
25. Huang K., Appl. Journ., **101,** 196 (1945).
26. Mohler, Journ. Res. Bur. Stand., **10,** 771 (1933).
27. Ditchburn, Tunstead, Yates, Proc. Roy. Soc., **181,** 386 (1943).
28. Wildt, Appl. Journ., **89,** 295 (1939).

29. Wildt, Appl. Journ., **93,** 47 (1941).
30. Deutsch, Rev. Mod. Phys., **20,** 388 (1948).
31. Stromgren, Appl. Journ., **89,** 526 (1939).
32. Struve, Proc. Nat. Acad. Sci., **25,** 36 (1939).
33. Dunham, Publ. Astr. Soc. Pacif., **49,** 26 (1937).
34. Saha, Phil. Mag., **40,** 472, 809 (1920).
35. Saha, Proc. Roy. Soc., **99A,** 135 (1921).
36. Mott, Massey, The Theory of Atomic Collisions, 2-nd ed., 1949, Ch. XV (см. перевод Мотт, Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951).
37. Heitler, The Theory of Radiation, 2-nd ed., 1954, Ch. III. (см. перевод: Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956).
38. Wheeler, Wildt, Appl. Journ., **95,** 281 (1942).
39. Chandrasekhar, Breen, Appl. Journ., **104,** 432 (1946).
40. Chalonge, Kourganoff, Peltey, Compt. Rend., **223,** 272 (1946).
41. Nedelsky, Phys. Rev., **42,** 641 (1932).
42. Harworth, Kirkpatrick, Phys, Rev., **62,** 334 (1942).
43. Smick, Kirkpatrick, Phys. Rev., **60,** 162 (1941).
44. Clark, Kelly, Phys. Rev., **59,** 220 (1941).
45. Kulenkampff, Ann. d. Phys., **87,** 597 (1928).
46. Collins, Waldman, Phys. Rev., **59,** 109 (1941).
47. Miller, Waldman, Phys. Rev., **75,** 425 (1949).
48. Корсунский, Валтер, Иванов, Ципкин, Ганенко, Journ. of Phys. (СССР), **7,** 129 (1943).
49. Piston, Phys. Rev., **49,** 275 (1936).
50. Boardman, Phys. Rev., **60,** 163 (1941).
51. Cheng, Phys. Rev., **46,** 243 (1934).
52. Kulenkampff, Phys. Zs., **30,** 513 (1929).
53. Sommerfeld, Ann. d. Phys., **11,** 257 (1931).
54. Scherzer, Ann. d. Phys., **13,** 137 (1932).
55. Sommerfeld, Maue, Ann. d. Phys., **23,** 589 (1935).
56. Elwert, Ann. d. Phys., **34,** 178 (1939).
57. Weinstock, Phys. Rev., **61,** 584 (1942).
58. Kirkpatrick, Wiedmann, Phys. Rev., **67,** 321 (1945).
59. Sauter, Ann. d. Phys., **18,** 486 (1933).
60. Sauter, Ann. d. Phys., **20,** 404 (1934).
61. Webster, Phys. Rev., **9,** 220 (1917).
62. Nicholas, Journ. Res. Bur. Stand., **2,** 837 (1929).
63. Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **15,** 805 (1929).
64. Bethe, Heitler, Proc. Roy. Soc., **14A,** 83 (1934).
65. Guth, Phys. Rev., **59,** 325 (1941).
66. Beatty, Proc. Roy. Soc., **89A,** 314 (1913).
67. Compton, Allison, X-rays in Theory and Experiment, London, 1935, p. 90 (см. перевод Комптон, Аллисон, Рентгеновские лучи, теория и эксперимент, М. — Л., 1941).
68. Williams, Proc. Roy. Soc., **130A,** 310 (1931).
69. Dasannacharya, Phys. Rev., **36,** 1675 (1930).
70. Boardman, Phys. Rev., **60,** 163 (1941).
71. Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **13,** 662 (1927).
72. Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **14,** 450 (1928).
73. Böhm, Ann. d. Phys., **33,** 315 (1938).
74*. Красовский, Усп. физич. наук, ноябрь, 469 (1954).
75*. Мандельштам, Усп. физич. наук, февраль, 145 (1952).
76*. Marr, Proc. Phys. Soc., **68A,** 544 (1955).
77*. Scheer, Zeitler, Zs. f. Phys., **140,** 642 (1955).
78*. Amrehm, Kulenkampff, Zs. f. Phys., **140,** 452 (1955).
79*. McCormick, Keiffer, Pazzen, Phys. Rev., **103,** 29 (1955).

Глава 7

СТОЛКНОВЕНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ ПРИ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЗМОЖНЫХ ВИДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ

Начиная с этой главы рассматриваются такие столкновения, в которых обе сталкивающиеся системы атомные. Описание электронных столкновений удобнее было начинать с рассмотрения столкновений монохроматических электронов и только после этого переходить к описанию явлений, происходящих в системах, которые состоят из большого числа электронов с разными энергиями. Для случая атомных столкновений примем обратный порядок. Объясняется это главным образом тем, что экспериментальное исследование столкновений монохроматических ионов или нейтральных молекул сопровождается значительно большими трудностями, чем экспериментальное изучение столкновений электронов. Преимущество такой последовательности заключается также и в том, что в нашем распоряжении имеются хорошо разработанные методы кинетической теории газов.

К теме, которой посвящена настоящая глава, относится широкий круг разнообразных явлений. При столкновениях атомных или молекулярных систем появляется ряд дополнительных видов столкновения, которых нет в случае столкновений между электронами. Здесь по-прежнему сохраняется различие между упругими и неупругими столкновениями в соответствии с тем, имеет или не имеет место обмен энергией между относительным поступательным движением и внутренним движением одной или обеих сталкивающихся систем. Если такого обмена нет, то столкновение является упругим, в противном случае — неупругим.

Неупругие столкновения между атомами или молекулами могут сопровождаться изменением электронных, колебательных и вращательных состояний или только одного из этих состояний одной или обеих сталкивающихся систем. Последняя возможность, т. е. изменение внутренней энергии обеих систем, не может иметь места при столкновениях с электронами.

Классификация возможных видов столкновений приведена в табл. 34. Сталкивающиеся системы обозначены буквами A и B, а в том случае, когда необходимо подчеркнуть, что сталкиваются молекулы,— AC и BD. Электронное возбуждение обозначено штрихом, например A'; возбуждение колебательного и вращательного состояний или только одного из этих состояний обозначено звездочкой (*), а изменение кинетической энергии относительного поступательного движения, или дефект энергии,— через ΔE. В табл. 34 указаны также те физические явления, в которых наиболее существенными являются столкновения того или иного вида при газокинетических условиях. Следует заметить, что газокинетические условия соблюдаются только в том случае, если кинетическая энергия относительного движения при столкновении возрастает или уменьшается на величину, сравнимую с тепловой энергией $^3/_2\,\varkappa T$.

При классификации столкновений может возникнуть следующий вопрос: к каким столкновениям — упругим или неупругим — должны быть отнесены такие столкновения, как например (f) или (h), при которых энергия поступательного движения не изменяется? Экспериментально обнаружить передачу возбуждения или заряда, если атомы A и B идентичны, невозможно.

Таблица 34

Классификация процессов атомных и молекулярных столкновений

Основная природа столкновения	Подробное определение	Символическая запись	Примеры физических явлений, в которых проявляется этот вид столкновения
Упругое		$A + B \longrightarrow A + B$ (*a*)	Вязкость, диффузия и термодиффузия газов. Подвижность положительных ионов в газах
Неупругое, при котором энергия внутреннего состояния одной из сталкивающихся систем не изменяется	Электронное возбуждение	$A + B \rightleftarrows A + B' - \Delta E$ (*b*)	Дезактивация метастабильных атомов атомным ударом
	Ионизация	$A + B \rightarrow A + B^+ + e - \Delta E$ (*c*)	
	Возбуждение колебательного и вращательного состояний или одного из них	$A + BD \rightleftarrows A + BD^* - \Delta E$ (*d*)	Дисперсия звука высокой частоты. Скорость мономолекулярной реакции
	Электронное и колебательное возбуждения	$A + BD \rightleftarrows A + BD'^* - \Delta E$ (*e*)	
Неупругое, при котором изменяется энергия внутреннего состояния обеих систем	Передача электронного возбуждения	$A' + B \rightleftarrows A + B' \pm \Delta E$ (*f*)	Подавление резонансной флюоресценции. Сенсибилизированная флюоресценция
		$A' + B \rightleftarrows A + B^{+\prime} + e \pm \Delta E$ (*g*)	Возбуждение искровых линий чужеродными газами
	Передача заряда	$A^+ + B \rightleftarrows A + B^+ \pm \pm \Delta E$ (*h*)	
		$A^+ + B \rightleftarrows A + B^{+\prime} \pm \pm \Delta E$ (*i*)	Возбуждение искровых линий чужеродными газами
		$A^+ + B^- \rightleftarrows A' + B' \pm \pm \Delta E$ (*j*)	Взаимная нейтрализация положительных и отрицательных ионов
	Передача колебания или вращения	$AC^* + BD \rightleftarrows AB + CD^* \pm \Delta E$ (*k*)	
		$AC' + BD \rightleftarrows AC + BD^*$ (*l*)	
	Обмен электронным и колебательным возбуждениями	$A' + BD \rightleftarrows A + B + D \pm \pm \Delta E$ (*m*)	Фотохимические явления
		$A' + BD \rightleftarrows AB + D \pm \pm \Delta E$ (*n*)	Фотохимические явления
		$A' + B' \rightleftarrows AB^+ + e \pm \pm \Delta E$ (*o*)	Фотоионизация. Обратный процесс — электронно-ионная рекомбинация
	Столкновения, сопровождающиеся перегруппированием атомов	$AC + BD \rightleftarrows AB + CD$ (*p*)	Химические реакции

Наиболее правильно в этом случае считать такие процессы переноса разновидностью упругих столкновений. Такие столкновения должны приниматься во внимание при изучении, например, диффузии метастабильных атомов He и He^+ в He (см. § 6, п. 5 и 7). Если атомы не идентичны, а являются изотопами, дефект энергии хотя и очень мал, но имеет конечную величину и такой процесс можно наблюдать. В этом случае лучше рассматривать столкновения как неупругие, какими они и являются в действительности.

Приступим к последовательному рассмотрению различных физических явлений, связанных с разными процессами столкновения. Вследствие ограниченности места мы должны исключить из рассмотрения все химические реакции, сопровождающиеся перегруппировкой атомов. Желающих детально ознакомиться с этими процессами можно отослать к руководству по химии Эйринга, Лайдлера и Хиршфельдера [1]. Рассмотрение процессов, могущих привести к рекомбинации, отложим до гл. 10. Явления, происходящие при ударе о поверхность атомов или молекул, обладающих газокинетическими скоростями, рассматриваются в гл. 9, § 10.

§ 2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ АТОМАМИ

Приведем здесь краткое теоретическое описание общих свойств атомных взаимодействий, что понадобится при интерпретации большинства явлений столкновения, которые являются предметом рассмотрения настоящей главы.

Рассмотрим сначала два атома, которые находятся в основном состоянии и внешние оболочки которых заполнены; например, два атома инертного газа. При больших расстояниях r на них действует сила притяжения

$$V(r) \sim -\frac{C}{r^6}, \tag{7.1}$$

называемая обычно притяжением Ван дер Ваальса. Эта сила обусловлена динамической поляризацией одного атома другим, так как электроны в каждом атоме имеют тенденцию вращаться на своих орбитах с такой относительной фазой, чтобы среднее за время периода расстояние между ними было максимально возможным. Оценка значения C для данной пары атомов в соответствии с различными приближенными теоретическими методами [1]) производится при помощи величин, характеризующих их поляризацию. Однако эти методы недостаточно точны, особенно для сложных атомов.

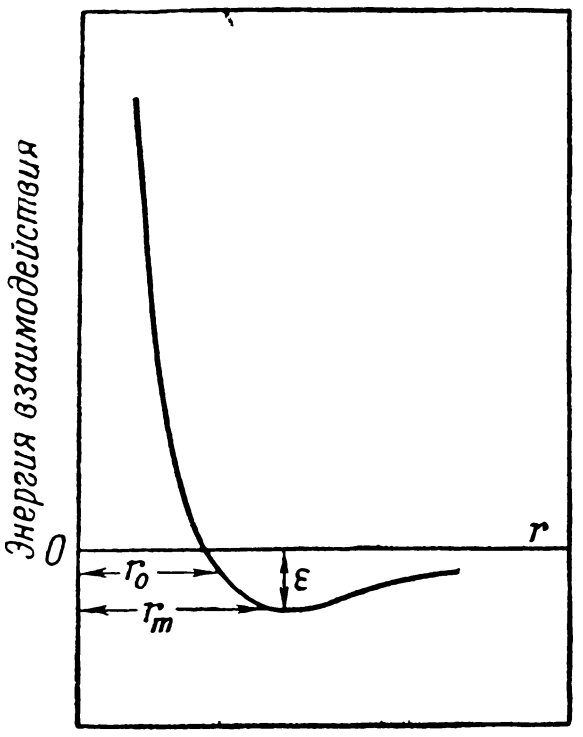
Выражение (7.1) в действительности является только первым членом асимптотического разложения, и по мере сближения атомов должны учитываться следующие члены приближения, меняющиеся как r^{-8}, r^{-10} и т. д. Однако, насколько необходимо добавление этих членов, неясно, так как при тех значениях, при которых величина их становится сравнимой с первым членом разложения, в игру вступают химические (или внутренние) силы. Если внешние оболочки атомов заполнены, эти силы являются сильно отталкивающими и с увеличением расстояния экспоненциально падают. Возникают они в результате сложения кулоновых сил, усредненных по распределению зарядов в атомах, с силами, появляющимися вследствие обмена электронами между атомами [2]) (см. гл. 4, § 5, п. 1).

Зависимость суммы сил Ван дер Ваальса и химических сил от расстояния между атомами приведена на фиг. 171. Газокинетические исследования при обычных температурах дают сведения, относящиеся главным образом к глубине и форме потенциала притяжения, причем минимальная энергия составляет величину порядка $\varkappa T$. Кроме того, такие исследования дают

---

[1]) См. [2], § 32.
[2]) См. [2], § 33.

возможность выяснить величину наклона кривой в области отталкивания. Детальное описание взаимодействия атомов на расстояниях, характерных для газокинетических столкновений, ограничивается главным образом случаями простейших атомов, таких, как атомы гелия; но даже и при этом распределение различных составляющих взаимодействия вблизи расстояния, соответствующего минимуму потенциала, остается неопределенным. Для опытных целей, при попытке извлечь описание взаимодействия из результатов эксперимента, часто пользуются формулой



Фиг. 171. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния r между двумя атомами с полностью занятыми внешними оболочками.

$$\lambda r^{-s} - \mu r^{-t}, \tag{7.2}$$

где первый член представляет собой отталкивающую химическую силу, а второй член — притяжение, обусловленное силами Ван дер Ваальса. Четыре параметра (λ, μ, s и t) можно выбрать так, чтобы наилучшим образом удовлетворялось согласие с экспериментальными данными. Слагаемое, описывающее силы отталкивания, можно заменить экспоненциальным членом $Ae^{-r/a}$, что находит некоторое обоснование в квантовой теории валентности. Примеры использования различных эмпирических выражений, правильно описывающих форму кривой взаимодействия, будут приведены ниже (см. § 4—6).

Если один из атомов заменить ионом, например таким, как Li^+, единственным существенным изменением, которое придется при этом ввести, будет дополнительное слагаемое, обусловленное поляризацией атома зарядом иона и имеющее вид

$$V \sim -\frac{\alpha\varepsilon^2}{r^4}, \tag{7.3}$$

где α — поляризуемость атома. Величина α связана с диэлектрической постоянной K атомарного газа при нормальных температуре и давлении соотношением

$$\alpha = \frac{K-1}{8\pi N}, \tag{7.4}$$

где $N = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ — число атомов в $1\ см^3$ при этих условиях. Некоторая неопределенность возникает в тех случаях, когда имеет место насыщение поляризации, т. е. в области таких значений r, при которых энергия взаимодействия, описываемая выражением (7.3), перестает возрастать при дальнейшем уменьшении r. Если это случится после того, как преобладающее значение получат силы химического отталкивания, никаких трудностей не возникнет, но если насыщение поляризации происходит при больших расстояниях, то добавление слагаемого (7.3) может привести к существенному преувеличению значения глубины минимума потенциала.

Обычно при исследовании газокинетических столкновений не приходится иметь дело с силами химического притяжения, так как эти силы связаны исключительно с ненасыщающимися системами. Однако такие силы играют существенную роль в явлениях, определяемых взаимодействием атома с ионом или возбужденным атомом того же элемента, например при взаимодействии He и He^+ или He и He^1. В этих случаях возможны два вида взаимодействия, один из которых имеет место при симметричном распределении электронов относительно ядер, а другой — при антисимметричном. Для наших

целей оба вида взаимодействия можно записать следующим образом:

$$V = V_0(r) + v(r), \tag{7.5}$$

причем каждому из этих случаев соответствует тот или иной знак перед слагаемым $v(r)$. Слагаемое $V_0(r)$ имеет почти такой же вид, как и для случая взаимодействия между атомами, находящимися в основном состоянии. Вообще $v(r)$ имеет такой порядок величины, какой необходим в каждом из этих двух случаев для создания энергии притяжения, равной нескольким *эв*, что много больше энергии, обусловленной силами Ван дер Ваальса. При столкновении иона и атома, находящихся в основном состоянии, $v(r)$ уменьшается экспоненциально с увеличением r, но медленнее, чем составляющая отталкивания $V_0(r)$.

Примером такого столкновения является взаимодействие между H и H^+ (см. фиг. 112). Важный случай, когда этот эффект обязательно должен учитываться, рассматривается в § 6, п. 5. С другой стороны, при столкновении возбужденного атома с атомом, находящимся в основном состоянии, $v(r)$ уменьшается как r^{-p}, если переход из возбужденного состояния в основное связан с электрическим моментом мультипольности $(p-1)$. Так, в случае столкновения атома He, находящегося в основном состоянии, с атомом He в p-состоянии, $v(r)$ уменьшается как r^{-3}, и, таким образом, оба вида взаимодействия простираются в весьма далекую область. Если переход не связан с моментом количества движения, т. е. при переходе типа $s-s$, $v(r)$ также уменьшается экспоненциально, хотя и значительно медленнее, чем $V_0(r)$. То же самое можно сказать и о взаимодействии, при котором происходит обмен электронами между двумя атомами. Примером может служить взаимодействие между атомом гелия, находящимся в основном состоянии, и метастабильным атомом гелия в состоянии 2^3S (см. § 6, п. 7). Этот вопрос рассматривается в § 7, п. 4, где устанавливается связь этих двух видов взаимодействия с явлениями передачи возбуждения или заряда при столкновении между возбужденным атомом и атомом, находящимся в основном состоянии.

Приведенные выше соображения строго применимы только тогда, когда внешние электронные оболочки одного из атомов или ионов, принимающих участие во взаимодействии, полностью заняты. Во всех случаях, которые будут рассмотрены ниже, это условие выполняется. Если же оно не выполняется, то возможно появление многих других видов взаимодействия, отличных от рассмотренных выше, например при взаимодействии между нейтральными атомами могут возникнуть химические силы притяжения.

§ 3. УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ ГАЗА. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ

1. ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ РАССЕЯНИЯ, ВЯЗКОСТИ И ДИФФУЗИИ

Определение полного и дифференциального сечений упругого столкновения, приведенное в гл. 1, § 2 для случая электронного удара, полностью применимо и к столкновениям между атомами и молекулами. Необходимо только учесть то обстоятельство, что сталкивающиеся системы имеют сравнимые массы. Движение центра массы должно быть выделено таким образом, чтобы угол рассеяния θ являлся углом, образуемым направлениями относительного движения, до и после столкновения.

При рассмотрении электронных столкновений в дополнение к дифференциальному и полному сечениям $I(\theta)$ и Q_0 было введено сечение (соответствующее потере импульса), которое определяется выражением

$$Q_d = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos\theta)\, I(\theta) \sin\theta\, d\theta. \tag{7.6}$$

Это сечение введено для изучения явления диффузии электронов. Коэффициент диффузии для смеси газов также зависит от сечения потери импульса, определяемого выражением (7.6), так как здесь величина 0 имеет такое же значение, как и для электронов.

Согласно теории Чэпмена [3, 4] и Энскога [5], коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = \frac{3\pi^{1/2}}{16\,(n_1+n_2)\,P_{12}}\left[\frac{2\,(M_1+M_2)}{M_1M_2}\varkappa T\right]^{7/2}(1-\varepsilon_0)^{-1}, \tag{7.7}$$

где

$$P_{12} = 2\int_0^\infty v^5\,Q_d\,(1;\,2)\,e^{-\frac{1}{2}\frac{M_1M_2v^2}{\varkappa T\,(M_1+M_2)}}\,dv; \tag{7.8}$$

здесь M_1 и M_2 — массы атомов соответствующих газов; n_1 и n_2 — число атомов в единице объема; $Q_d(1;2)$ — сечение столкновения для каждого сорта атомов с относительной скоростью v, определяемое формулой (7.6); T — абсолютная температура; ε_0 — поправка, зависящая от свойств сталкивающихся систем и от концентраций n_1 и n_2. Она никогда не превышает значения 0,136, и обычно ее можно не учитывать.

Если диффузионное сечение представляет собой постоянную величину или его можно заменить соответствующей средней величиной $\bar{Q}_d$, то формула (7.7) приобретает вид

$$D = \frac{3}{8}\left[\frac{\pi\varkappa T\,(M_1+M_2)}{2M_1M_2}\right]^{1/2}\frac{1}{(n_1+n_2)\,\bar{Q}_d}.$$

Поскольку средняя относительная скорость двух молекул газа равна

$$\bar{v} = \left[\frac{8\varkappa T\,(M_1+M_2)}{\pi M_1M_2}\right]^{1/2},$$

то

$$D = \frac{3\pi}{32}\frac{\bar{v}}{(n_1+n_2)\,\bar{Q}_d}.$$

Если $n_1 \ll n_2$, как в случае диффузии электронов в газе, то мы приходим к выражению

$$D = \frac{3\pi}{32}\frac{v}{n_2\bar{Q}_d} \approx \frac{\bar{v}}{3n_2\bar{Q}_d},$$

которое уже использовалось в гл. 2, § 5, п. 2.

Подвижность k иона в чистом газе при определенных температуре и давлении равна отношению

$$k = \frac{\varepsilon D}{\varkappa T}, \tag{7.9}$$

где D определяется выражением (7.7). Таким образом, как и в случае электронов, подвижность зависит от сечения потери импульса для столкновения иона с атомом газа. Подвижность обычно определяется при нормальных условиях, т. е. при атмосферном давлении и при температуре 18° С.

Более сложным процессом является термодиффузия [3], зависящая не только от сечения столкновения между разнородными атомами, но и от сечений $Q_d(1;1)$ и $Q_d(2;2)$, т. е. от сечений столкновения между атомами одного сорта.

Большое значение в теории вязкости μ и теплопроводности σ газов имеет сечение Q_μ [1]). Согласно теории Чэпмена [3, 4] и Энскога [5], коэффициент вязкости газа μ при температуре T равен

$$\mu = \frac{10\varkappa^3 T^3}{M^2}\left(\frac{4\pi\varkappa T}{M}\right)^{3/2}\frac{1+\varepsilon}{\pi R_{11}}, \tag{7.10}$$

где M — масса атома газа; ε — поправка, не превышающая 0,017; R_{11} определяется выражением

$$R_{11} = \frac{1}{2}\int_0^\infty v^7 Q_\mu e^{-Mv^2/4\varkappa T}\,dv,$$

где

$$Q_\mu = 2\pi\int_0^\pi I(\theta)\sin^3\theta d\theta. \tag{7.11}$$

Это сечение при больших углах отклонения имеет больший вес, чем сечение Q_d, что и следует ожидать, если исходить из следующих соображений. Чем больше скорость, при которой уравнивается энергия участвующих в столкновении атомов, тем меньше вязкость и теплопроводность. Если уравнивание энергии происходит при столкновении двух одинаковых молекул, угол рассеяния составляет 90°. Поэтому столкновения, при которых $\theta \approx 90°$, более эффективны в подавлении проводимости, чем какие-либо другие. Это обстоятельство учитывает весовой множитель $\sin^2\theta$ в выражении (7.11). С другой стороны, диффузия сильно затрудняется такими столкновениями, при которых имеет место обратное рассеяние, т. е. если $\theta \approx 180°$. Это учитывается в выражении (7.6) введением весового множителя $\sin^2\theta/2$.

Как классическая, так и квантовая теории даже при расширении области взаимодействия между атомами газа приводят к конечным значениям сечений Q_d и Q_μ. Это объясняется тем, что здесь имеют меньшее значение отклонения на малые углы. В теории вязкости и диффузии классические методы дают достаточно точное описание большинства газокинетических явлений. Исключение составляют только явления, происходящие в легких газах при очень низких температурах. С другой стороны, вычисление полного эффективного сечения упругого столкновения Q_0 с точки зрения классической теории *никогда* не приводит к правильному результату. Для расширенной области взаимодействия классическая теория дает неопределенное решение, тогда как при помощи квантовой теории обычно можно получить конечные результаты. Даже для твердых сферических атомов радиуса $a/2$, для которых классическое значение сечения Q_0 равно πa^2, сечение, вычисленное с точки зрения квантовой механики, расходится с ним при *всех* скоростях относительного движения. Таким образом, при всех столкновениях между атомами Q_0 можно правильно вычислить только при помощи квантовой теории. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

2. КВАНТОВЫЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДЛЯ ТВЕРДЫХ СФЕРИЧЕСКИХ АТОМОВ

Столкновение между двумя твердыми сферическими атомами радиуса $a/2$ массы M можно рассматривать как столкновение частицы, имеющей массу $M/2$

---

[1]) Эти величины для моноатомных газов связаны соотношением

$$\sigma = (1+\delta)\frac{5}{2}c_v\mu, \tag{7.12}$$

где δ — малый поправочный член, а c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме (см. [6], стр. 179).

с твердым сферическим препятствием бесконечной массы радиуса a. В этом случае энергия взаимодействия

$$\begin{aligned} V &= 0 \quad (r > a), \\ &\to \infty \quad (r \leqslant a). \end{aligned} \tag{7.13}$$

Классическая теория дает $Q_0 = \pi a^2$. Формула, полученная при помощи квантовой теории (см. гл. 3, § 2, п. 2), имеет вид

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l; \tag{7.14}$$

волновое число $k = {}^1/_2 Mv/\hbar$, где v — относительная скорость сталкивающихся атомов; η_l — фазовый сдвиг дебройлевских волн для относительного движения, отвечающего моменту количества движения $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$.

Исследование формулы (7.14) будем проводить таким же способом, как это делалось в гл. 3, § 2, п. 2. Предположим сначала, что относительная скорость невелика и, следовательно, величина ka очень мала. При этом условии волны, для которых $l > 0$, будут слабо поддаваться воздействию со стороны недоступной области $r < a$. Волна, для которой $l = 0$, является синусоидальной волной и вследствие этого должна исчезать при $r = a$, а не при $r = 0$, т. е. при этом изменяется знак фазы $\eta_0 = -ka$. Отсюда в пределе при $k \to 0$

$$\begin{aligned} Q_0 &\to \frac{4\pi}{k^2} k^2 a^2, \\ &= 4\pi a^2, \end{aligned} \tag{7.15}$$

т. е. вчетверо больше значения, даваемого классической теорией.

Различие результатов классической и квантовой теории должно проявиться и тогда, когда длина волны λ много больше размеров рассеивающего препятствия. Однако легко показать, что даже для очень малых длин волн квантовое значение стремится не к πa^2, а к удвоенному значению этой величины.

Если λ велико, то все фазовые сдвиги η_l при $ka > l$ будут также велики. Сумму в выражении (7.14) можно разбить на две части:

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2} \left(\left| \sum_{l=0}^{l_0} + \sum_{l_0}^{\infty} \right| \right) (2l+1) \sin^2 \eta_l, \tag{7.16}$$

где $l_0 \approx ka$. Ввиду того, что фазы η_l при $ka < l_0$ очень малы, второй суммой можно пренебречь. Вначале $\sin^2 \eta_l$ будет с большой частотой периодически изменяться с изменением l, так как $\eta_l \gg \pi$ при $l < l_0$. Поэтому с достаточной степенью точности можно заменить $\sin^2 \eta_l$ его средним значением, равным ${}^1/_2$. Тогда

$$\begin{aligned} Q_0 &\approx \frac{1}{2} \frac{4\pi}{k^2} \sum_{0}^{l_0} (2l+1) \\ &\approx \frac{2\pi l_0^2}{k^2} \\ &= 2\pi a^2. \end{aligned} \tag{7.17}$$

Более точные вычисления подтверждают этот результат.

Чтобы продолжить анализ дальше, полезно при тех же условиях рассмотреть различие между классическим и квантовым выражением для дифференциального сечения. В соответствии с классической механикой вероятность

рассеяния на единицу телесного угла от угла не зависит, и поэтому

$$I(\theta) = \frac{1}{4} a^2. \tag{7.18}$$

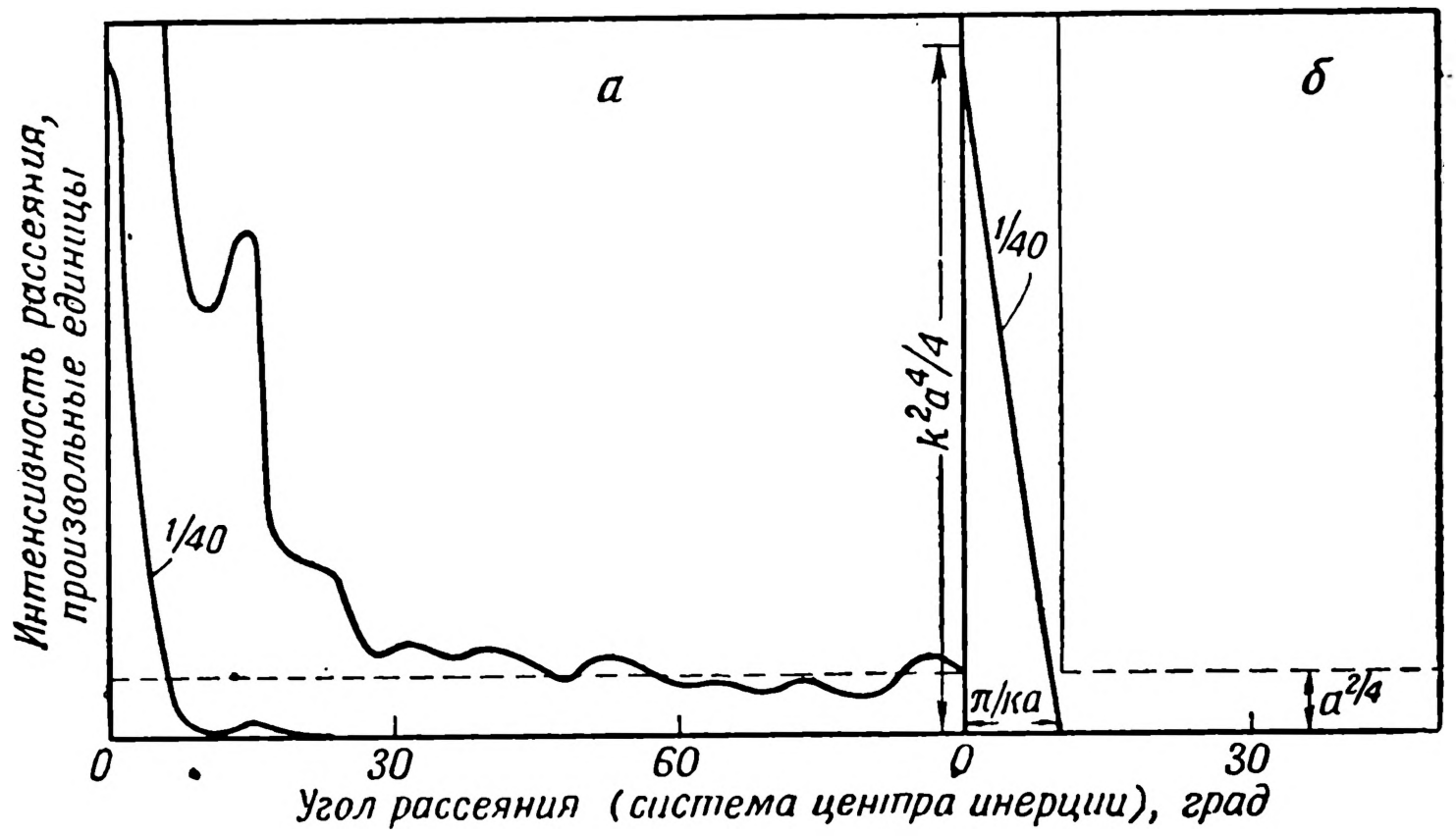
Квантовомеханическое выражение

$$I(\theta) = \frac{1}{4k^2} \left| \sum (e^{2i\eta_l} - 1)(2l+1) P_l(\cos\theta) \right|^2 \tag{7.19}$$

уже приводилось в гл. 3, § 2, п. 4. При θ равной нулю $P_l(\cos\theta) = 1$ и не зависит от l. Тогда

$$I(0) = \frac{1}{4k^2} \{ \left| \sum (2l+1)(\cos 2\eta_l - 1) \right|^2 + \left| \sum (2l+1) \sin 2\eta_l \right|^2 \}.$$

Используем теперь тот же способ, который применялся при вычислении Q_0, суммируем все члены вплоть до $l = l_0$ и пренебрежем членами, соответствующими более высоким значениям l. Кроме того, вследствие интерференции



Фиг. 172. Угловое распределение рассеянных атомов для твердой сферической модели ($ka = 20$).

а — пунктирная линия—классическое распределение; *сплошная* кривая — распределение, вычисленное согласно квантовой теории; *б* — схематическое угловое распределение.

в этом выражении второй суммой по сравнению с первой можно пренебречь: $\sin 2\eta_l$ с большой частотой меняет знак, тогда как функция $\cos 2\eta_l - 1$ однозначна и имеет среднее значение, равное -1. Следовательно,

$$I(0) \approx \frac{l_0^4}{4k^2} = \frac{1}{4} k^2 a^4. \tag{7.20}$$

Это значение отличается от классического значения для того же угла множителем k^2a^2, и соотношение между ними при $\lambda \to 0$ стремится к бесконечности. Столь большое значение обусловлено когерентностью гармонических составляющих, которые при $\theta = 0$ все имеют одинаковый знак (см. фиг. 68, стр. 108).

По мере увеличения θ сначала P_{l_0}, а затем последовательно гармоники низшего порядка меняют знак и благодаря возникающей интерференции величина $I(\theta)$ быстро уменьшается. Можно показать [1]), что при больших значениях θ оказывается справедливым классическое значение (7.17). При уменьшении θ оно остается справедливым до тех пор, пока не начнет оказывать заметного влияния эффект когерентности. Можно считать, что этот эффект начинает появляться тогда, когда P_{l_0} первый раз проходит через нулевое

[1]) См. [7], гл. VII.

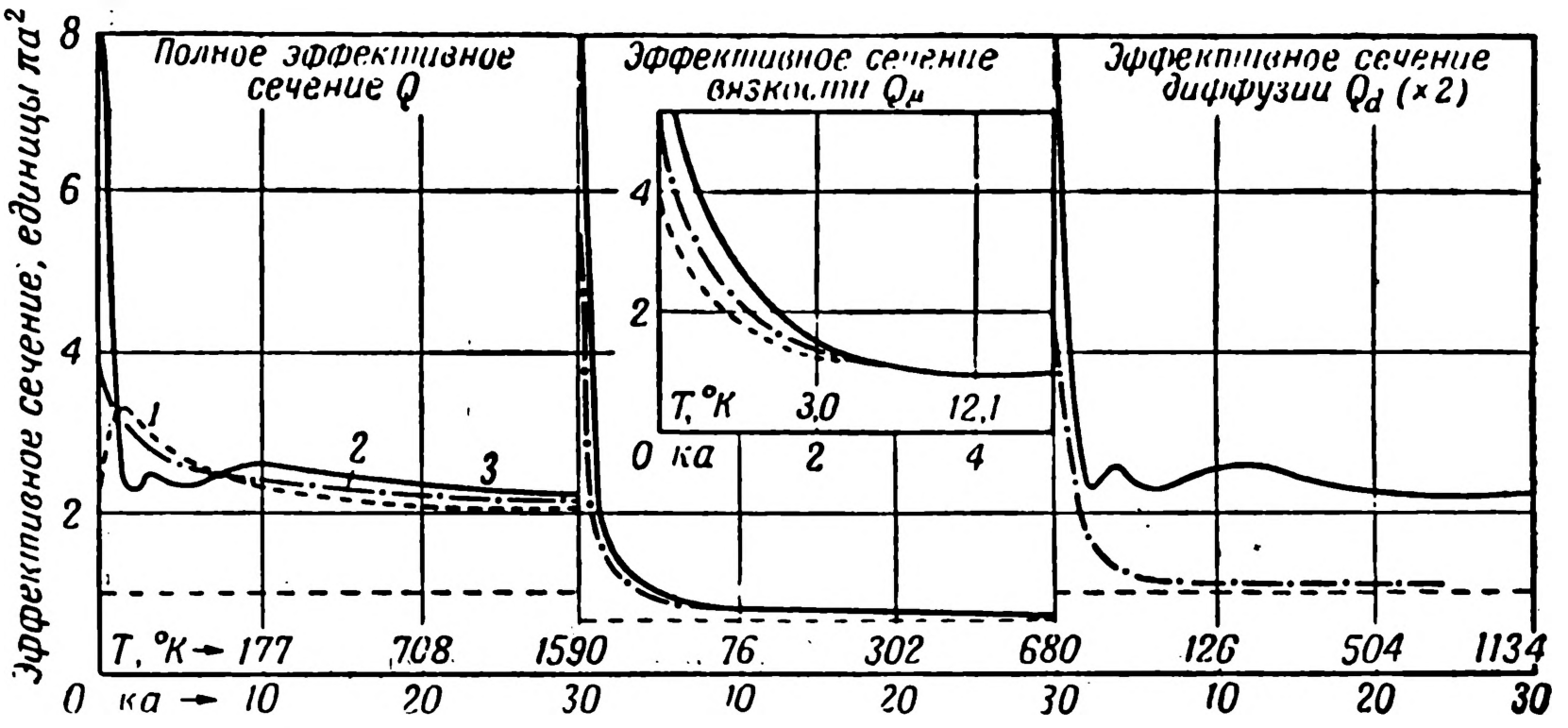
значение, т. е. приближенно при $\pi/l_0 = \pi/ka$. Таким образом, выражение для $I(\theta)$, согласно квантовой теории, можно записать в следующей схематической форме:

$$I(\theta) = \frac{1}{4}a^2\left[k^2a^2 - (k^2a^2-1)\frac{ka\theta}{\pi}\right] \qquad \left(\theta < \frac{\pi}{ka}\right),$$
$$= \frac{1}{4}a^2 \qquad \left(\theta > \frac{\pi}{ka}\right). \tag{7.21}$$

Соответствующие кривые приведены на фиг. 172, *б*. В этом грубом приближении при больших значениях ka имеем

$$2\pi\int_{\pi/ka}^{\pi} I(\theta)\sin\theta d\theta \approx \pi a^2, \quad 2\pi\int_{0}^{\pi/ka} I(\theta)\sin\theta d\theta \approx \pi a^2.$$

Последние выражения указывают на то, что причиной расхождения между классическим и квантовым значениями сечения является увеличение рассеяния на



Фиг. 173. Эффективные сечения, вычисленные с применением твердой сферической модели.

1 — согласно квантовой теории для идентичных атомов, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака; *2* — согласно квантовой теории для разнородных атомов; *3* — согласно квантовой теории для идентичных атомов, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна; *пунктирная* линия — согласно классической теории.

малые углы. При уменьшении λ область значений углов, в которой можно пользоваться классической формулой, расширяется, но квантовая поправка к ней при очень малых углах также возрастает и, таким образом, классическое и квантовое значения сечения по-прежнему отличаются вдвое.

Более точный анализ подтверждает полученный результат. На фиг. 172, *а* приведена зависимость $I(\theta)$ (вычисленная Месси и Мором [8] без апроксимации для случая $ka = 20$), указывающая на то, что схематическое представление (7.21) согласуется с основными особенностями явления.

То обстоятельство, что введение квантовых поправок удваивает значение полного эффективного сечения, было впервые отмечено Месси и Мором [8]. Подробное исследование этого вопроса на основе теории диффракции было выполнено Вергелендом [9].

Поскольку отклонения на малые углы имеют намного меньший вес в значениях эффективных сечений диффузии и вязкости Q_d и Q_μ, то неудивительно, что в пределе при уменьшении длины волны квантовая и классическая формулы, определяющие эти сечения, совпадают. Зависимости сечений Q, Q_d и Q_μ от относительной скорости, полученные при помощи квантовой теории, приведены на фиг. 173. Температурная шкала на графике указывает

диапазон, в котором должны быть существенными квантовые эффекты для гелия. Эти шкалы вычислены для атомного радиуса

$$\frac{1}{2}a = 1{,}05\ \text{Å}.$$

Для эффективных сечений Q_μ и Q_d берется такая относительная скорость, которая наиболее эффективна для явлений вязкости и диффузии при этих температурах, в то время как для Q при тех же температурах она равна средней квадратичной скорости. Очевидно, что при температурах ниже 80° K следует пользоваться квантовой теорией. С другой стороны, для тяжелых газов квантовые поправки пренебрежимо малы при температурах ниже точки сжижения.

Влияние симметрии. При рассмотрении столкновений одинаковых атомов вводятся дополнительные квантовые поправки. Они обусловлены необходимостью удовлетворения определенных требований симметрии[1]). Так, если атомы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, то волновая функция, описывающая относительное движение взаимозаменяемых атомов, должна оставаться неизменной. Для соблюдения этого условия необходимо, чтобы из формулы для дифференциального сечения были исключены все гармоники нечетного порядка. Это условие выполняется для случая атомов He^4, находящихся в основном состоянии. С другой стороны, в случае столкновения между атомами гелия с ядрами He^3, которые подчиняются статистике Ферми — Дирака, вносится другое изменение. Для этого случая

$$I(\theta) = \frac{3}{4} I_a(\theta) + \frac{1}{4} I_s(\theta), \tag{7.22}$$

где в выражение I_a входят гармоники только нечетного порядка, а в I_s — только четного порядка.

На фиг. 173 приведены кривые, иллюстрирующие влияние условия симметрии на значения эффективных сечений Q_μ и Q применительно к модели твердой сферы.

Аналогичные изменения, вносимые в более сложных случаях, таких, какие, например, возникают при столкновениях между молекулами водорода, рассматривали Хальперн и Гватмей [10].

3. ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДЛЯ РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В реальных атомах энергия взаимодействия не подчиняется условию (7.13), но имеет конечную величину при всех конечных значениях r.

Поскольку при $r < r_0$ энергия взаимодействия проявляется в виде энергии отталкивания, резко возрастающей с уменьшением r (см. фиг. 171), некоторые основные выводы, полученные из рассмотрения модели твердой сферы, остаются справедливыми. Таким образом, для описания явлений вязкости и диффузии в газах, за исключением гелия при низких температурах, можно пользоваться классической теорией. Однако ее никогда нельзя применять при определении полного эффективного сечения столкновения. Действительно, формула (7.2) для V не содержит классических величин. Квантовая теория предсказывает угловое распределение в форме, определяемой выражением (7.21), где область a — порядка r_0. Это обстоятельство может быть использовано при постановке опыта для экспериментального определения Q, так как оно позволяет оценить угловую разрешающую способность, необходимую для получения результата, совершенно не зависящего от геометрии прибора (см. § 5, п. 1).

[1]) Подробно этот вопрос рассмотрен в книге Мотта и Месси [7], гл. V.

Классические формулы. Дифференциальное сечение определяется следующей классической формулой:

$$I(\theta)\,d\omega = \frac{p}{\sin\theta}\frac{dp}{d\theta}\,d\omega, \tag{7.23}$$

$$\theta = \pi - 2\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr}{r\varphi(r)}, \tag{7.24}$$

где

$$\varphi(r) = \left[\frac{r^2}{p^2} - 1 - \frac{r^2}{p^2E}V(r)\right]^{1/2}; \tag{7.25}$$

здесь E — энергия относительного движения до и после столкновения; $V(r)$ — энергия взаимодействия между атомами, находящимися на расстоянии r; r_0 — положительный корень знаменателя (7.24) или максимальное его значение, если условию равенства знаменателя нулю удовлетворяет несколько корней.

Доказательство этой формулы приведено в гл. VII книги Мотта и Месси [7]. Величина p, входящая в формулу, обычно называется параметром столкновения. Он равен расстоянию от центра массы до асимптоты орбиты начального относительного движения и в классической теории однозначно определяет угол рассеяния.

Условие применимости классической формулы для рассеяния на угол θ лучше всего выразить в терминах угла

$$\eta_l = \frac{1}{4}\pi + k\left[\frac{1}{2}p\pi - r_0 + \int_{r_0}^{\infty}(pr^{-1}\varphi(r) - 1)\,dr\right], \tag{7.26}$$

где $l = kp$ и k — волновое число, соответствующее относительному движению. Эта формула представляет собой „классическое приближение“ для фазового угла η_l, входящего в квантовую формулу рассеяния (7.19) (см. уравнение (3.15) и гл. 3, § 2, п. 2). Обозначим через l_0 такое значение l, при котором

$$\frac{\partial\eta_l}{\partial l} = \frac{1}{2}\theta.$$

Тогда, если l_0 и η_l много больше единицы, то для рассеяния на угол θ можно применить формулу (7.23). При достаточно малых углах θ, независимо от величины k и вида зависимости $V(r)$, это условие нарушается.

Классическая формула для коэффициента диффузии D и коэффициента вязкости μ после подстановки выражения (7.23) в уравнения (7.7) и (7.10) принимает вид

$$D = \frac{3}{64}\left[\frac{\pi}{2}\frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)\varkappa T}\right]^{-1/2}\frac{(1-\varepsilon_0)^{-1}}{J(n_1+n_2)}, \tag{7.27}$$

$$\mu = \frac{5}{8}\left(\frac{M\varkappa T}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1+\varepsilon}{I}, \tag{7.28}$$

где

$$J = -\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}x^2e^{-x}p\cos^2\frac{1}{2}\alpha\,dp\,dx, \tag{7.29}$$

$$I = -\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}x^3e^{-x}p\sin^2\alpha\,dp\,dx, \tag{7.30}$$

$$\alpha = 2\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr}{r\varphi(r)}, \tag{7.31}$$

Квантовые формулы. В тех случаях, когда классические формулы, приведенные выше, неприменимы, следует для $I(\theta)$ пользоваться точным квантовым соотношением (7.19). Если сталкиваются атомы одного сорта, то, как указывалось в п. 2, необходимо также вносить поправку, учитывающую симметрию. При данном $V(r)$ фазы η_l могут быть вычислены либо непосредственно, путем численного или механического интегрирования уравнения Шредингера, либо при помощи различных приближенных методов. В частности, в большинстве случаев, когда соблюдаются газокинетические условия, может быть использовано соотношение (7.26), если только при этом фазовый угол не слишком мал. Подробнее эти методы описаны в гл. VII книги Мотта и Месси [7].

Формула для полного эффективного сечения Q при газокинетических столкновениях между атомами и для случая, когда асимптотическая форма рассеивающего потенциала имеет вид $V \sim -Cr^{-s}$, была получена Месси и Мором:

$$Q = \pi \frac{2s-3}{s-2} f^{2/(s-1)} \left(\frac{4\pi C}{hv}\right)^{2/(s-1)}, \tag{7.32}$$

где v — скорость атомов и

$$\begin{aligned} f(s) &= \frac{s-3}{s-2}\frac{s-5}{s-4}\cdots\cdots\frac{1}{2}\frac{\pi}{2} && \text{(если } s>2 \text{ и четно),} \\ &= \frac{s-3}{s-2}\frac{s-5}{s-4}\cdots\cdots\frac{2}{3} && \text{(если } s>3 \text{ и нечетно),} \\ &= 1\,(s=3);\ \frac{\pi}{2}\,(s=2). \end{aligned} \tag{7.33}$$

Такое приближение является удовлетворительным при не слишком малых C. В частности, оно может применяться при газокинетических условиях и нормальной температуре к столкновениям между собой атомов любого газа, кроме гелия.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКОНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ ИЗ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Помимо установления общей справедливости квантовой картины, главной задачей исследования газокинетических столкновений является получение сведений относительно функции $V(r)$, т. е. о потенциальной энергии двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга.

Наибольшее количество сведений о взаимодействии между атомами одного сорта можно извлечь из измерений вязкости и второго вириального коэффициента [1]), свойства которого существенно статические в широкой области

---

[1]) Интересно отметить, однако, что квантовомеханическая формула для второго вириального коэффициента B может быть выражена через такие же фазы η_l, которые входят в формулу (7.19), определяющую дифференциальное сечение столкновения между атомами. Действительно, для группы, состоящей из n молекул,

$$BT^{3/2} = -\frac{nh^3}{(\pi M\varkappa)^{3/2}}\left[\frac{1}{16} + \frac{M}{\varkappa T}\int_0^\infty \Delta e^{-\frac{Mv^2}{2\varkappa T}} v\,dv + \Gamma\right], \quad \text{где } \Delta = \frac{1}{\pi}\sum (2l+1)\,\eta_l.$$

Если атомы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, суммирование должно производиться только по четным значениям l. Величина Γ отлична от нуля только в том случае, если для относительного движения атомов существует связанное состояние. Если E_0 — энергия связи этого состояния, то

$$\Gamma = e^{E_0/\varkappa T} - 1.$$

Вывод этой формулы приведен в работе [11].

изменения температуры. В принципе, для этой цели можно использовать также измерения коэффициента диффузии, однако с их помощью нельзя получить данных о нейтральных атомах. С другой стороны, очень хорошим методом исследования взаимодействия между ионом и атомом является измерение подвижности. Благодаря развитию в последние годы метода молекулярных пучков стало возможным непосредственно измерять полные эффективные сечения для различных пар атомов.

В предыдущей главе указывалось, что анализ таких измерений может быть выполнен только на основе квантовомеханических представлений. Другая возможность заключается в измерении не полного эффективного сечения столкновения, а эффективного сечения таких столкновений, при которых происходит отклонение на углы, бо́льшие некоторого хорошо известного значения θ_0. При $\theta > \theta_0$ формула (7.23) для $I(\theta)$ безусловно справедлива. В этом случае анализ может быть выполнен на основе классических формул. В экспериментах с молекулярными пучками этот метод не использовался, однако он нашел применение в опытах с пучками нейтральных атомов, обладающих монохроматической энергией порядка 100 *эв* (см. гл. 8, § 4, п. 2 и настоящую главу, § 4, п. 1).

§ 4. ДАННЫЕ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ АТОМАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ДРУГИХ СВОЙСТВ

Анализ экспериментальных исследований вязкости отдельных газов и зависимости ее от температуры существенно пополняет наши сведения о взаимодействиях между атомами инертных газов. Поэтому мы приведем результаты последних работ, посвященных этому вопросу. Сведения о взаимодействиях можно получить также при помощи других методов исследования, например из анализа второго вириального коэффициента и данных о коэффициенте Джоуля — Томсона, а также из анализа свойств газов, находящихся в твердой фазе (постоянной решетки и скрытой теплоты парообразования). Ниже сравниваются результаты, полученные при помощи этих методов, с результатами исследования вязкости, но детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей книги.

Как уже отмечалось выше (см. § 3, п. 2), квантовые эффекты оказываются существенными только для гелия, и то при температурах ниже 80° K.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ ГЕЛИЯ

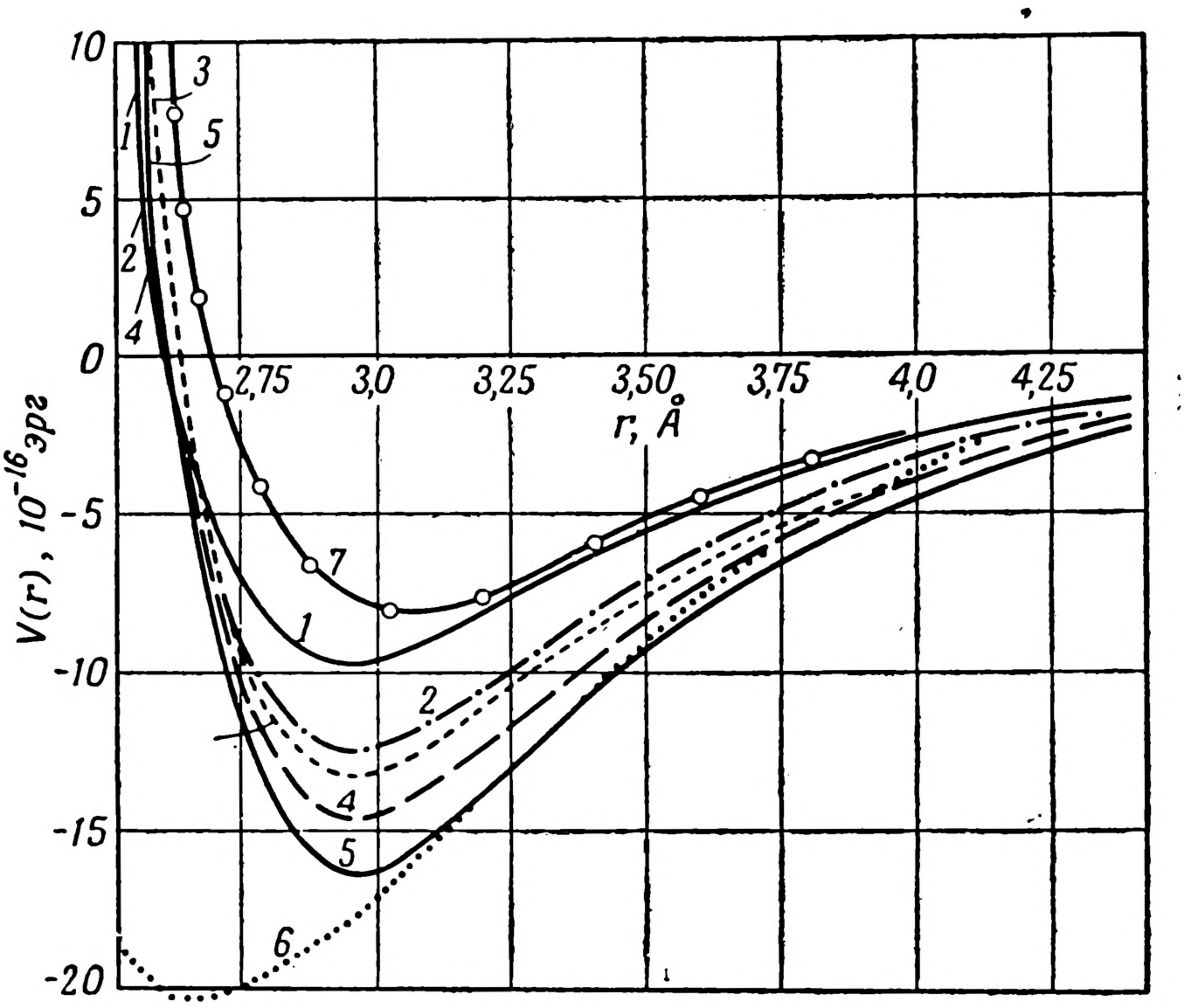
Точному определению энергии взаимодействия между двумя атомами гелия, находящимися на расстояниях, характерных для газокинетического рассмотрения, посвящено большое количество работ. Отчасти это объясняется значительностью для этого случая квантовых поправок, а отчасти — необходимостью иметь точные сведения о взаимодействии для интерпретации замечательных явлений, происходящих в жидком гелии.

Данные, относящиеся к низким температурам. При температуре гелия ниже 20° K, когда квантовые эффекты имеют бо́льшое значение, существует 7 способов определения вязкости [12], 3 способа определения теплопроводности [13] и 9 способов определения вириального коэффициента [14—19]. Измерения теплопроводности при 1, 2 и 3° K не согласуются с соответствующими измерениями вязкости при 2° K. Чтобы иметь возможность сопоставлять результаты, следует в соответствии с соотношением (7.12) (см. примечание на стр. 319) коэффициент вязкости умножить на 1,84.

Впервые квантовомеханический анализ наблюдаемых значений коэффициента вязкости выполнили в 1933 г. Месси и Мор [20]; они показали, что приближенная формула для энергии взаимодействия

$$V(r) = be^{-ar} - cr^{-6} \tag{7.34}$$

(где $b = 7{,}7 \cdot 10^{-10}$ *эрг*, $a = 4{,}6 \cdot 10^{8}$ *см*$^{-1}$ и $c = 1{,}47 \cdot 10^{-60}$ *эрг*$\cdot$*см*^{6}), полученная Слетером [21] из не вполне строгих теоретических предпосылок, является тем не менее очень хорошей апроксимацией. Было сделано много попыток [22—25] уточнить формулу (7.34), используя для этого исследования как вязкости и теплопроводности, так и второй вириальный коэффициент. Наиболее детальный анализ сделали Бюкингем, Гамильтон и Месси [26]. Закон взаимодействия, который может быть получен на основе их вычислений, находится



Фиг. 174. Типичные функции энергии взаимодействия для двух атомов гелия. *1* — взаимодействие $V(r) = be^{-ar} - cr^{-6} - dr^{-8}$ при $a = 4{,}67$ Å^{-1}, $b = 6{,}5 \cdot 10^{-10}$ *эрг*, $c = 1{,}48 \cdot 10^{-12}$ *эрг* Å^{6}, $d = 2{,}48 \cdot 10^{-12}$ *эрг* Å^{8}; *2* — $V(r) = be^{-ar} - cr^{-6}$ при $a = 4{,}6$ Å^{-1}, $b = 7{,}7 \cdot 10^{-10}$ *эрг*, $c = 1{,}47 \cdot 10^{-12}$ *эрг* Å^{6}; *3* — $V(r) = \varepsilon (r, r)^{5}\,[(r_0\, r)^{5} - 2]$ при $\varepsilon = 14{,}04 \cdot 10^{-16}$ *эрг*, $r_0 = 2{,}874$ Å; *4* — то же, что взаимодействие *1*, но при $b = 9{,}75 \cdot 10^{-10}$ *эрг*; *5* — то же, что взаимодействие *2*, но при $a = 4{,}6$ Å^{-1}, $b = 10^{-9}$ *эрг*, $c = 1{,}91 \cdot 10^{-12}$ *эрг* Å^{6}; *6* — взаимодействие, описываемое выражением (7.3); *7* — взаимодействие, описываемое выражением (7.39) при $\varepsilon = 8{,}3 \cdot 10^{-16}$ *эрг* и $r_0 = 2{,}7$ Å.

в удовлетворительном согласии с данными, относящимися к теплопроводности и к вириальному коэффициенту, но не соответствует наблюденным значениям вязкости.

Характер взаимодействия при низких температурах определяется главным образом той составляющей поля, которая ответственна за притяжение, и весьма мало чувствителен к детальной форме функции отталкивания. Для удобства дальнейшего анализа закон взаимодействия запишем в виде

$$V(r) = -\varepsilon f\left(\frac{r}{r_m}\right), \tag{7.35}$$

где f — вид функции взаимодействия; ε — глубина потенциального минимума, определяющая силу взаимодействия при заданном f; r_m — то значение r, при котором $V(r)$ имеет минимальное значение. Бюкингем, Гамильтон и Месси [26] исследовали семейство видов взаимодействия, имеющих практически одинаковую форму при $r > r_0$, где r_0 — расстояние, при котором $V(r)$ меняет знак

(см. фиг. 171), но различные значения глубины ε. При $r < r_0$ во всех случаях, за некоторыми несущественными исключениями, энергия взаимодействия принималась равной значению, определяемому выражением (7.34). Авторы рассмотрели также результаты, которые получили де Бур и Михельс [23, 27], пользовавшиеся функцией взаимодействия несколько иного вида. На фиг. 174 приведены фактически использовавшиеся функции взаимодействия в зависимости от r. Рассмотрение заключалось в вычислении вязкости и второго вириального коэффициента, т. е. вычислении μ и B в зависимости от абсолютной температуры T при различных значениях ε и r_m. Для этого использовалось то обстоятельство, что если $\mu(T)$ и $\mu'(T)$ — коэффициенты вязкости, вычисленные из законов взаимодействия соответственно при значениях параметров r_m, ε и r'_m, $\varepsilon(r_m/r'_m)^2$, то должно соблюдаться равенство

$$\mu(T)\,T^{-3/2} = \mu'(T')\,T'^{-3/2}, \qquad (7.36)$$

где $T' = (r_m^2/r_m'^2)\,T$. Подобное же соотношение должно быть справедливым и для $B(T)\,T^{3/2}$.

Чтобы избежать слишком большого числа параметров, наиболее тщательные вычисления были выполнены для одного фиксированного значения r_m. Оно было принято равным 2,943 Å, что очень близко к значению, определяемому законом взаимодействия (7.34). В табл. 35 полученные таким образом значения коэффициента вязкости сопоставляются с довольно ограниченным числом экспериментальных данных, относящихся к температуре 1,0 — 5° K. Наблюдаемые значения теплопроводности также учитывались при помощи соотношения (7.12) (см. примечание на стр. 319).

Таблица 35

Сравнение наблюдаемых значений μ и значений, вычисленных из взаимодействий приведенных на фиг. 174

(μ в единицах 10^{-7} CGS)

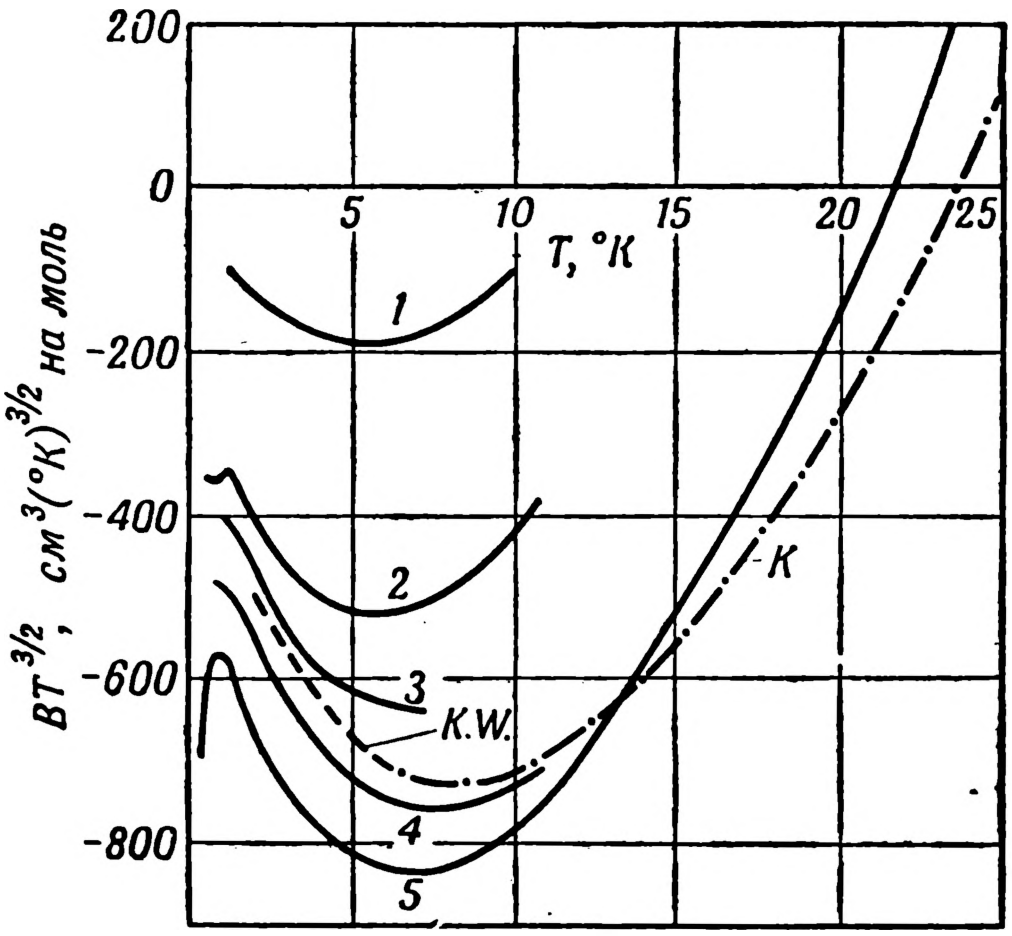
$T°$, K	Наблюдаемые значения		Значения, вычисленные при помощи закона взаимодействия типа				
	из измерений вязкости	из измерений теплопроводности	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
1,35	—	38,7	—	—	—	—	—
1,64	54,5	—	—	—	—	—	—
2,00	(65,0)	49,2	60,5	51,8	46,7	45,5	43,5
2,79	—	71,8	(84,8)	(78,0)	(67,0)	(65,5)	(64,5)
3,0	(92,5)	—	90,9	79,1	72,5	71,3	71,3
4,23	127	—	—	—	—	—	—
5,0	(153)	—	149	133	—	126	128

Величины, полученные путем интерполяции, заключены в скобки.

Из приведенных в табл. 35 данных видно, что в наилучшем согласии с непосредственно измеренным коэффициентом вязкости находится закон взаимодействия типа *1* (см. фиг. 174), тогда как с вязкостью, полученной из измерения теплопроводности, лучше всего согласуется закон взаимодействия типа *3*. С другой стороны, более ранние исследования Бюкингема и Месси [28] показали, что в интервале температур от 15 до 20° K экспериментальные данные хорошо согласуются с взаимодействием типа *5* (см. фиг. 174). В области температур 5—15° K измерений не проводилось.

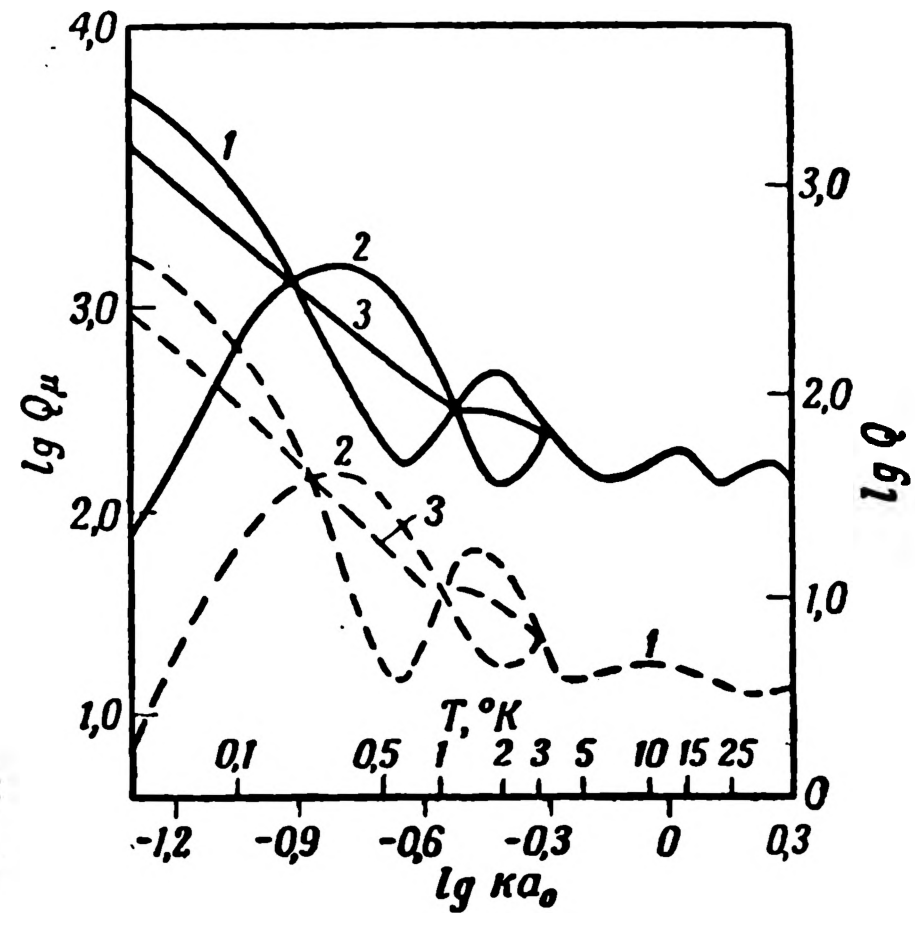
На фиг. 175 приведена „сглаженная“ функция (K, K. W.), которая была введена Кейесом для представления имеющихся результатов эксперименталь-

ного определения вириального коэффициента в области от 2 до 650° К. Сравнение с вычисленными кривыми, соответствующими различным законам взаимодействия, показывает, что согласию с экспериментальными данными наилучшим образом удовлетворяют взаимодействия типа *3* и *4*. Этот результат согласуется с измерениями теплопроводности при температуре 2—5° К или 15—20° К и противоречит измерениям вязкости в той же области температур. Хотя в настоящее время представляется наиболее вероятным, что кривая истинного взаимодействия находится в области между кривыми *2* и *4* на фиг. 174, очевидно, необходимо дальнейшее накопление опытных данных, относящихся ко всем трем коэффициентам.



Фиг. 175. Второй вириальный коэффициент B для He, вычисленный с использованием различных типов взаимодействия, приведенных на фиг. 174.

Пунктирная кривая представляет средние экспериментальные данные.



Фиг. 176. Эффективные сечения для атомов He, вычисленные с использованием взаимодействия *5* в различных предположениях о статистике, которой подчиняются атомы ($a_0 = 0{,}528$ Å).

Сплошная кривая — полное эффективное сечение Q; *пунктирная* кривая — эффективное сечение вязкости Q_μ; *1* — статистика Бозе — Эйнштейна; *2* — статистика Ферми — Дирака; *3*—классическая статистика (Максвелла — Больцмана).

Прежде чем рассматривать результаты измерений при температуре выше 50° К, интересно выяснить, какое значение для определения эффективных сечений имеет квантовая статистика, которой подчиняются атомы. На фиг. 176 приведены кривые для эффективных сечений и Q_μ, вычисленные Месси и Бюкингемом [28] в предположении, что имеет силу взаимодействие типа *5* (см. фиг. 174) и та или иная статистика, которой подчиняются атомы. Свойства симметрии, очевидно, не должны быть существенными, за исключением тех случаев, когда температура очень мала. Слишком большого значения форме отдельных кривых придавать не следует, ибо эти кривые очень чувствительны к детальной форме предполагаемого взаимодействия. В частности, характер кривых при очень низкой температуре резко зависит от того, достаточно ли велико притяжение, чтобы могло иметь место стационарное состояние. Если это так, то, поскольку известно, что не может быть более одного такого состояния, оно должно иметь очень малую энергию связи. Из всех типов взаимодействия, приведенных на фиг. 174, только взаимодействия *1*, *2* и, вероятно, *3* не дают стабильного состояния. Для взаимодействий *4* и *5* стабильные состояния существуют и имеют энергию связи 0,004 $\varkappa$ и 0,06 $\varkappa$ соответственно.

Результаты, полученные при температурах выше 20° К. Последние анализы вязкости гелия в той области температур, для которой справедлива классическая теория, выполнили Амдур [29] и Хиршфельдер, Берд и Спотц [30].

Амдур пользовался законом взаимодействия, предложенным Маргенау [25]

$$V(r) = [7{,}70\, e^{-4{,}60r} - 5{,}60\, e^{-5{,}33r} - 0{,}0139\, r^{-6} - \\ - 0{,}030\, r^{-8} - 0{,}035\, r^{-10}] \cdot 10^{-10} \text{ эрг}, \qquad (7.37)$$

где r выражено в Å. Первый член здесь такой же, как и член, соответствующий отталкиванию в выражении (7.34), предложенном Слетером, но здесь он несколько смягчен присутствием дополнительного члена, соответствующего притяжению и имеющего экспоненциальную форму. Член, соответствующий притяжению Ван дер Ваальса и изменяющийся, как r^{-6}, дополняется двумя добавочными членами, представляющими дальнейшее приближение. Этот закон взаимодействия при $r > r_0$ показан на фиг. 174.

Для вычисления вязкости Амдур использовал до некоторой степени косвенный метод, нуждающийся в подтверждении. Не вычисляя эффективное сечение Q_μ непосредственно, он определял так называемое классическое полное эффективное сечение столкновения Q_{cl} в соответствии с выражением

$$Q_{cl} = 2\pi \int_{\theta_0}^{\pi} I_{cl}(\theta) \sin\theta\, d\theta, \qquad (7.38)$$

где $I_{cl}\, d\omega$ — дифференциальное сечение, даваемое классической теорией [см. (7.23) — (7.25)]; θ_0 — тот минимальный угол, для которого еще справедливо классическое приближение. В соответствии с доводами, кратко изложенными в § 3, п. 3, эффективный радиус столкновения a, определяемый Амдуром как классическое расстояние наибольшего приближения, принимался равным π/k, где $2\pi/k$ — длина волны, соответствующая относительному движению. После того как было вычислено значение Q_{cl}, предполагалось, что $Q_\mu = {}^2/_3\, Q_{cl}$, как это должно быть в случае взаимодействия твердых шаров (см. § 3, п. 2). Учитывая особенности этого метода и главное значительность квантовых поправок, которые должны быть введены при низких температурах, точность результатов Амдура должна быть поставлена под сомнение, хотя, по его утверждениям, выражение (7.38) в пределах 5% согласуется с данными, относящимися к вязкости [31] и теплопроводности [1]) в области температур между 20 и 200° К.

Хиршфельдер, Берд и Спотц выполнили подробное численное табулирование эффективных сечений вязкости, даваемых классической теорией для случая, определяемого двумя параметрами взаимодействия вида

$$V(r) = 4\varepsilon \left[-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right], \qquad (7.39)$$

где ε — глубина потенциального минимума; r_0 — расстояние, при котором энергия взаимодействия равна нулю. Составленная ими таблица охватывает широкую область значений ε и r_0. Применяя свои результаты к гелию, они обнаружили, что с экспериментальными данными для вязкости в области между 80 и 1000° К [2]) лучше всего согласуется закон взаимодействия при $\varepsilon = 6{,}03\varkappa$ и $r_0 = 2{,}70$ Å. Этот закон взаимодействия представлен в виде кривой *7* на фиг. 174 и кривой *5* на фиг. 177. Насколько хорошо он согласуется с результатами экспериментов, можно видеть из данных, приведенных в табл. 36.

---

[1]) До 89° К см. [13], а для 195° К см. [32].
[2]) До 300° К см. [31], а для 800 и 1000° К см. [33].

Таблица 36

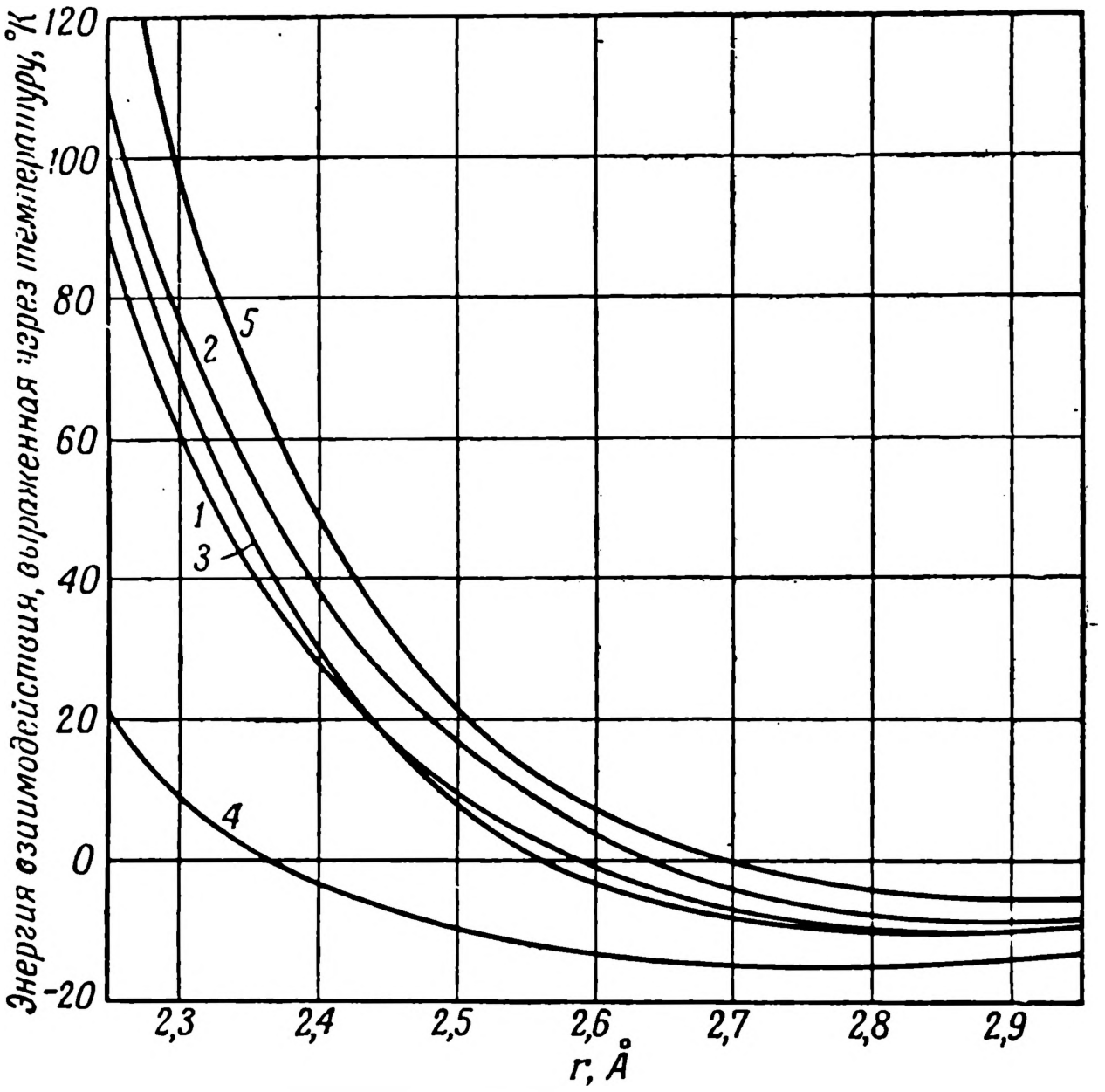
Сравнение наблюдаемых значений вязкости со значениями, вычисленными при помощи взаимодействия (7.39)

(В единицах 10^{-7} *г см сек.*)

$T°$, К	Наблюденные*	Вычисленные	$T°$, К	Наблюденные*	Вычисленные
80	821	827	220	1595	1605
100	947	957	240	1692	1700
120	1068	1086	260	1789	1789
140	1182	1197	280	1888	1877
160	1290	1305	300	1987	1964
180	1395	1413	800	3840	3665
200	1496	1509	1000	4455	4237

* Экспериментальные данные получены Джонстоном и Грилли [31], за исключением двух последних, которые принадлежат Траутцу и Цинку [35].

На фиг. 177 потенциалы, полученные из выражения (7.37) (кривая *4*) и выражения (7.39) (кривая *5*), сравниваются с потенциальными кривыми,



Фиг. 177. Форма составляющей функции энергии взаимодействия между двумя атомами гелия, обусловленной силами отталкивания.

1—взаимодействие, описываемое выражением (7.34) (то же, что взаимодействие *1* на фиг. 174); *2*—взаимодействие того же вида, что *1*, но при $b=8{,}71\cdot10^{-10}$ *эрг*; *3*—взаимодействие, описываемое выражением (7.39), с постоянными, подобранными таким образом, чтобы имелось согласие с данными, полученными из эффекта Джоуля — Томсона; *4*—взаимодействие, описываемое выражением (7.37); та же функция, что и кривая *6* на фиг. 174; *5*—взаимодействие, описываемое выражением (7.39); та же функция, что и кривая *7* на фиг. 174.

полученными из других данных. Кривая *1* соответствует закону взаимодействия Слегера, а кривая *2* — закону взаимодействия такого же вида, но с несколько измененными постоянными, входящими в член отталкивания. Эти постоянные были вычислены Бюкингемом [34], стремившимся получить достаточно хорошее согласие с данными о втором вириальном коэффициенте

в области температур 71,5 — 673° K [14, 16, 17, 19]. Кривая *3* соответствует закону взаимодействия вида (7.39), который получили Хиршфельдер, Эуелл и Ройбак [24] на основе данных о коэффициентах Джоуля — Томсона. Чтобы облегчить оценку той области, которая дает наибольший вклад в свойства, определяемые при температуре $T°$ K, энергия взаимодействия на фиг. 177 выражена как величина, кратная постоянной Больцмана. Из приведенных данных ясно, что при температурах выше 20° K слабое притяжение не оказывает существенного влияния на те свойства, которые рассматривались в этом параграфе, и поэтому некоторая несогласованность между законами взаимодействия в этой области не очень существенна. Однако даже в области отталкивания имеется значительный разброс полученных результатов. Очевидно, чтобы произвести дальнейший анализ, необходимы более точные экспериментальные данные.

Для исследования взаимодействия на расстояниях менее 2 Å, следует применять методы, основанные на использовании пучков атомов, обладающих высокой энергией. Трудно надеяться на то, что законы взаимодействия, полученные из анализа экспериментальных данных, могут быть экстраполированы в область расстояний, много меньших чем расстояния, для которых был выполнен этот анализ. В этом отношении, однако, экспоненциальная форма потенциала отталкивания, как в законе взаимодействия Слетера, обладает значительным преимуществом по сравнению с законом полинома отрицательных степеней, таким, как в выражении (7.39). Так, Амдур и Пирлмен [36] при помощи метода, изложенного в гл. 8, § 4, п. 2, определили эффективное сечение рассеяния пучков атомов гелия с энергиями между 300 и 1000 *эв* в гелии, причем регистрировались только такие столкновения, при которых имело место отклонение более чем на 4,5°. К анализу этих данных полностью применима классическая теория (см. гл. 8, § 4, п. 2). Оказалось, что член отталкивания $8{,}71 \cdot 10^{-10} e^{-4{,}637r}$ в законе взаимодействия Бюкингема, который представлен кривой *2* на фиг. 177, правильно определяет порядок величины энергии взаимодействия при расстояниях, достигавшихся в этих экспериментах, т. е. между 0,5 и 0,8 Å. Так, при 0,55 Å он приводит только к вдвое большему значению.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ ДРУГИХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Хиршфельдер, Берд и Спотц использовали свой метод табулирования эффективных сечений вязкости на основе закона взаимодействия вида (7.39) для анализа данных, относящихся к вязкости не только гелия, но и неона и аргона, тогда как Амдур распространил свой метод на все инертные газы.

В табл. 37 их результаты сравниваются с другими функциями взаимодействия, полученными в итоге недавних исследований для неона и аргона. Для каждого случая указаны использовавшиеся экспериментальные данные и форма предполагаемого взаимодействия. В целом для неона, если исключить функцию взаимодействия Амдура, согласование можно считать вполне удовлетворительным. Несовпадение с результатами Амдура объясняется сомнительной точностью метода, при помощи которого он вычислял эффективное сечение вязкости. Для аргона совпадение между различными взаимодействиями не слишком хорошее, но все же несколько лучшее, чем для гелия.

Таблица 37

Атом	Вид взаимодействия ($\times 10^{10}$ *эрг*) (r в Å)	Использовавшиеся экспериментальные данные	Положение нуля r_0, Å	Положение минимума r_m, Å	Глубина минимума ε, 10^{-15} *эрг*	Асимптотическая форма $\sim C/r^6$, 10^{-60} *эрг* $см^6$	Теоретические работы
Ne 1	$\varepsilon\{-1{,}60f[(r_m/r)^6+0{,}2(r_m/r)^8]+ +0{,}92e^{-13{,}2(r/r_m-1)}\}$, где $f=1$ при $r\geqslant r_m$; $f=e^{-4(r_m/r-1)^3}$ при $r<r_m$	1) Постоянная решетки в твердом Ne 2) Скрытая теплота парообразования твердого Ne (экстраполированная до 0° K) 3) Второй вириальный коэффициент 4) Коэффициент Джоуля — Томсона (экстраполированный до нулевой плотности)	2,82	3,16	5,18	8,3	[39]
2	$4\varepsilon[-(r_0/r)^6+(r_0/r)^{12}]$		2,8	3,16	5,01	10,0	
3	$4\varepsilon[-(r_0/r)^6+(r_0/r)^{12}]$	Вязкость	2,8	3,14	5,0	9,5	[30]
4	$[0{,}966e^{-2{,}9r}-0{,}121r^{-6}- -0{,}179r^{-8}-0{,}137r^{-10}]$	Вязкость и теплопроводность	2,7	3,24	4,0	12,1	[40]
Ar 1	$[13{,}4e^{-2{,}9r}-1{,}1r^{-6}]$	Коэффициент Джоуля — Томсона (экстраполированный до нулевой плотности)	3,38	3,86	15	110	[24]
2	$\varepsilon\{-1{,}57f[(r_m/r)^6+0{,}2(r_m/r)^8]+ +0{,}88e^{-13{,}5(r/r_m-1)}\}$, где f определяется так же, как в случае взаимодействия *1* для Ne	1) Постоянная решетки в твердом Ar 2) Скрытая теплота парообразования твердого Ar (экстраполированная до 0°K) 3) Второй вириальный коэффициент 4) Коэффициент Джоуля — Томсона (экстраполированный до нулевой плотности)	3,43	3,87	17,21	91	[39]
3	$4\varepsilon[-(r_0/r)^6+(r_0/r)^{12}]$		3,44	3,87	16,47	99	
4	$4\varepsilon[-(r_0/r)^6+(r_0/r)^{12}]$	Вязкость	3,418	3,81	17,12	109	[30]
5	$[8{,}30\cdot10^3e^{-3{,}782r}-0{,}755r^{-6}- -1{,}64r^{-8}-1{,}85r^{-10}]$	Вязкость и теплопроводность	3,46	3,80	17,30	75,5	[40]

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ПОЛНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЯХ

1. ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Рассеяние атомов и молекул, обладающих газокинетическими скоростями, может быть исследовано при помощи в принципе таких же методов, какие использовались для определения полных эффективных сечений рассеяния электронов. Следует только заменить пучок электронов пучком атомов. Поэтому необходимо иметь не только разработанные методы получения таких пучков, но и методы измерения интенсивности пучка в любой точке. Пучок должен быть, конечно, однонаправленным, и атомы пучка не должны сталкиваться между собой. Условия, следовательно, такие же, как при истечении газового потока. Молекулярный пучок такого сорта отличается от пучков электронов в опытах Рамзауэра (см. гл. 1, § 3) тем, что распределение атомов по скоростям максвелловское, а не монохроматическое. Однако в большинстве случаев это не вызывает серьезных осложнений. Были предложены методы получения пучков нейтральных частиц с однородными скоростями, но энергия атомов в таких пучках намного больше обычных тепловых величин. Эти методы будут рассмотрены в гл. 8, § 2, п. 7.

Впервые молекулярный пучок был получен в опытах Дюнуае [37, 38] в 1911 г., но метод его получения был полностью разработан Штерном с сотрудниками в 1931—1933 гг. в Гамбурге. Подробное описание технических деталей метода получения молекулярных пучков выходит за рамки нашей задачи. Превосходный обзор этих методов имеется в работах Фрезера [41, 42]. Однако прежде чем перейти к детальному описанию применений этого метода к исследованию атомных столкновений, мы кратко перечислим типы источников и методы регистрации пучков.

Получение молекулярных пучков и методы их регистрации. Существуют три типа разработанных источников: источник в виде печи, капиллярный источник и источник с нитью накала.

Первый из этих трех типов применяется в том случае, когда исследуемое вещество при обычных температурах не является газообразным. Вещество, которое должно испаряться, помещается в печь. В одной из стенок печи делается небольшое отверстие. Молекулы, находящиеся внутри печи, выходят через него и могут коллимироваться для получения молекулярного пучка. Чтобы поток через отверстие был эффузивным, а не гидродинамическим (т. е. чтобы газ выходил из источника в виде молекулярного пучка, а не в виде турбулентной струи), давление должно быть таким, чтобы соблюдалось условие $\lambda > d$, где λ — средняя длина свободного пробега молекул в источнике, а d — диаметр отверстия[1]).

Капиллярный источник применяется для веществ, находящихся при нормальной температуре в газообразном состоянии. Весь источник представляет собой обычную капиллярную трубку. Газ из резервуара поступает в капилляр, где устанавливается температурное равновесие газа со стенками. При условии, что давление в капилляре таково, что $\lambda > d$, где d — диаметр капилляра, поток газа, выходящего из конца капилляра, является диффузивным и может коллимироваться в молекулярный пучок.

---

[1]) Это, конечно, неточность. Даже при невыполнении условия $\lambda > d$ течение не обязательно турбулентное Переход к турбулентности происходит, как известно, тогда, когда число Рейнольдса становится больше критического, что не эквивалентно условию $\lambda > d$.— *Прим. ред.*

В источнике с накаливаемой нитью молекулы испускаются с поверхности нагретой проволочки или какого-либо другого накаленного тела и затем коллимируются для получения молекулярного пучка.

При условии, что поток полностью эффузивен и известны температура и давление газа в источнике, можно вычислить интенсивность молекулярного пучка. Обычный закон эффузивного потока определяет число молекул N, проходящих в единицу времени через отверстие площади A: $N = {}^1/_4 n\bar{v}A$, где n — число молекул в 1 $см^3$, а $\bar{v}$ — средняя скорость. Это выражение применимо только в том случае, если толщина стенки, в которой проделано отверстие, очень мала. В случае использования источника в виде печи должно быть выполнено дополнительное требование, заключающееся в том, что поверхность испаряемого вещества должна быть велика по сравнению с площадью апертуры A. Если это условие не соблюдено, скорость истечения газа будет определяться скоростью испарения. Когда испаряются легко окисляющиеся металлы, выполнение этого условия может наталкиваться на серьезные трудности. Вследствие того, что на металле образуется пленка окиси, эффективная поверхность испарения может уменьшиться настолько, что при данной температуре внутри печи не будет поддерживаться равновесное давление пара. Поэтому любая оценка значения n из кривых зависимости давления пара от температуры будет неправильной и точно определить скорость истечения через отверстие окажется невозможным.

Зная полную скорость истечения и исходя из того, что, если отверстие сделано в тонкой перегородке, число молекул в единице телесного угла, вылетающих под углом θ к нормали, пропорционально $\cos\theta$, можно легко вычислить интенсивность коллимированного пучка.

Существуют следующие методы регистрации медленных молекулярных пучков:

Конденсация. Молекулярный пучок конденсируется на охлажденной поверхности, и наличие пучка устанавливается по изменению внешнего вида поверхности, причем это изменение может быть иногда усилено химическими средствами. Этот метод регистрации является качественным, хотя делались попытки использовать его как основу количественного метода, пытаясь сделать оценку толщины нанесенного слоя путем взвешивания или при помощи оптических методов.

Химические мишени. Молекулы или атомы некоторых элементов могут быть зарегистрированы по их химическому действию. Наиболее известным примером использования этого метода является регистрация атомарного водорода при помощи мишени из MoO_3, в которой остается голубой след MoO_2.

Манометрический метод. Молекулярный пучок попадает в пространство, закрытое со всех сторон, за исключением отверстия, предназначенного для впуска пучка. Давление в этом пространстве постепенно возрастает до тех пор, пока скорость истечения газа через отверстие не станет равной скорости пучка. Давление затем может быть измерено при помощи любого подходящего ионизационного манометра.

Метод поверхностной ионизации, применяемый обычно для регистрации пучков нейтральных атомов щелочных элементов. Атомы ионизуются, ударяясь о поверхность мишени, нагретой до достаточно высокой температуры. Измеряется ионный ток между нагретой поверхностью и соответствующим детектором, который поддерживается под отрицательным потенциалом по отношению к этой поверхности. Этот метод может быть рекомендован как наиболее удобный и точный.

Более полные сведения, относящиеся к этим методам, можно найти в двух книгах Фрезера [41, 42].

Принцип метода измерения полных эффективных сечений. Чтобы определить полное эффективное сечение столкновения атомов двух различных газов A и B, узкий пучок атомов A пропускался через газ (состоящий из атомов B), который помещался в небольшой рассеивающей камере. Относительные скорости атомов A и B получаются из усреднения функции распределения при фиксированной температуре обоих газов. Интенсивность пучка после прохождения его через камеру измеряется как в отсутствие газа B (интенсивность I_0), так и в том случае, когда в камере находится газ с концентрацией n_3 атомов в 1 $см^3$ (интенсивность I). Зная отношение I/I_0, можно определить среднее эффективное сечение следующим образом.

Пусть M_A и M_B — массы атомов A и B, а T_A и T_B — температуры соответствующих газов. Вероятность того, что атом A, двигаясь со скоростью v, пройдет через камеру длины x, определяется выражением

$$P(v) = e^{-x/\lambda_v}. \tag{7.40}$$

Длина свободного пробега λ_v — величина, усредненная по распределению скоростей атомов B и зависящая от среднего эффективного сечения $\overline{Q}_{AB}$ [6]:

$$\lambda_v = \frac{\pi^{1/2} w^2}{n_B \overline{Q}_{AB} \psi(w)}, \tag{7.41}$$

где

$$w = v\left(\frac{M_B}{2\varkappa T_B}\right)^{1/2},$$

$$\psi(w) = we^{-w^2} + (2w^2 + 1)\int_0^w e^{-z^2} dz. \tag{7.42}$$

Отношение I/I_0 равно вероятности $P(v)$, усредненной по распределению атомов A:

$$\frac{I}{I_0} = \overline{P(v)} = 2\alpha^2 \int_0^\infty w^3 e^{-\frac{x n_B \overline{Q}_{AB} \psi(w)}{\pi^{1/2} w^2} - \alpha w^2} dw, \tag{7,43}$$

где

$$\alpha = \frac{M_A T_B}{M_B T_A}. \tag{7.44}$$

Определить $\overline{Q}_{AB}$ из этой формулы довольно сложно. Однако учитывая, что $\overline{Q}_{AB}$ и так представляет собой довольно сложное усреднение эффективного сечения при данной относительной скорости атомов A и B, можно без значительной ошибки принять более простой способ вычисления. Среднее значение $\overline{P}$ принимается равным примерно $e^{-x/\overline{\lambda}}$, где $\overline{\lambda}$ — среднее значение длины свободного пробега, определяемое выражением (7.41), т. е.

$$\overline{\lambda} = \frac{2\alpha^2 \pi^{1/2}}{\overline{Q}_{AB} n_B} \int_0^\infty \frac{w^5 e^{-\alpha w^2}}{\psi(w)} dw = \frac{2\alpha^2 \pi^{1/2}}{\overline{Q}_{AB} n_B} \overline{\psi}(\alpha). \tag{7.45}$$

Значения функции $\overline{\psi}(\alpha)$ были вычислены для практически наиболее существенных значений α [43]. Эти значения приведены в табл. 38.

В замечательных опытах Эстермана, Фонера и Штерна [44] (см. стр. 340) значение λ при данной скорости v определялось таким образом, чтобы можно было непосредственно пользоваться формулой (7.41).

При постановке подобного рода опытов очень важно быть уверенным в том, что угловая разрешающая способность прибора достаточно велика. В качестве критерия для этой цели можно использовать схематическое

Таблица 38

Зависимость $\psi(\alpha)$

α	$\psi(\alpha)$	α	$\psi(\alpha)$	α	$\psi(\alpha)$
0	0,282	0,9	0,216	8	0,107
0,05	0,275	1,0	0,211	10	0,094
0,1	0,265	2,0	0,173	15	0,0813
0,2	0,256	3,0	0,155	21	0,0714
0,3	0,248	4,0	0,140	25	0,0643
0,545	0,236	5,28	0,127	30	0,0589
0,8	0,221	7,0	0,113	35	0,0548

угловое распределение столкновений твердых шаров, приведенное на фиг. 172,*б*. Параметр a может быть заменен суммой газокинетических радиусов сталкивающихся атомов (определенных из вязкости или из других данных) или (более точно) этой суммой, умноженной на $\sqrt{2}$. После этого можно определить минимальный угол θ_0, который регистрируется в данном приборе как угол отклонения атома в результате акта столкновения. При отклонении на этот угол отношение

$$\frac{\int_{\theta_0}^{\pi} I(\theta)\sin\theta d\theta}{\int_{0}^{\pi} I(\theta)\sin\theta d\theta}$$

должно быть по возможности близким к единице. Если ϑ_0 — минимальный угол отклонения в градусах, измеренный в лабораторной системе координат (см. гл. 8, § 1, п. 2), то ошибка в определении эффективного сечения не превышает $10^0/_0$ при

$$\vartheta_0 \approx \frac{277}{a\,(MT)^{1/2}}, \qquad (7.46)$$

где M — масса падающего атома; T — эквивалентная температура падающих частиц (в °K); a измеряется в Å. В табл. 39 приведены значения ϑ_0,

Таблица 39

Угловое разрешение прибора для измерения полного эффективного сечения столкновения

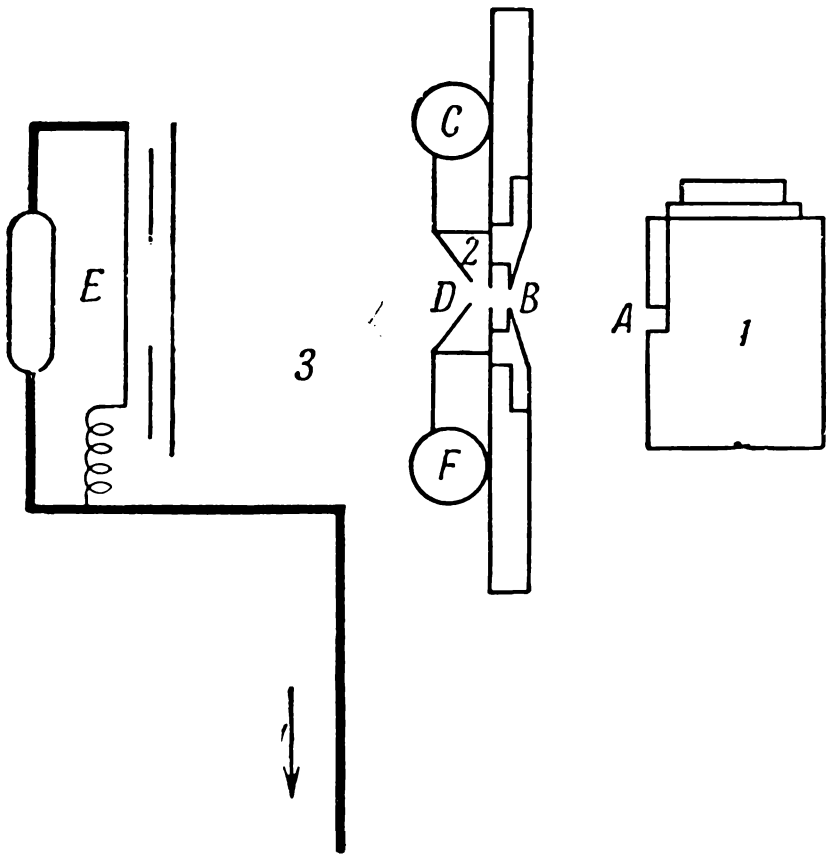
ϑ_0 — минимальный угол отклонения, который может регистрироваться как столкновение, при условии, что ошибка в определении полного эффективного сечения не превышает 10%

Атом мишени	Энергия падающей частицы (лабораторная система координат), *эв*	ϑ_0 (лабораторная система координат), *град.*							
		падающий атом							
		He	Ne	Ar	Li	Na	K	Rb	Cs
He	0,0255 (= 300°K)	3,6	—	—	1,5	0,73	0,50	0,36	0,27
	0,0862 (= 1 000°K)	2,0	—	—	0,80	0,40	0,27	0,20	0,15
	1 (=11 600°K)	0,59	—	—	0,23	0,12	0,08	0,06	0,04
Ne	0,0255 (= 300°K)	—	1,4	—	1,4	0,62	0,40	0,27	0,19
	0,0862 (= 1 000°K)	—	0,75	—	0,75	0,34	0,22	0,15	0,11
	1 (=11 600°K)	—	0,22	—	0,22	0,10	0,06	0,04	0,03
Ar	0,0255 (= 300°K)	—	—	0,70	0,87	0,41	0,27	0,19	0,14
	0,0862 (= 1 000°K)	—	—	0,30	0,48	0,23	0,15	0,10	0,08
	1 (=11 600°K)	—	—	0,11	0,14	0,07	0,04	0,03	0,02

соответствующие различным значениям энергии падающих частиц, полученные в экспериментах по рассеянию некоторых веществ.

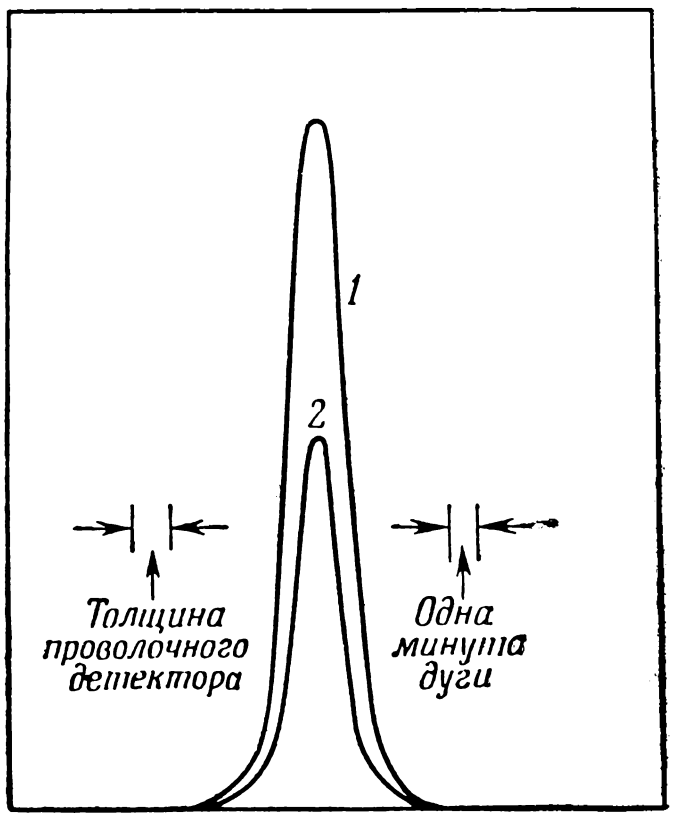
Эффективные сечения столкновений атомов щелочных металлов. Для количественного анализа пучков атомов щелочных металлов можно пользоваться удобным и точным методом регистрации при помощи нагретой проволочки. Благодаря этому вплоть до настоящего времени все измерения эффективных сечений проводились с использованием атомов этих металлов.

Первую работу, в которой был использован этот метод, выполнил Бродуэй [45]; она была посвящена рассеянию пучка атомов натрия на пучке атомов ртути. Эти работы проводились с целью подтверждения результатов квантовой теории, утверждающей, что предел величины $\lim_{\theta \to 0} I(\theta)$ имеет конечное значение. Для этого изучалось рассеяние на углы от 0,2 до 1°. Результаты исследования указывают на то, что конечное значение этого предела действительно существует.



Фиг. 178. Схема прибора Розина и Раби для измерения полного эффективного сечения столкновения атомов щелочных металлов с атомами инертных газов.

Стрелкой указано направление к пришлифованному стеклянному вводу.



Фиг. 179. Форма пучка атомов щелочного металла в опытах Розина и Раби.

1 — до поглощения; *2*—после поглощения.

Наиболее тщательное исследование выполнили Розин и Раби [43], измерявшие эффективные сечения столкновений между атомами щелочных металлов и атомами инертных газов. Их измерения являются веским доказательством справедливости квантовомеханической точки зрения. Схема прибора, которым они пользовались, приведена на фиг. 178. Пучок атомов щелочного металла выпускался через отверстие в печи *1* и, проходя через предварительную щель *A* и через щель *B*, поступал в рассеивающий объем *2*. Туда же через отверстие *C* впускался инертный газ. Те атомы пучка, которые не испытали столкновения в рассеивающем объеме, через отверстие *D* проникали в область *3*, откачанную до высокого вакуума. Интенсивность этой части пучка затем измерялась при помощи тонкой накаленной вольфрамовой нити, которая могла перемещаться поперек пучка, если поворачивать притертый стеклянный ввод, связанный с нитью. Давление в рассеивающей камере измерялось манометром Мак-Леода, соединенным с камерой через вывод *F*.

Ширина щели *B* была 0,01 *мм*, а длина ее, чтобы уменьшить рассеяние в самой щели, выбрана равной только 0,05 *мм*. Высота пучка составляла

0,25 *мм*, а длина пути в рассеивающей камере — 2 *мм*. В регистрационную камеру пучок попадал через канал длиной 1 *мм*, имеющий особую форму, рассчитанную на то, чтобы увеличить сопротивление потоку газа. Регистрирующая проволочка представляла собой вольфрамовую нить диаметром 0,02 *мм*, вырезающий в рассеивающей камере угол 1,7′.

Чтобы произвести измерение, необходимо сначала сдвигать регистрирующую нить поперек пучка в отсутствие рассеивающего газа и затем повторить наблюдения с газом при известном давлении. Важным результатом этих измерений является тот факт, что хотя рассеивающий газ и уменьшает интенсивность пучка, форма пучка остается практически прежней. На фиг. 179 приведены кривые, относящиеся к типичному случаю рассеяния натрия в аргоне. Отсутствие расширения пучка свидетельствует о том, что число столкновений, приводящих к отклонению на углы, меньшие нескольких минут, составляет небольшую долю от полного числа столкновений. Это находится в согласии с квантовомеханическими представлениями и полностью противоречит классической теории, которая указывает на то, что по крайней мере 50% общего числа актов рассеяния будет происходить в интервале углов от 1′ до 10′. Кроме того, эти результаты указывают на то, что для точного определения полного эффективного сечения угловая разрешающая способность прибора вполне достаточна. При определении эффективного сечения способом, описанным на стр. 336, вводилась поправка, учитывающая влияние градиента давления газа в канале, соединяющем рассеивающую и регистрационную камеры. Окончательные результаты вычислений приведены в табл. 40.

Таблица 40

Экспериментальные значения эффективных сечений Q столкновения атомов щелочных металлов с атомами инертного газа (в 10^{-16} $см^2$) и значения постоянной Ван дер Ваальса C (в 10^{-60} $см^6$)

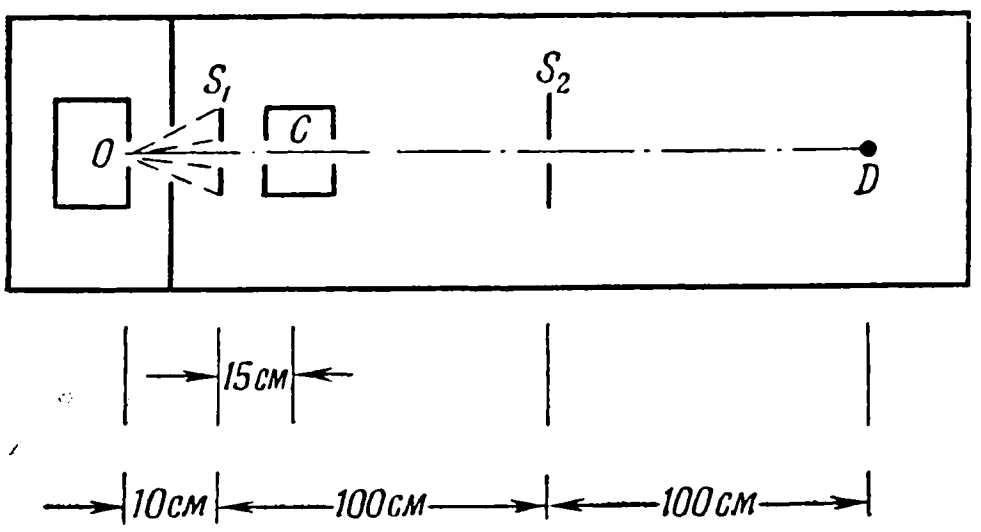
Атом щелочного металла	Атом инертного газа								
	He			Ne			Ar		
	Q	C		Q	C		Q	C	
		из наблюдаемого Q	из поляризуемости		из наблюдаемого Q	из поляризуемости		из наблюдаемого Q	из поляризуемости
Li	106	14,4	17	120	18,7	32	303	188	125
Na	130	17,8	(26)	213	40,4	(51)	401	192	(200)
K	165 170,8 * 150 **	31,7	35	259 239 **	50,5	68	580 587,1 * 400 **	356	260
Rb	152	25,4	(40)	268	49,0	(77)	572	249	(290)
Cs	162 (446) ***	29,4 (370)	44	287	56,7	87	572	235	325

* Измерения Розенберга [47].
** Измерения Мэйса [48].
*** Измерения Эстермана, Фонера и Штерна [44]. Все остальные экспериментальные значения получены Розином и Раби [43].

Однако в одном исключительном случае — в случае столкновений атомов цезия и гелия разрешающая способность может оказаться недостаточной. При таких столкновениях истинное отклонение тяжелого атома от первоначального направления движения составляет только около 12% от угла, на который поворачивается вектор относительной скорости. Если считать, что минимальный угол отклонения пучка, который еще можно реги-

стрировать, составляет 2′, то оказывается, что минимальный наблюдаемый угол отклонения вектора относительной скорости равен приблизительно 0,25°, что довольно близко к среднему значению π/ka, равному примерно 1°. Это подтверждается недавними измерениями Эстермана, Фонера и Штерна при помощи прибора с очень высокой разрешающей способностью. Они обнаружили, что эффективное сечение столкновения атомов цезия и гелия в 2,5 раза больше значения этого сечения, полученного Розином и Раби [43], и значительно больше того значения, которое можно было ожидать (см. п. 2).

Измерения Эстермана, Фонера и Штерна [44] были выполнены при помощи того же прибора, в котором они исследовали отклонение пучка атомов цезия в гравитационном поле. Принципиальная схема прибора и его наиболее существенные размеры показаны на фиг. 180. При проведении основной серии измерений рассеивающая камера C в прибор не помещалась. Атомы цезия, выпускавшиеся из печи O, коллимировались при помощи предварительной щели S_1 и коллимационной щели S_2, имевших одинаковую ширину, равную 0,02 *мм*. Пучок регистрировался при помощи детектора D из вольфрамовой проволочки диаметром 0,02 *мм*, которая могла перемещаться параллельно самой себе в вертикальной плоскости, перпендикулярной неотклоненному пучку. Благодаря тому, что расстояние между S_2 и D достаточно велико, атомы, обладающие наиболее вероятной скоростью, соответствующей температуре 450°K, под действием гравитационного поля испытывают отклонение вниз, которое вблизи детектора достигает величины 0,174 *мм*. Следовательно, при движении детектора в вертикальной плоскости изменение наблюдаемой интенсивности пучка будет до некоторой степени определяться спектром скоростей атомов пучка, прошедшего щель S_2. Ток, наблюдаемый при каком-то определенном положении детектора, будет, таким образом, являться мерой потока атомов, скорости которых лежат в пределах узкой области.



Фиг. 180. Схема прибора Эстермана, Фонера и Штерна для измерения полного эффективного сечения столкновения атомов цезия с атомами инертных газов.

В первых опытах Эстерман, Симпсон и Штерн [46] изучали распределение атомов по скоростям. Для измерения эффективного сечения, или, точнее, длины свободного пробега λ_v [см. (7.41)] при определенном значении v, в прибор помещалась рассеивающая камера, причем центр ее находился на расстоянии 85 *см* от щели S_2. Атом, направление скорости которого изменялось на угол 0,02/850 *радиан*, $\approx 5''$, уже не проходил через щель S_2 и рассматривался как рассеянный. Отсюда видно, что разрешающая способность прибора очень высока и вполне достаточна. Измерение I/I_0 затем выполнялось обычным способом при различных давлениях газа в камере C и при положениях детектора D, соответствующих различным скоростям атомов пучка. Такие измерения были проделаны для случаев рассеяния атомов цезия в гелии, азоте и цезии. Сечение, полученное при наиболее вероятной скорости для гелия, приведено в табл. 40. Величина его приблизительно в 2,5 раза выше значения, полученного Розином и Раби.

При изучении столкновений Cs — Cs использовалась специальная рассеивающая камера из монель-металла. Давление измерялось при помощи вспомогательного детектора, который регистрировал истечение пара через боковую

щель и коллимационную щель. При наиболее вероятной скорости атомов эффективное сечение составляет $2{,}35 \cdot 10^{-14}$ *см*^{2}.

Несколько неожиданным является расхождение между двумя сериями измерений в случае столкновений Cs — He. Нет оснований считать, что разрешающая способность в опытах Розина и Раби в этом случае была недостаточна. Отсутствие какого бы то ни было расширения профиля пучка после рассеяния также подтверждает правильность результатов Розина и Раби.

Для дополнительного подтверждения достаточности разрешения в других случаях результаты Розина и Раби можно сравнить (см. табл. 40) с результатами более поздних измерений Розенберга [47] (K в He и Ar)[1]) и проводившихся ранее измерений Мэйса [48] (K в He, Ne и Ar). Угловая разрешающая способность прибора Розенберга была выше разрешающей способности прибора Розина и Раби, в то время как в опытах Мэйса она была в 4,5 раза меньше, и минимальный угол рассеяния, который Мэйс был в состоянии регистрировать, составлял 4,5′.

Согласие с результатами Розенберга очень хорошее. Значения, полученные Мэйсом, несколько меньше тех, которые можно было ожидать, учитывая плохое разрешение его прибора, но они достаточно близки к результатам Розина и Раби, что указывает на то, что разрешение в их опытах вполне удовлетворительное. Однако понимание причины расхождения данных, относящихся к столкновениям Cs — He, представляется весьма существенным. В дальнейшем будет показано, что, если величина сечения, полученная Розином и Раби, лишь не намного меньше того значения, которого следует ожидать, основываясь на приближенной теории, то значение, полученное Эстерманом, Фонером и Штерном, намного больше ожидаемого.

2. АНАЛИЗ НАБЛЮДАЕМЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ. СИЛЫ ВАН ДЕР ВААЛЬСА МЕЖДУ АТОМАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Энергия взаимодействия $V(r)$ между атомом щелочного металла и атомом инертного газа можно выразить следующей асимптотической формулой:

$$V(r) \sim -\frac{C}{r^6},$$

где C — постоянная Ван дер Ваальса. Следует ожидать, что это притяжение настолько велико, что при тех температурных условиях, которые имели место в опыте Розина и Раби, оно будет почти полностью определять эффективное сечение рассеяния. Поэтому при определении постоянной для различных пар атомов можно пользоваться формулой (7.32), предложенной Месси и Мором (см. § 3, п. 3). Результаты вычислений приведены в табл. 40.

Приближенное значение постоянной C можно также получить, если известны поляризуемости сталкивающихся атомов. Поляризуемости лития, калия и цезия были непосредственно измерены Шеффером и Штарком [49] при помощи метода молекулярных пучков. Поляризуемости атомов инертных газов могут быть получены из измерений их преломляющей способности [50]. Значения постоянной C, полученные таким способом, приведены в табл. 40. В целом согласие этих значений с теми, которые были получены непосредственно из измерений Розина и Раби, является весьма обнадеживающим и свидетельствует о том, что эффективность исследования атомных взаимодействий при помощи метода молекулярных пучков трудно переоценить.

---

[1]) Розенберг измерял также эффективные сечения столкновений K — H_2, K — D_2, K — N_2, K_2 — He, K_2 — H_2 и K_2 — N_2.

С другой стороны, можно видеть, что постоянная C, определяемая из измерений Эстермана, Фонера и Штерна, относящихся к взаимодействию Cs — He, намного больше того значения, которое дает теоретическая оценка. Хотя теоретическая оценка, вероятно, не очень точна, столь большое расхождение, особенно ввиду удовлетворительного совпадения результатов в остальных случаях, представляется несколько разочаровывающим. До тех пор, пока этот вопрос не выяснится, к результатам анализа всех эффективных сечений, полученных из опытов с молекулярным пучком, следует относиться осторожно.

В заключение интересно отметить, что степенной закон, описывающий взаимодействие, можно определить на основе изучения зависимости эффективных сечений от температуры. Таким способом можно легко получить и значение силы и форму взаимодействия.

§ 6. ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ГАЗАХ

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию подвижности ионов в газах посвящено много экспериментальных работ [1]). Эти работы важны не только потому, что позволяют определить взаимодействие между ионом и атомом при газокинетических расстояниях, но также вследствие того, что делают возможным изучение комплексных образований, обусловленных силами притяжения между ионами и биполярными молекулами. Этот последний эффект необходимо учитывать при проектировании приборов измерения подвижности.

Комплексные образования создаются настолько легко, что для того, чтобы измерить истинную подвижность „некомплексных“ ионов, необходимо принимать специальные меры предосторожности для устранения любых возможных полярных примесей, как например паров воды [52—54]. Для уменьшения вероятности последующего образования комплексов, обусловленного остаточными примесями, измерения должны выполняться по возможности сразу же после того, как ионы попадают в газ. Очень желательно также иметь средства контроля для обнаружения комплексов. В ранних опытах, в которых эти предосторожности не принимались, были получены низкие значения подвижности, практически не зависящие от природы начального иона и зависящие только от сорта газа [2]). Оценки массы иона, выполненные на основе теории Ланжевена (см. п. 4), указывают на то, что в этом случае должны образовываться комплексы. На этой стадии не было ясно, составлены ли комплексы из атомов основного газа или из атомов примеси. Опыты по определению подвижности электронов [3]) (см. гл. 1, § 7) несколько разъясняют этот вопрос. Было обнаружено, что во влажном воздухе подвижности и ионов и электронов малы и очень близки по величине. Это указывает на то, что образуются комплексы. По мере осушения воздуха подвижность электронов возрастает до значения, обычного для электронов в тех условиях, когда молекулярные комплексы отсутствуют. Это говорит о том, что ассоциированные молекулы являются молекулами не основного газа, а полярной примеси, т. е. воды. В этих опытах подвижность положительных ионов не увеличивалась, так как для того, чтобы осушение сказалось на подвижности не только электронов, но и ионов, влажность должна быть понижена в еще большей степени. Это объясняется тем, что положительный ион диффундирует на определенное расстояние гораздо дольше, чем электрон,

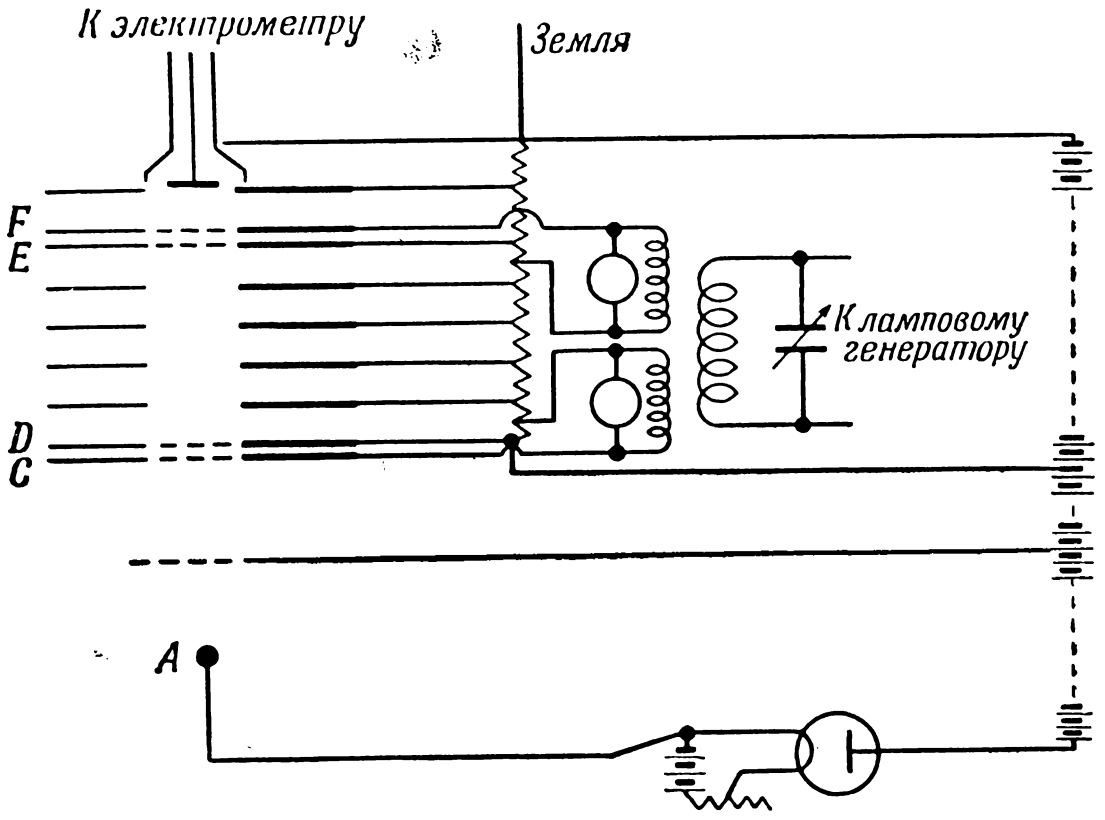
---

[1]) Большое количество экспериментальных работ рассматривается в книге Тиндалла [51].
[2]) См., например, [55].
[3]) См., например, [56—59].

и поэтому испытывает намного больше столкновений с молекулами примеси. Это доказывают опыты Эриксона [53, 54], исследовавшего зависимость подвижности положительных ионов от их „возраста“. Он сумел показать, что подвижность ионов, „возраст“ которых составляет только 1/500 *сек*, приблизительно на 25% выше обычной подвижности ионов, когда образование комплексов уже закончилось. Последующие работы также подтвердили это положение.

2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ „НЕКОМПЛЕКСНЫХ“ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Метод электрического затвора. Наиболее полно подвижности некомплексных ионов были исследованы Тиндаллом и его сотрудниками [51], использовавшими метод, который впервые был предложен Ван де Граафом [60].



Фиг. 181. Схема прибора Тиндалла и Поуэлла для измерения подвижности ионов.

В принципе этот метод не отличается от метода измерения подвижности электронов, описанного в гл. 1, § 7, п. 2, но здесь применен другой тип затвора. Вместо электронного фильтра используется пара сетчатых электродов C и D (фиг. 181). Если к этим электродам приложить переменную разность потенциалов, то ионы могут проходить через них только в течение одного полупериода. Чтобы сократить это время, к электродам, чтобы препятствовать прохождению ионов, прикладывают также постоянное напряжение, несколько меньшее по величине, чем максимум переменной разности потенциалов. Схема электродов показана на фиг. 181. Здесь A — ионный источник, CD и EF — два затвора, между которыми при помощи четырех равноотстоящих защитных колец поддерживается однородное электрическое поле.

Вследствие того что между пластинами затвора существует переменное поле, для получения абсолютного значения подвижности необходимо ввести поправку на концевые эффекты. Эта поправка не оказывает влияния на относительные значения, полученные при помощи прибора данных размеров, если отношение основного поля к максимуму потенциала затвора остается неизменным. Для определения поправки требуется только один раз измерить абсолютную величину. Это было выполнено Тиндаллом и Поуэллом [61] для ионов гелия в гелии. Они использовали прибор, в котором расстояние DE можно было изменять, и с помощью электрометра получили зависимость

тока от расстояния DE при постоянном основном электрическом поле и постоянной частоте. Максимальный ток наблюдается при таком расстоянии DE, при котором время его прохождения кратно периоду. Следовательно, изменение DF между двумя последовательными максимумами тока представляет собой то расстояние, которое проходят ионы за один период. Таким образом, поправка на концевой эффект исключается.

Чтобы избежать загрязнения, принимались специальные меры предосторожности. Весь прибор был полностью изготовлен из металла и стекла пирекс и поэтому мог прогреваться целиком. В прибор напускался специально очищенный газ. Чтобы исключить попадание в прибор паров ртути и паров смазки, которой смазывались краны, между прибором и последним краном вакуумной системы помещалась ловушка с жидким воздухом. В самых последних опытах [62] загрязнение парами смазки совершенно исключалось благодаря замене кранов ртутными ловушками. Кроме того, для уменьшения абсолютной концентрации примесей исследования проводились при сравнительно низких давлениях (3—60 *мм рт. ст.*). Расстояние DF составляло обычно около 1,5 *см*. Частота изменялась от 1 000 до 175 000 *гц* и скорости дрейфа, таким образом, могли исследоваться при значениях F/p от 2 до 50 *в/см* при давлении 3 *мм рт. ст.* При этом область доступного для исследования „возраста" ионов простиралась от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-3}$ *сек*. В пределах этой области комплексы обнаружены не были.

Преимущество метода затвора заключается в том, что контроль его очень несложен. Следует только убедиться в том, что последовательные пики тока, измеряемого электрометром, действительно имеют место при частотах, которые точно находятся в отношении 1:2:3 и т. д. Однородность ионов может быть также проверена путем анализа кривой зависимости тока электрометра от частоты, так как по существу она представляет собой спектр масс 1-го, 2-го и т. д. порядков.

Электронный фильтр, использовавшийся Бредбери и Нилсеном в качестве затвора при исследовании подвижности электронов (см. гл. 1, § 7, п. 2), применялся также при изучении подвижности положительных ионов. Однако для этой цели он мало пригоден, так как необходимо, чтобы промежуток между проволочными сетками был очень мал, а переменная разность потенциалов велика.

Микроволновый метод. Недавно был разработан другой метод, основанный на применении микроволновой техники и особенно удобный для измерения подвижности ионов в газах того же сорта. В принципе этот метод заключается в следующем.

Если в газе, заключенном в некоторый сосуд, создается плазма, состоящая из положительных ионов A^+ и электронов, и затем источник ионизации устраняется, плотность ионов и электронов будет непрерывно уменьшаться как в результате рекомбинации, так и вследствие диффузии на стенки сосуда. При малых давлениях преобладают потери, обусловленные диффузией. Измеряя скорость уменьшения плотности электронов в плазме после устранения источника возбуждения, можно определить так называемый коэффициент амбиполярной диффузии электронов и ионов, а зная его — подвижность положительных ионов. Для измерения скорости изменения плотности электронов в такой распадающейся плазме особенно удобно использовать микроволновую технику.

Движение ионов и электронов в плазме определяется совместным действием градиента концентрации и электрического поля $\boldsymbol{F}$. Если n_e и n^+ — концентрации соответственно электронов и положительных ионов, а $\boldsymbol{j}_e$ и $\boldsymbol{j}^+$ — плотности токов этих частиц, то

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}_e &= -D_e \operatorname{grad} n_e - k_e \boldsymbol{F} n_e, \\ \boldsymbol{j}^+ &= -D^+ \operatorname{grad} n^+ + k^+ \boldsymbol{F} n^+, \end{aligned} \tag{7.47}$$

где D_e, k_e и D^+, k^+ — соответственно коэффициенты диффузии и подвижности электронов и положительных ионов. В распадающейся плазме существует только поле, обусловленное пространственным зарядом, и если n_e и n^+ не слишком малы, условие сохранения плазмы

$$|n^+ - n_e| \ll n_e$$

соблюдается. Поэтому можно считать, что токи $\boldsymbol{j}_e$ и $\boldsymbol{j}^+$ равны и, исключая из уравнений (7.47) напряженность поля, имеем

$$\boldsymbol{j} = -D_a \operatorname{grad} n, \tag{7.48}$$

где $\boldsymbol{j}$ и n теперь относятся либо к положительным ионам, либо к электронам; D_a — коэффициент амбиполярной диффузии, определяемой выражением

$$D_a = \frac{D^+ k_e + D_e k^+}{k^+ + k_e}. \tag{7.49}$$

В распадающейся плазме, когда источник ионизации отсутствует,

$$\operatorname{div} \boldsymbol{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0,$$

или

$$-D_a \nabla^2 n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

Предполагая, что распад происходит по экспоненциальному закону, т. е. что $n \sim e^{-t/\tau}$, имеем

$$\nabla^2 n + \frac{n}{\tau D_a} = 0. \tag{7.50}$$

Это уравнение должно быть решено при условии, что концентрация n конечна внутри сосуда и равна нулю на его стенках. Поэтому для сферического сосуда радиуса R этому условию должно удовлетворять сферически симметричное распределение концентрации ионов, подчиняющееся и уравнению

$$\frac{d^2}{dr^2}(rn) + \frac{rn}{D_a \tau} = 0.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$n = Br^{-1} \sin\left(\frac{1}{D_a \tau}\right)^{1/2} r, \tag{7.51}$$

где B — постоянная величина, а

$$\left(\frac{1}{D_a \tau}\right)^{1/2} R = s\pi \qquad (s = 1,\ 2\ \ldots). \tag{7.52}$$

Разрешенные значения τ соответствуют различным модам диффузии. Вообще концентрации n будут определяться линейной комбинацией различных мод, зависящей от распределения, создающегося вслед за прекращением ионизации. Если предположить, что распределение в этот момент времени соответствует моде $s = 1$, то

$$\tau = \frac{R^2}{\pi^2 D_a}. \tag{7.53}$$

Измеряя τ, можно найти D_a. Подобный же способ рассмотрения применим и в тех случаях, когда сосуд имеет другую форму, например цилиндрическую.

Чтобы убедиться в том, что преобладает наинизшая диффузионная мода, можно воспользоваться таким источником возбуждения, который обеспечивает постоянную и равномерную интенсивность ионизации по всему объему.

Это вызывает появление в устойчивом состоянии наинизшей моды и после прекращения возбуждения она продолжает существовать в течение всего периода распада плазмы.

Если распад электронной плотности наблюдается после того, как установилось равновесие электронов и ионов с газом, и если они подчиняются максвелловскому распределению, то

$$\frac{D^+}{k^+} = \frac{D_e}{k_e} = \frac{\varkappa T}{\varepsilon}$$

и

$$D_a = \frac{2D^+ k_e}{k_e + k^+} \approx 2D^+,$$

так как $k_e \gg k^+$. Отсюда

$$k^+ \approx \frac{1}{2} \frac{\varepsilon D_a}{\varkappa T}. \tag{7.54}$$

Время распада плазмы τ можно определить, измеряя изменение резонансной длины волны λ микроволнового резонатора, в который помещен сосуд. Можно показать [63], что

$$\Delta\lambda = C\lambda^2 (\Delta\bar{n}),$$

где $\Delta\bar{n}$ — изменение средней концентрации электронов внутри сосуда; C — постоянная, зависящая от распределения электронной плотности и электрического поля внутри резонатора.

Этот метод применили Бионди и Браун [64] для изучения подвижности ионов гелия в хорошо очищенном гелии. Гелий помещался в кварцевый сосуд, имевший форму бутыли, и мог прогреваться целиком. Ионизация гелия осуществлялась импульсом от 10-сантиметрового магнетрона, причем продолжительность импульса составляла 250 периодов. За это время устанавливалось стационарное распределение зарядов с концентрацией заряженных частиц от 10^{10} до 10^{11} *см*$^{-3}$, что находится в близком соответствии с наинизшей диффузионной модой. Затем магнетрон закрывался на 11 *мксек* и за это время измерялось изменение концентрации электронов внутри кварцевой колбы. Чтобы установилось тепловое равновесие электронов и ионов с атомами газа, требуется только около 50 *мксек*, и поэтому измерения относятся, по существу, именно к этим условиям. Для определения скорости уменьшения плотности электронов на резонатор через коаксиальную линию подавался слабый непрерывный сигнал. В коаксиальной линии устанавливалась система стоячих волн. Положение минимумов этой системы зависит от соотношения между частотой сигнала и резонансной частотой резонатора. Когда частоты равны, минимумы находятся в некоторых „резонансных“ положениях, которые можно определить с помощью специальных методов. Если в точку линии, соответствующую резонансному положению, поместить зонд, то сигнал зонда будет минимальным, когда частота сигнала равна собственной частоте резонатора. Этот минимум можно наблюдать на осциллографе. При изменении электронной плотности внутри кварцевой колбы собственная частота резонатора будет также слегка изменяться. Таким образом, для измерения скорости изменения необходимо только, меняя частоту непрерывного сигнала, регистрировать моменты времени, когда эта частота совпадает с частотой резонатора. На наличие этого совпадения указывает минимальное значение сигнала зонда.

В некоторых случаях следует ввести поправку, учитывающую эффект объемной рекомбинации. Из измерений уменьшения электронной плотности при давлениях выше 20 *мм рт. ст.*, когда этот эффект является преобладающим, можно определить коэффициент рекомбинации α (см. гл. 10, § 3,

п. 6). При давлении 5 *мм рт. ст.* потери на рекомбинацию относительно малы и

$$\frac{dn_e}{dt} \approx -\frac{n}{\tau} - \alpha n_e^2,$$

где τ — время распада, обусловленного диффузией. В этом приближении

$$\frac{n_e}{1+\alpha\tau n_e} = \left(\frac{n_0}{1+\alpha\tau n_0}\right) e^{-t/\tau},$$

где n_0 — концентрация электронов при $t=0$. Это соотношение можно использовать для определения поправки, учитывающей потери на рекомбинацию, если сделать довольно сомнительное предположение (см. гл. 10, § 3, п. 6) о том, что α не зависит от давления.

Так как найденное значение D_a не должно зависеть от формы сосуда, то это обстоятельство является средством контроля степени возбуждения наинизшей диффузионной моды. Бионди и Браун подтвердили это, используя в качестве сосуда сферическую колбу радиусом 1,25 *см* и две цилиндрические колбы (одну радиусом $R=1{,}9$ *см* и высотой $H=2{,}5$ *см* и другую с $R=0{,}95$ *см* и $H=2{,}34$ *см*). Было проверено также то, что коэффициент диффузии D_a обратно пропорционален давлению.

Результаты измерений по определению k^+ рассматриваются в п. 5. Данные, относящиеся к коэффициенту рекомбинации, обсуждаются в гл. 10, § 3, п. 6. Нет сомнения, что применение этих методов в дальнейшем даст возможность получить еще много ценных сведений.

3. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЗАРЯДА

Если ионы A^+ дрейфуют через газ, атомы B которого имеют более высокий потенциал ионизации, чем атомы A, то процесс перезарядки

$$B + A^+ \longrightarrow A + B^+$$

энергетически невозможен и интерпретация результатов измерения подвижности не усложняется из-за этого эффекта. Наибольшее внимание поэтому уделялось изучению подвижности ионов щелочных металлов в различных газах, так как передача заряда в этом случае отсутствует. Особый интерес представляет дрейф ионов через газ того же сорта. Такие исследования проводились для ионов инертных газов He^+, Ne^+, Ar^+, Kr^+, Xe^+. Если ионы A^+ первоначально движутся в газе, атомы B которого имеют меньший потенциал ионизации, чем атомы A, то по мере старения потока ионов природа их будет изменяться, т. е. ионы A^+ будут заменяться ионами B^+. Результаты, которые можно при этом получить, не представляют большой ценности.

4. ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В ГАЗАХ С ВЫСОКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ИОНИЗАЦИИ

Теоретические соображения. Если передача заряда происходить не может, то при условии, что энергия взаимодействия между ионом и атомом газа известна, применимы классические формулы (7.27) и (7.9). С другой стороны, можно определить энергию взаимодействия, если известны подвижности и их зависимость от температуры.

Общие свойства взаимодействия между атомом и ионом уже рассматривались в § 2. При больших расстояниях взаимодействие имеет вид

$$V(r) \sim -\frac{\alpha e^2}{r^4},$$

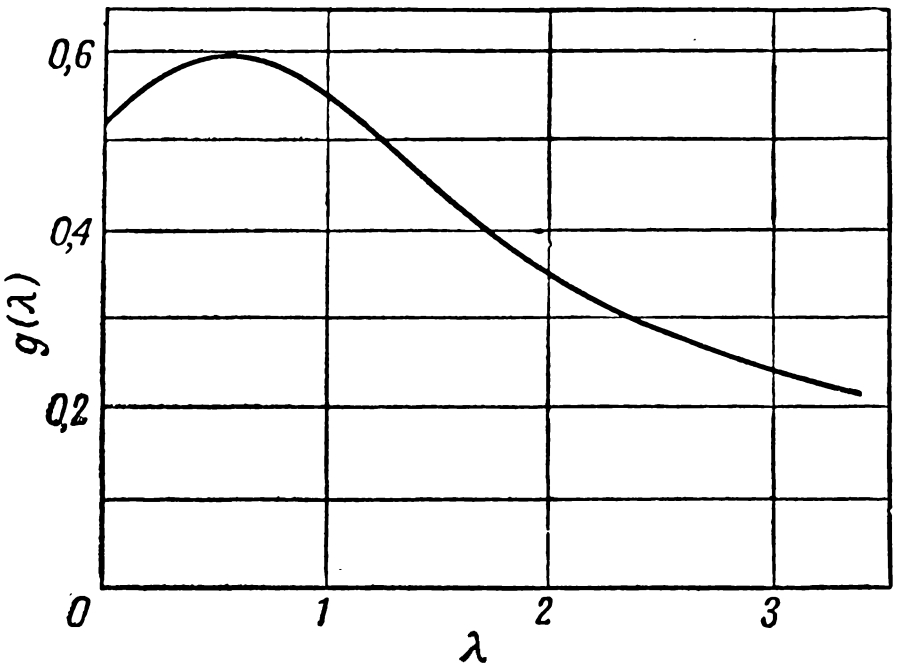
где поляризуемость атома α связана с диэлектрической постоянной газа K при нормальных температуре и давлении соотношением

$$\alpha = \frac{K-1}{8\pi n},$$

где n — число атомов газа в 1 $см^3$ при нормальных температуре и давлении. На малом расстоянии знак взаимодействия меняется и оно превращается в отталкивание. Простейшим законом взаимодействия, учитывающим эти особенности, является закон, которым пользовался Ланжевен [65]:

$$V(r) = -\frac{\alpha\varepsilon^2}{r^4} \quad (r > r_0), \qquad (7.55)$$
$$\to \infty \qquad (r < r_0).$$

Подвижность k определяется выражением $\varepsilon D/\varkappa T$, где D — коэффициент диффузии. Подставляя зависимость (7.55) в формулы (7.28) — (7.32) и обозначая индексом 1 величины, относящиеся к атомам газа, и индексом 2 — к ионам, после некоторых преобразований получаем



Фиг. 182. Функция $g(\lambda)$ в теории подвижности ионов Ланжевена.

$$k = \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} \left\{\rho(K-1)\right\}^{-1/2} g(\lambda), \qquad (7.56)$$

где

$$\lambda = \left(\frac{8\pi p r_0^4}{(K-1)\varepsilon^2}\right)^{1/2}, \qquad (7.57)$$

$$g(\lambda) = g(\lambda) = 3/16\,\lambda f(\lambda), \qquad (7.58)$$

$$f(\lambda) = \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 e^{-x} p' \cos^2 \frac{1}{2}\alpha\, dp'\, dx, \qquad (7.59)$$

$$\alpha = p' \int_0^\infty \frac{dr'}{\left\{r'^4 - p'^2 r^2 + 1/\lambda^2 x\right\}^{1/2}}. \qquad (7.60)$$

Здесь ρ — плотность газа при нормальных температуре и давлении; p — давление газа. Функцию $g(\lambda)$ получили Ланжевен и Хассе и Кук [66] путем численных расчетов; она приводится на фиг. 182. При малых значениях λ $g(\lambda)$ слабо зависит от λ, и поэтому подвижность различных ионов в одном и том же газе оказывается примерно пропорциональной $(1 + M_1/M_2)^{1/2}$. Это обстоятельство часто используется для проверки экспериментальных результатов.

Хассе и Кук [67] рассмотрели также закон взаимодействия вида $\lambda r^{-8} - \mu r^{-4}$, где и λ и μ трактовались как параметры. Это приводит к несколько более сложному по сравнению с (7.56) выражению, но по-прежнему наиболее существенным фактором, определяющим подвижность различных ионов в одном и том же газе, остается множитель $(1 + M_1/M_2)^{1/2}$.

Подвижности ионов щелочных металлов. Взаимодействие ионов щелочных металлов с атомами инертного газа. Наиболее полные исследования подвижности были выполнены для ионов щелочных металлов, что объясняется возможностью применения наиболее удобных для этой цели источников.

Определению зависимости подвижности от температуры был посвящен целый ряд измерений [1]. В этих работах экспериментальная камера помещалась

[1]) Na^+ в He и Cs^+ в He [68]; Li^+ — He, K^+ — Ar, Rb^+ — Kr и Cs^+ — Xe [69].

либо в сосуд Дьюара, наполнявшийся поочередно жидким водородом, азотом, кислородом или этиленом, для измерений при низких температурах, либо в баню для измерений при высоких температурах [1]). Чтобы уменьшить теплоотдачу, электрические провода, подведенные к прибору, были сделаны очень тонкими. Накаливаемый ионный источник помещался на 7,5 *см* выше системы затворов. Ионы вытягивались из источника дополнительным полем.

Таблица 41

Подвижность ионов щелочных металлов в *см/сек/в/см* при 760 *мм рт. ст.* и 18°С

(Значения, даваемые теорией Ланжевена, заключены в скобки)

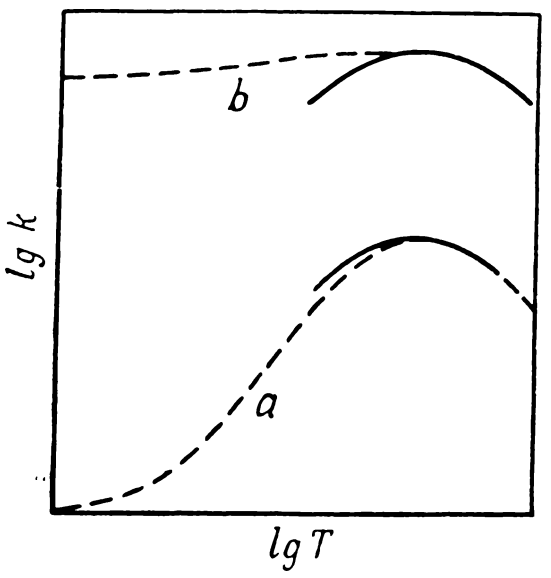
Ион		Газ							
		He	Ne	Ar	Kr	Xe	H_2	N_2	CO
Li^+	некомплексный	25,8 (22,9)	11,85 (12,0)	4,97 (5,17)	3,97 (4,17)	3,04 (3,19)	—	4,21	2,63
	комплексный	11,70	5,28	2,26	1,46	0,98	—	—	—
Na^+	некомплексный	24,2 (20,0)	8,70 (8,20)	3,23 (3,44)	2,34 (2,50)	1,80 (1,88)	—	3,04	2,44
	комплексный	11,15	5,25	2,25	1,43	0,94	—	—	—
K^+	некомплексный	22,9 (19,4)	8,0 (7,49)	2,81 (2,97)	1,98 (2,09)	1,44 (1,53)	13,5	2,70	2,32
	комплексный	11,85	5,26	2,19	—	0,92	—	—	—
Rb^+	некомплексный	21,4 (18,5)	7,18 (6,73)	2,39 (2,57)	1,57 (1,66)	1,10 (1,17)	13,4	2,39	2,08
	комплексный	12,8	5,38	2,10	1,37	0,87	—	—	—
Cs^+	некомплексный	19,6 (17,3)	6,50 (6,48)	2,24 (2,40)	1,42 (1,52)	0,97 (1,04)	13,4	2,35	1,98
	комплексный	13,9	5,48	2,18	—	0,83	—	—	—

В табл. 41 приведены измеренные значения подвижностей ионов щелочных металлов в различных газах при 760 *мм рт. ст.* и 18°С. В случае инертных газов эти значения очень хорошо согласуются со значениями, даваемыми элементарной теорией Ланжевена, если при этом используются экспериментально найденные значения диэлектрической постоянной, а радиус r_0 определяется в соответствии с правилами Слетера (см. гл. 3, § 2, п. 3). Правила Слетера дают возможность оценить радиус внешней электронной оболочки атома или иона; r_0 принимается равным сумме радиусов взаимодействующих атома и иона. Однако, как показывает изучение температурной зависимости, совпадение данных, приведенных в табл. 41, по-видимому, в значительной степени случайное. С другой стороны, это согласие таково, что остается мало сомнений в том, что ионы действительно являются некомплексными.

В табл. 42 приведены результаты измерения подвижности ионов щелочных металлов в некоторых инертных газах при различных температурах. Анализируя эти данные, можно установить, действительно ли предполагаемые законы взаимодействия Ланжевена или Хассе и Кука представляют собой хорошее приближение, и, если это так, то определить соответственно постоянные r_0 и λ, μ. Было обнаружено, что даже при наилучшем возможном выборе этих постоянных удовлетворительное согласие можно получить

[1]) Исследованию подвижности ионов в зависимости от температуры для положительных ионов аргона и криптона посвящена работа [188].— *Прим. ред.*

только для случая Cs^+ в He [1]). Для закона взаимодействия Ланжевена эти постоянные составляют: $K-1=6{,}25\cdot10^{-5}$ (что сравнимо с экспериментальным значением $6{,}8\cdot10^{-5}$) и $r_0=2{,}5\cdot10^{-8}$ *см*. Наилучшее совпадение с законом взаимодействия, принятым Хассе и Куком, получено при $\mu=2{,}37\cdot10^{-43}$ и $\lambda=4{,}9\cdot10^{-73}$ абс. единиц. Это значение μ примерно в 3 раза выше того, которое определяется только поляризуемостью, что свидетельствует о том, что силы притяжения Ван дер Ваальса также являются эффективными. Поскольку наблюдаемая зависимость (фиг. 183) имеет тенденцию занять положение промежуточное между зависимостями, определяемыми обеими теориями, при оптимальном выборе параметров, сила отталкивания будет, вероятно, „сильнее", чем это предполагали Хассе и Кук.



Фиг. 183. Сравнение вычисленной зависимости подвижности k ионов Cs^+ в He от температуры с такой же зависимостью, полученной экспериментально.

Сплошная кривая—экспериментальные данные (обе кривые представляют одни и те же экспериментальные данные, но смещенные относительно друг друга вдоль оси lg k); *пунктирные* кривые—вычисленные: *a*—при помощи теории Ланжевена; *b*—по теории Хассе и Кука.

Во всех остальных случаях обе теории дают неудовлетворительные результаты, и поэтому в дальнейших исследованиях следует принять закон взаимодействия более общего характера.

Мейеротт [70] сделал попытку вычислить взаимодействие между Li^+ и He на основе квантовой теории без каких-либо ограничений. Он получил

$$V(r)=1{,}6\cdot10^{-9}\,(e^{-5{,}3r}-0{,}00147r^{-4}-0{,}0105r^{-6})\ эрг, \qquad (7.61)$$

Таблица 42

Зависимость подвижности от температуры при постоянной плотности газа

(Значения подвижности Li+ в He [70], заключенные в скобки, получены Мейероттом путем вычисления абсолютных значений)

$T°$,K	Li^+ в He	Na^+ в He	Cs^+ в He	K^+ в Ar	Rb^+ в Kr	Cs^+ в Xe
20,5	20,0 (16,4)	—	—	—	—	—
78	21,8 (17,4)	—	17,5	1,30	—	—
90	22,2 (17,5)	18,5	18,0	1,52	1,15	—
195	23,9 (18,6)	20,9	19,2	2,34	1,57	1,02
273	—	—	—	—	1,575	1,005
291	25,8 (19,4)	22,8	18,9	2,81	1,58	1,01
370	—	—	—	—	1,59	1,01
389	27,8 (20,1)	24,0	18,1	—	—	—
400	—	—	—	3,07	—	—
450	—	—	—	—	—	1,03
455	—	—	—	—	1,64	—
460	—	—	—	2,95	—	—
477	—	24,6	—	—	—	—
483	29,2 (20,9)	—	—	—	—	—
492	—	—	17,4	—	—	—

[1]) В соответствии с характером зависимости для Li^+ и Na^+ в He может быть достигнуто хорошее совпадение, если предположить закон взаимодействия вида $\lambda r^{-s}-\mu r^{-4}$ при $s>8$, но для K^+ в Ar, Rb^+ в Kr и Cs^+ в Xe, по-видимому, требуются взаимодействия более сложных видов.

где r выражено в Å. Пользуясь этим законом, он вычислил подвижность в той же области температур, в которой производились наблюдения. В этих вычислениях $I(0)$ определялось в соответствии с квантовой формулой, приведенной в § 3, п. 3; однако почти во всей области изменения температур были бы достаточно точны классические выражения (7.23) — (7.25). Полученные результаты приведены в табл. 42. С экспериментальными данными они согласуются довольно хорошо, причем имеющееся расхождение свидетельствует о том, что минимум потенциала в этом случае лежит несколько ниже, чем это должно быть на самом деле. В дальнейшем это обстоятельство подтверждается данными об образовании комплексов Li^+ в He при низких температурах (см. п. 6).

5. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

Экспериментальные данные. Первым экспериментом такого рода было исследование подвижности ионов гелия в гелии, выполненное Тиндаллом и Поуэллом [71] в 1930 г. Они применяли радиоактивный источник ионов и при нормальных условиях получили подвижность 13 *см/сек/в/см*. Работа была повторена с использованием в качестве источника тлеющего разряда (см. гл. 8, § 2). При этом была получена величина, равная 21,4 *см/сек/в/см*. Считалось, что это значение подвижности, намного превышающее полученное ранее, является более надежным. С другой стороны, Бионди и Браун, пользуясь высокочастотным методом измерения коэффициента амбиполярной диффузии, получили значение 13,7 *см/сек/в/см,* которое находится в близком согласии с первым значением Тиндалла и Поуэлла (см. также п. 3).

Во всех этих опытах для получения ионов инертных газов без примеси ионов других газов необходимо было создавать разряд в очень чистых условиях. Однако это требование не удовлетворялось вплоть до измерений Мунсона и Тиндалла [62], получивших в 1939 г. точные значения подвижностей Ne^+, Ar^+, Kr^+ и Xe^+ в собственных газах. Результаты их измерений приведены в табл. 43.

Таблица 43

Подвижности k ионов инертных газов в собственных газах в *см/сек/в/см* при 760 *мм рт. ст.* и 18° С

Ион	k наблюдаемая	k_e, оцененная по данным опытов с ионами щелочных металлов	k/k_e
He^+	21,4	25,6	0,84
Ne^+	6,23	8,7	0,70
Ar^+	1,93	2,81	0,70
Kr^+	0,94	1,57	0,60
Xe^+	0,65	0,97	0,66

На первый взгляд можно было ожидать, что эти подвижности должны быть, если отвлечься от множителя $(1+M_1/M_2)^{1/2}$, примерно такими же, как подвижности ионов соответствующих щелочных металлов в том же газе (т. е. подвижность He^+ в He должна быть сравнима с подвижностью Li^+ в He). В табл. 43 k_e есть наблюдаемое значение подвижности соответствующего иона щелочного металла, исправленное с учетом разницы масс. Можно видеть, что во всех случаях эти значения на 20 — 60% выше величины k. Это означает, что диффузионное сечение при столкновении, например, He^+

и He в общем выше, чем при столкновении Li^+ и He. Наиболее очевидной причиной несовпадения диффузионных сечений можно считать то обстоятельство, что в первом случае возможна перезарядка. Эта причина, вероятно, является преобладающей.

Теория эффекта перезарядки. До сих пор при изложении теории подвижности ионов предполагалось, что между ионом и атомом в основном состоянии возможен только один вид взаимодействия. Как уже отмечалось в § 2, это условие перестает соблюдаться при столкновении иона с атомом собственного газа. Взаимодействие между атомом A и ионом A^+, находящимися в основном состоянии, может принимать одну из двух форм [1]). Это объясняется тем, что волновая функция электрона (см. гл. 4, § 5, п. 1) может быть либо симметричной, либо антисимметричной по отношению к перестановке ядер. Антисимметричное взаимодействие V_a очень похоже на взаимодействия, принятые при рассмотрении подвижности ионов щелочных металлов. Хотя при больших расстояниях симметричное взаимодействие V_s и имеет вид $-\alpha e^2/r^4$, однако оно включает сильное притяжение, которое продолжает существовать при расстояниях между ядрами, много меньшими, чем в том случае, когда взаимодействие является антисимметричным. В действительности, это взаимодействие содержит как притяжение, обусловленное химическими силами и силами Ван дер Ваальса, так и притяжение вследствие поляризации.

Оба вида взаимодействия уже рассматривались для случая H_2^+ в гл. 4, § 5, п. 1. Кривые взаимодействия для этого случая приведены на фиг. 113. Кривые взаимодействия, вычисленные для случая He_2^+ [20], приведены на фиг. 184[2]).

Эффективное сечение Q_d, которое дается формулой (7.6), должно определяться теперь как среднее из двух эффективных сечений $Q_d(a)$ и $Q_d(s)$, вычисленных отдельно соответственно для взаимодействий V_a и V_s. Поскольку V_s отличается от V_a, а следовательно, и от взаимодействий, определяющих подвижность ионов щелочных металлов в инертных газах, то неудивительно, что приведенные в табл. 43 подвижности k_e, полученные на основе последних данных, значительно отличаются от приведенных в той же таблице подвижностей, определявшихся экспериментально. Поскольку V_s содержит очень сильное притяжение, значение $Q_d(s)$ должно быть, вероятно, значительно больше $Q_d(a)$. В результате этого подвижность будет меньше ожидаемой и будет лучше согласовываться с данными измерений.

До сих пор при изложении теории подвижности процесс перезарядки никак не учитывался. Однако разность $V_a - V_s$ появляется исключительно благодаря возможности передачи электрона от одного ядра другому без изменения энергии системы в целом. Дифференциальное сечение столкновения $I(\vartheta)\,d\omega$ можно рассматривать как состоящее из двух слагаемых $(I_0 + I_1)\,d\omega$, причем первое из них соответствует прямому столкновению, а второе — столкновению с перезарядкой. Если η_l и δ_l — фазы рассеяния l-го порядка

---

[1] При этом предполагается, что внешняя электронная оболочка иона или атома заполнена (см. § 2).

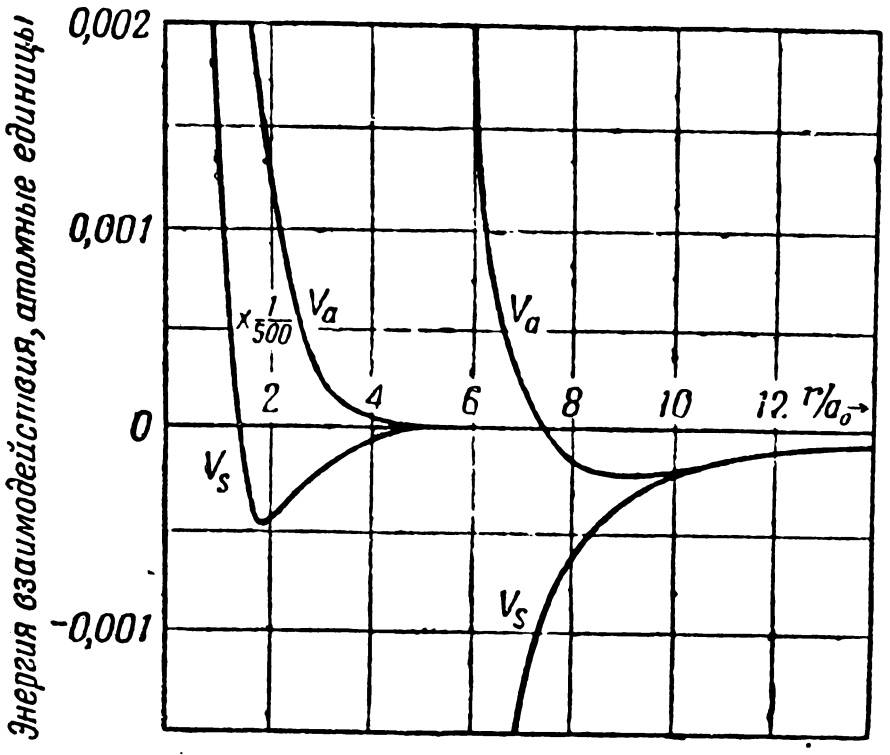
[2]) В статье Когана и Переля [189] приводится сравнение экспериментальных значений эффективных сечений резонансной перезарядки медленных ионов He^+, Ne^+, Ar^+, Kr^+, Xe^+ со значениями, вычисленными на основании модели чистой перезарядки по экспериментальным данным подвижности этих ионов в сильных и слабых электрических полях. Проведенное сравнение показывает, что модель чистой перезарядки с независимым от скорости ионов сечением достаточно хорошо описывает явления дрейфа в собственном газе. В статье приводится перечень работ, посвященных исследованиям этого вопроса.— *Прим. ред.*

(см. гл. 3, § 2, п. 2) полями V_a и V_s, то

$$I_0 = \frac{1}{16k^2}\left|\sum (2l+1)\left(e^{2i\eta_l} + e^{2i\delta_l} - 2\right) P_l(\cos\theta)\right|^2$$
$$I_1 = \frac{1}{16k^2}\left|\sum (2l+1)\left(e^{2i\eta_l} - e^{2i\delta_l}\right) P_l(\cos\theta)\right|^2. \qquad (7.62)$$

Поскольку I_1 определяется разностью соответствующих фаз η_s и δ_s, то оно появляется только в том случае, когда V_a отлично от V_s, что в свою очередь является следствием процесса перезарядки. В дальнейшем этот вопрос будет рассмотрен в гл. 8, § 6, п. 1.

В связи с только что изложенным, Месси и Мор [20] вычислили подвижность He^+ в Не. Непосредственно используя методы волновой механики, они прежде всего определили взаимодействия V_a и V_s. Полученные ими результаты приведены на фиг. 184. Сечения $Q_d(a)$ и $Q_d(s)$ были вычислены в соответствии с квантовой формулой (7.19) для $I(\theta)$, и, используя выражение (7.9), они получили значение подвижности, равное при нормальных условиях 12 *см/сек/в/см*. Это значительно меньше величины 21,4 *см/сек/в/см*, полученной Тиндаллом и Поуэллом для ионов гелия, образующихся в тлеющем разряде. Причина такого расхождения еще неясна. Поскольку небольшое значение вычисленной подвижности получается при больших V_s, Месси и Мор могли переоценить это взаимодействие. Они показали, однако, что ошибка при этом не может быть слишком большой. Мотт [1]) высказал предположение, что разделение двух взаимодействий при тех расстояниях между ядрами, с которыми в этом случае приходится иметь дело, может быть менее определенным, чем это предполагалось, так как частота передачи электрона при таких расстояниях совершенно ничтожна. Однако благодаря сильному притяжению частицы взаимодействуют на расстояниях меньших, чем можно было бы ожидать, исходя из кинетической энергии относительного движения. При таких расстояниях разделение на V_a и V_s должно быть совершенно определенным и вычисляется обычными методами. Мейеротт [70] обратил внимание на то, что ионы, с которыми имели дело Тиндалл и Поуэлл, в действительности являлись ионами He_2^+, так как известно, что в тлеющем разряде в гелии образуется заметное количество таких ионов. Их подвижность может быть намного больше подвижности He^+, потому что взаимодействие их с атомами Не определяется не V_s, а исключительно V_a. Некоторым доказательством в пользу такой точки зрения служат ранние измерения Тиндалла и Поуэлла, когда они, пользуясь радиоактивным источником ионов He^+, нашли меньшее значение подвижности (13 *см/сек/в/см*). Тот факт, что метод амбиполярной диффузии также дает меньшую подвижность, совпадающую с результатами этих ранних измерений и с данными теории, свидетельствует, несомненно, о возможности того, что ионы, подвижность которых измеряли Тиндалл и Поуэлл в своих последующих опытах, в действительности не были ионами He^+.



Фиг. 184. Вычисленные значения энергии взаимодействия V_s и V_a между нормальным атомом и нормальным ионом гелия.

[1]) См. [51], стр. 36.

Влияние перезарядки на среднюю скорость положительных ионов, движущихся в сильном электрическом поле через собственный газ. Измерение подвижности k положительных ионов в газе и значение, которое имеет в этом случае перезарядка, рассмотрены выше. Все, о чем говорилось ранее, применимо только в том случае, когда средняя энергия, приобретаемая положительным ионом в промежутке между столкновениями при движении его в направлении электрического поля, мала по сравнению со средней энергией неупорядоченного движения. Если это условие не удовлетворяется, скорость дрейфа не будет пропорциональна F/p. Зависимость k от F/p при больших значениях F/p наблюдалась в нескольких опытах [72, 73]. Например, Хершей [73] обнаружил, что подвижность k ионов K^+ в He и Ar остается постоянной вплоть до значения F/p примерно 5 *в/см/мм рт. ст.*, затем возрастает при увеличении F/p и при дальнейшем повышении F/p, проходя через максимум, монотонно уменьшается. Кингдон и Лоутон [74] нашли, что средняя скорость u ионов Hg^+ в Hg пропорциональна $(F/p)^{1/2}$ в области значений F/p от 20 до 6000 *в/см/мм рт. ст.*

Теорию этого явления, основанную на предположении о наличии перезарядки, предложил Сена [75]. Она относится к случаю движения ионов в собственном газе в таких условиях, когда преобладают столкновения, сопровождающиеся перезарядкой. Характерная особенность таких столкновений заключается в том, что образующийся новый ион обладает очень малой начальной энергией. Поэтому процесс можно рассматривать таким образом, как если бы двигался один ион, теряя при столкновениях всю свою кинетическую энергию. Если тепловыми скоростями нейтральных атомов можно пренебречь, то средняя скорость u, приобретаемая ионом с массой M и зарядом ε в поле F, между двумя столкновениями равна $(\varepsilon F x/2M)^{1/2}$, где x — длина свободного пробега между столкновениями.

Учитывая характер распределения длин свободных пробегов, средняя скорость движения ионов в направлении поля определится выражением

$$\bar{u} = \left(\frac{\varepsilon F}{2Ml_c}\right)^{1/2} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x/l_c}\, dx,$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\pi \varepsilon F l_c}{2M}\right)^{1/2},$$

где l_c — средняя длина свободного пробега по отношению к перезарядке. Или

$$\bar{u} = \left(\frac{95\pi\varepsilon}{MnQ_c}\right)^{1/2} \left(\frac{F}{p}\right)^{1/2}, \tag{7.63}$$

где Q_c — эффективное сечение перезарядки; n — число атомов газа в 1 $см^3$ при давлении 760 *мм рт. ст.* Поскольку при столкновении с перезарядкой между ионами и атомами одного и того же газа Q_c в интересующей нас области значений не должно сильно зависеть от энергии, этот результат находится в хорошем согласии с наблюдениями Кингдона и Лоутона.

Используя полученную ими среднюю скорость 10^5 *см/сек* при $F/p = 1000$ *в/см/мм рт. ст.*, Сена нашел, что для ионов Hg^+ с энергией 1,6 *эв* в парах ртути $Q_c = 5{,}3 \cdot 10^{-15}$ $см^2$. Это значение, по-видимому, является приемлемым (см. § 10, п. 2).

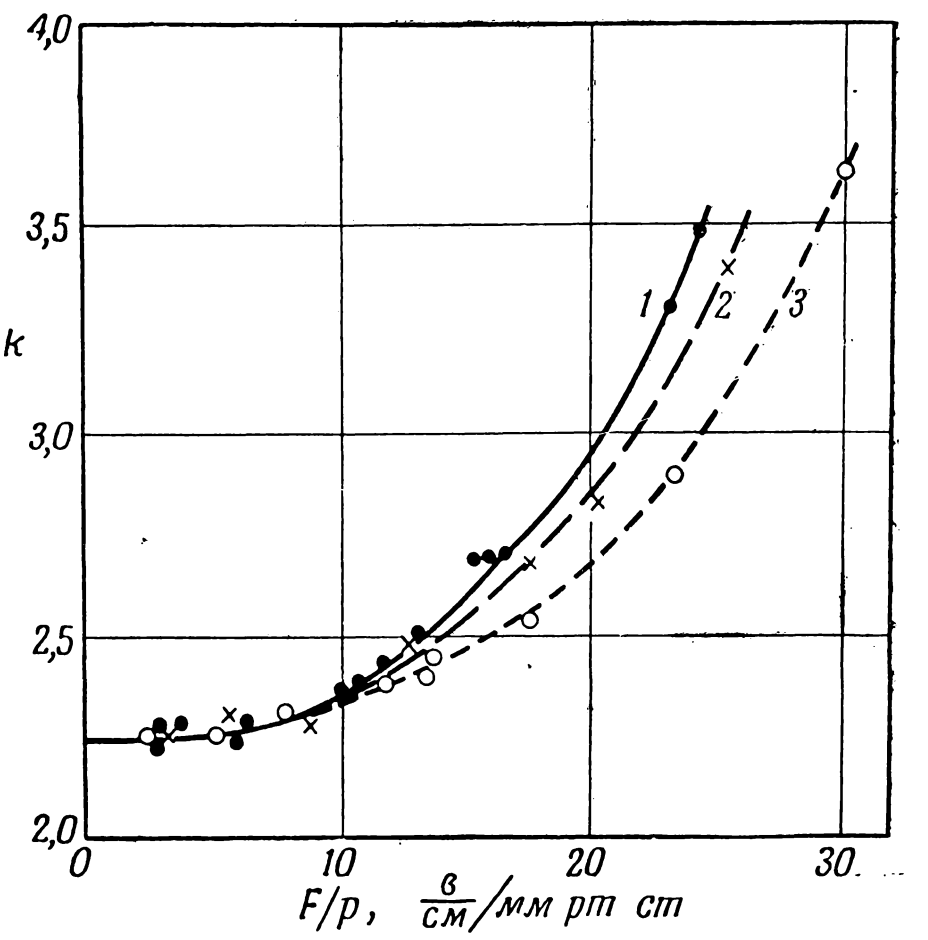
В плазме тлеющего разряда F/p обычно составляет величину порядка 100 *в/см/мм рт. ст.*, поэтому процесс, предложенный Сена, несомненно, определяет значение средней энергии положительных ионов. Кроме того, легко показать, что если такой механизм справедлив, то доля тех дрейфующих ионов, энергия движения которых лежит в интервале от E до $E + dE$, определяется выражением

$$\frac{1}{\varepsilon F l_c} e^{-E/\varepsilon F l_0}\, dE. \tag{7.64}$$

6. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Предложенный Тиндаллом и его сотрудниками усовершенствованный метод сделал возможным количественное изучение некоторых аспектов процесса образования комплексов. Им удалось наблюдать влияние на подвижность малых измерявшихся примесей полярных веществ, добавляемых к хорошо очищенным газам.

Комплексы молекул воды. Наиболее полные исследования такого рода выполнили Мунсон и Тиндалл [76], использовавшие в качестве полярного вещества воду. Применявшийся ими прибор был в основном похож на тот, при помощи которого измерялась обычная подвижность. Однако до того, как ионы попадали в пространство между затворами, расстояние между которыми было равно 1 *см*, их „возраст“ вследствие прохождения 3 *см* пути через „старящее“ поле увеличивался. В большинстве опытов, хотя „старящее“ поле F_1 и поле F_2 между затворами изменялись, отношение F_1/F_2 поддерживалось постоянным. При помощи этого прибора изучались подвижности ионов щелочных металлов в инертных газах, содержавших известное количество примеси водяного пара. Для измерения парциального давления примеси водяного пара применялся специальный метод с использованием оптического увеличения и манометра Релея [77]. В некоторых опытах парциальное давление составляло всего $4 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.*



Фиг. 185. Наблюдаемая зависимость подвижности ионов Li^+ в Ar от F/p при добавлении паров воды.

1—0,008—0,43% H_2O ● } экспериментальные точки.
2— 1,3% H_2O × }
3— 2,8% H_2O o }

Было обнаружено, что в каждом случае образуется только два вида ионов: некомплексные ионы, обладающие полной подвижностью, и комплексные ионы, подвижность которых значительно меньше. Было найдено, что при данном F/p (фиг. 185) подвижность ионов последнего вида тем меньше, чем больше содержание водяного пара. Однако этот эффект становится менее заметным при меньших F/p, и в пределе, при исчезающе малых F/p, подвижность комплексных ионов не зависит от содержания водяного пара. Это свидетельствует о том, что, если скорость ионов мала, размеры комплекса не зависят от концентрации водяного пара. При малых F/p по мере уменьшения концентрации примеси ток, обусловленный комплексными ионами, становится относительно меньше, но ни в одном случае не наблюдалось каких-либо ионов с промежуточным значением подвижности. Измеренные подвижности полностью комплексных ионов (в пределе при очень малых F/p) приведены в табл. 41.

Эти результаты указывают на то, что вероятность присоединения молекулы воды сначала совершенно ничтожна, но коль скоро такое объединение произошло, вероятность присоединения других молекул настолько сильно

возрастает, что конечный комплекс создается очень быстро. По-видимому, первое присоединение может произойти только при тройном столкновении. Структура такого столкновения получается настолько сложной, что избыток энергии, приобретаемый в процессе присоединения второй молекулы, перераспределяется среди большого числа внутренних степеней свободы и может постепенно растрачиваться в последующих столкновениях. Эти соображения подкрепляются тем обстоятельством, что наблюдаемая доля комплексных ионов при постоянном F/p возрастает, если увеличивать давление основного газа. С другой стороны, вероятность тройного столкновения в тех разнообразных условиях, когда образование комплексов становится заметным, была очень мала. Так, заметное количество комплексов наблюдается в ксеноне с примесью $0{,}005\%$ воды. При этом вероятность тройного столкновения между ионом, молекулой воды и молекулой газа за все время жизни иона составляет только 10^{-4}.

При помощи теории Ланжевена, в предположении, что эффективный радиус r_0 не увеличивается, было найдено, что верхний предел числа молекул, объединенных в комплекс в условиях насыщения, примерно равен 6. Более тщательная оценка для Li^+ свидетельствует о том, что в действительности это число равно приблизительно 4, что находится в согласии с предсказаниями Бернала и Фаулера [78], относящимися к гидрации ионов в электролитах. С другой стороны, эти авторы отрицают возможность образования комплексов с ионами Cs^+, тогда как, несомненно, и в этом случае в действительности это имеет место.

Причина наблюдаемого возрастания подвижности комплексных ионов с ростом F/p неясна, но до некоторой степени оно может быть обусловлено увеличением средней энергии ионов, которое соответствует повышению температуры.

Образование комплексов ионов щелочных металлов в чистых инертных газах. В процессе исследования подвижности Li^+ в Xe Хозелиц [69] обнаружил существование ионов, подвижность которых меньше подвижности основной массы ионов, причем эти ионы остаются даже после самой тщательной очистки газа. Возникло подозрение, что эти ионы образуются путем присоединения одного или более атомов ксенона к иону лития. Подтверждение этой возможности было получено тогда, когда подобные же ионы наблюдались при изучении подвижности Li^+ в He при температуре жидкого водорода, хотя при этом полярные примеси, казалось бы, должны были вымораживаться. Поэтому подробное исследование этого явления [79] было выполнено способом, аналогичным тому, который был описан выше.

Доля c комплексных ионов определялась в зависимости от F/p и экстраполировалась до нулевого значения F/p. Зная подвижность, можно при помощи метода Ланжевена оценить число комплексных атомов. Используя обычные формулы статистической механики, можно оценить величину $\sum D_r/r$, где D_r — энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить атом из комплекса, состоящего из r атомов. Результаты такого анализа для ионов лития в различных инертных газах приведены в табл. 44. Соответствующие величины образуют последовательный ряд, в котором энергия диссоциации возрастает с увеличением массы атома инертного газа. Величины, относящиеся к гелию, значительно меньше, чем следовало бы ожидать из взаимодействия Li^+—He, рассчитанного Мейероттом (см. п. 4).

Комплексы отрицательных ионов. Отрицательные ионы образуют комплексы примерно таким же способом, как и положительные. Исследование комплексов отрицательных ионов, создающихся благодаря присоединению электрона к O_2, воздуху, N_2O и NH_3 в тех же газах, выполнили Нилсен и Бредбери [80].

Таблица 44

Влияние комплексов на подвижность ионов Li^+ в инертных газах

Газ	Температура, °К	k/k_0	$c/(1-c)$	n	D, эв
He	20	1,10	> 3	1,8	$> 0{,}016$
	77	—	≈ 1	—	$\approx 0{,}07$
	90	—	< 1	—	$< 0{,}08$
Ne	90	1,98	> 10	—	$> 0{,}13$
	195	—	$< 0{,}1$	—	$< 0{,}16$
Ar	195	2,38	> 10	2,7	$> 0{,}25$
	290	—	$< 0{,}33$	—	$< 0{,}29$
Kr	290	3,09	> 10	2,6	$> 0{,}31$
	360	—	< 2	—	$< 0{,}35$
Xe	290	3,84	> 20	2,6	$> 0{,}42$

k, k_c — соответственно подвижности некомплексных и комплексных ионов; c — доля комплексных ионов; n — верхний предел усредненного числа атомов газа, присоединенных к каждому иону; D — средняя энергия, которую необходимо затратить на удаление из комплекса одного атома.

7. УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ С АТОМАМИ ГАЗА, НАХОДЯЩИМИСЯ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

Эффективное сечение столкновения между метастабильным атомом и атомом собственного газа можно определить почти таким же способом, как и в случае столкновения между атомом и ионом собственного газа. В зависимости от того, передается или не передается при столкновении возбуждение, может иметь место один из двух видов взаимодействия между метастабильным атомом гелия (He^1) и атомом гелия в основном состоянии. Полное эффективное сечение является средним из двух сечений, каждое из которых соответствует особому виду взаимодействия. Иначе говоря, эффективное сечение может рассматриваться как сумма сечения, соответствующего непосредственно рассеянию, и сечения процесса передачи возбуждения. Прямое измерение полного эффективного сечения при газокинетических условиях сильно осложняется необходимостью применения очень высокого углового разрешения [1]). Более надежным является измерение коэффициента диффузии и, следовательно, эффективного сечения диффузии. Так же, как и сечение столкновения между ионом и атомом собственного газа (см. п. 5), сечение

[1]) В опытах Доррештейна и Смита [81] использовалась аппаратура, описанная в гл. 2 § 5, п. 4. Широкий пучок метастабильных атомов гелия выпускался из камеры, в которой невозбужденные атомы подвергались действию электронных ударов. Из камеры пучок попадал в боковую трубку, где он проходил через гелий. После этого интенсивность пучка измерялась при помощи платинового коллектора по величине электронной эмиссии, создаваемой пучком (см. гл. 9, § 6, п. 1). Определяя зависимость тока эмиссии с коллектора от давления газа и от длины пробега в коллекторе, можно найти эффективное сечение поглощения. Возможно, что это сечение действительно является сечением передачи возбуждения от падающего метастабильного атома к атому газа. При том малом разрешении, которое позволяет получить коллектор, регистрируются также те метастабильные атомы, которые испытали небольшие отклонения. Большинство прямых столкновений из наблюдения исключается. Поскольку атомы, испытавшие столкновение с метастабильными частицами, уносят возбуждение в направлении, составляющем большой угол с направлением первоначального движения, то передачей возбуждения сопровождаются только такие столкновения, в результате которых атомы испытывают значительные отклонения. Полученное эффективное сечение составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-15}$ *см*^{2}.

столкновения метастабильного атома с атомом в основном состоянии должно существенно превышать сечение столкновения двух атомов, находящихся в основном состоянии.

§ 7. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ. ТУШЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрим теперь неупругие столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Поскольку мы ограничиваемся газокинетическими условиями, то энергия относительного движения не превышает долей *эв*. Если разность энергии между уровнями не составляет величины также порядка долей *эв*, то единственно возможным видом столкновения между атомами, при котором может произойти электронный переход, является столкновение 2-го рода, при котором энергия электронного возбуждения переходит в энергию относительного движения. Нарушение метастабильного состояния атома при столкновении его с другим атомом может происходить либо путем дезактивации, либо путем дальнейшего возбуждения. Например,

$$\mathrm{Hg}\,(6^3P_0)+X\rightarrow \mathrm{Hg}\,(6^3P_1)+X-0{,}22\ эв \text{ кинетической энергии,}$$
$$\mathrm{Hg}\,(6^3P_0)+X\rightarrow \mathrm{Hg}\,(6^1S)+X-4{,}9\ эв \text{ кинетической энергии.}$$

Другие многочисленные примеры, включая примеры таких столкновений, при которых изменяются электронные состояния обоих атомов, будут рассмотрены ниже.

Если одна или обе сталкивающиеся частицы являются молекулами, то столкновение может сопровождаться изменением колебательного и вращательного уровней. Это может быть связано или не связано с электронными переходами. Сначала мы ограничимся такими случаями, когда электронные переходы имеют место. Столкновения, которые не сопровождаются электронными переходами, рассмотрены в последующих параграфах.

Основываясь на принципе статистического равновесия, легко показать, что эффективное сечение данного процесса столкновения 2-го рода связано с сечением обратного процесса (см. также гл. 2, § 5, п. 3 и гл. 3, § 3, п. 7). Рассмотрим реакцию

$$A+B\rightleftarrows C+D.$$

Пусть p_{AB} — импульс относительного движения систем A и B, а p_{CD} — то же систем C и D. Тогда, если Q_{AB} — эффективное сечение прямого процесса, а Q_{CD} — обратного, имеем

$$g_A g_B p_{AB}^2 Q_{AB} = g_C g_D p_{CD}^2 Q_{CD}, \tag{7.65}$$

где g_A, g_B, g_C и g_D — статистические веса внутренних состояний систем A, B, C и D соответственно. Если прямой процесс является столкновением 2-го рода и $p_{CD}^2 > p_{AB}^2$, то в общем случае эффективное сечение столкновения 2-го рода превышает сечение соответствующего обратного процесса.

Теперь мы перейдем к обсуждению экспериментов, которые дают возможность получить данные об этих эффективных сечениях.

2. ТУШЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Предположим, что некий возбуждающий агент постоянной интенсивности приводит в возбужденное состояние число R атомов A в 1 *сек*, так что к некоторому моменту времени создается n'_A возбужденных атомов.

Если τ — время жизни этих атомов по отношению к испусканию излучения, то интенсивность излучения за 1 *сек* будет пропорциональна n'_A/τ.

Предположим теперь, что условия таковы, что излучение не поглощается в газе и достигает регистрационной камеры. Для этого необходимо, чтобы давление газа атомов A было достаточно малым. В противном случае будет происходить резонансное поглощение, что вызовет повторное однократное или многократное испускание излучения. Таким образом, излучение будет запираться и его регистрируемая интенсивность не будет пропорциональна n'_A/τ.

Если переход атомов в основное состояние сопровождается только излучением, то в равновесии

$$\frac{n'_A}{\tau} = R. \tag{7.66}$$

С другой стороны, если в газе присутствуют чужеродные молекулы B, которые, сталкиваясь при газокинетических скоростях с атомами A, могут уносить электронное возбуждение, то в процессе таких столкновений в 1 *сек* будет дезактивироваться $n''_A Z$ возбужденных атомов. Число Z дезактивирующих столкновений атома A в 1 *сек* связано с эффективным сечением дезактивации обычной газокинетической формулой

$$Z = 2n_B Q \left[\frac{2\varkappa T (M_A + M_B)}{\pi M_A M_B}\right]^{1/2}, \tag{7.67}$$

где n_B — число молекул B в 1 $см^3$; T — абсолютная температура; M_A и M_B — соответственно массы атомов A и молекул B.

В равновесии имеем

$$R = n''_A \left(\frac{Z+1}{\tau}\right), \tag{7.68}$$

при условии, что интенсивность возбуждающего агента неизменна и что добавление чужеродного газа не изменяет эффективности возбуждения атомов, т. е. не приводит к расширению спектральных линий [1]). Сравнивая (7.68) и (7.66), легко видеть, что при добавлении чужеродного газа интенсивность испускаемого излучения уменьшается в $n''_A/n'_A = 1/(1+\tau Z)$ раз. Измерение этой величины позволяет, таким образом, определить $Z\tau$. Время жизни τ по отношению к излучению можно определить экспериментально [2]), а, следовательно, отсюда могут быть вычислены Z и Q.

Этот метод может ограничиваться тем, что эффективное сечение Q дезактивации возбужденных атомов A молекулами B невелико, так как возможно, что для того, чтобы избежать уширения линии, давление чужеродного газа должно быть выбрано настолько низким, что тушение излучения становится пренебрежимо малым. К счастью, в большинстве случаев это не так.

Для количественного изучения тушения излучения используются источники возбужденных атомов двух типов. Один из них основан на явлении поглощения резонансного излучения, другой — на явлении оптической диссоциации молекул.

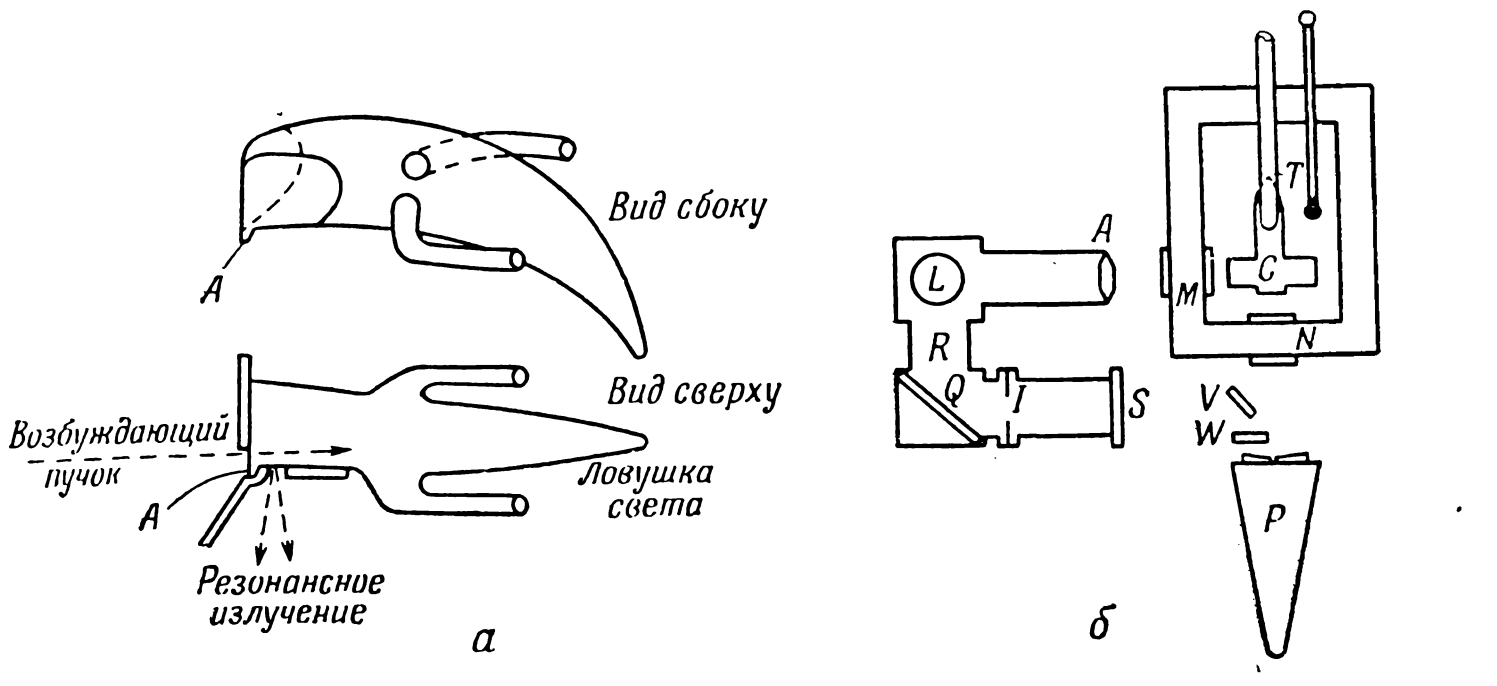
Экспериментальное исследование тушения при помощи резонансного излучения. В принципе такие опыты сводятся к возбуждению паров, например, ртути потоком излучения от постороннего источника, в котором возбуждаются те же пары. Эмиссия из этого источника будет содержать излучение,

---

[1]) См., например, [82], гл. IV.
[2]) См. [82], гл. III.

возникающее в результате переходов из первого возбужденного состояния (которое оптически связано с основным состоянием) в основное состояние атомов. Если излучение этой длины волны отбирается и направляется на пар, атомы в результате резонансного поглощения будут переходить в первое возбужденное состояние.

Схема типичной резонансной лампы, предназначенной для изучения тушения, приведена на фиг. 186, *а*. Для предохранения от внутренних отражений, т. е. для уменьшения количества рассеянного света, применяется специальная световая ловушка. Чтобы поток излучения, который наблюдается под углом 90° к направлению возбуждающего пучка, не проходил в газе излишне большого расстояния, входное окно имеет небольшой выступ *A*, и поэтому



Фиг. 186. *а* — схема, иллюстрирующая устройство резонансной лампы; *б* — схема прибора Норриша и Смита для изучения тушения резонансного излучения натрия.

толщина слоя невозбужденного газа между возбуждающим пучком и окном, через которое выходит резонансное излучение, невелика. Таким способом устраняется запирание резонансного излучения. Хотя запирание можно учесть, используя, например, теорию Милна [83][1]), интерпретация опытов, в которых оно имеет место, представляется значительно более сложной и неопределенной.

Чтобы удовлетворить условию, заключающемуся в том, что добавление чужеродного газа не должно изменять эффективности агента, возбуждающего атомы, необходимо, чтобы чужеродный газ не мог создавать заметного лоренцова уширения линий поглощения в спектре основных атомов газа. Это ограничивает область давлений используемого чужеродного газа и, когда эффективные сечения тушения излучения малы, затрудняет получение каких-либо иных, кроме качественных, сведений об этих сечениях. Если же эффективные сечения тушения сравнимы с газокинетическими сечениями, тушение может наблюдаться и при таких давлениях чужеродных газов, для которых имеется незначительное лоренцово уширение.

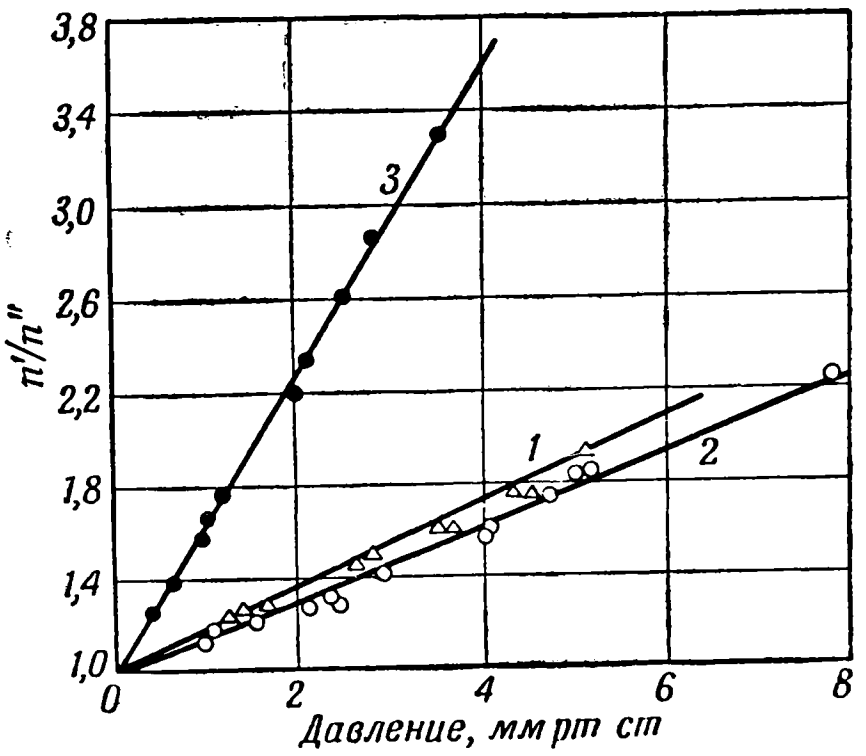
Количественно исследовалось тушение резонансной флюоресценции ртути [85—91], кадмия [92] и натрия [93]. На фиг. 186, *б* приведена схема прибора, использовавшегося в большинстве последних опытов, например в опытах с натрием Норриша и Смита. Здесь *C* — камера, в которой происходит тушение, со световой ловушкой *T*. Возбуждающее излучение, испускаемое натриевой лампой *L*, проходит в камеру *C* через линзу *A* и два стеклянных окна *M*. Резонансное излучение, выпускаемое из камеры через стеклянные окна *N*, регистрировалось при помощи фотометра *P*. Во избежание ошибок, обусловленных изменением интенсивности источника *L*, интенсивность резонансного

[1]) В дальнейшем этот вопрос был рассмотрен Гольштейном [84].

излучения, попадающего в фотометр, непрерывно сравнивалась с интенсивностью света, падавшего непосредственно от источника L, через трубку R, зеркало Q, ирисную диафрагму I, матовый экран S, зеркало V и регулируемый клин W.

Резонансная камера заполнялась специально очищенным натрием и помещалась в горячий воздух, температура которого контролировалась при помощи термостата. Принимались специальные меры, чтобы вводимый чужеродный газ был совершенно чистым.

Чтобы проверить, что запирание резонансного излучения действительно не имеет большого значения, было установлено, что при температуре на 20° выше той, при которой проводились измерения (130° С), резонансное излучение испускается только в месте прохождения возбуждающего пучка.



Фиг. 187. Наблюдаемая зависимость величины, обратной коэффициенту тушения n'/n'', от давления для случая тушения резонансного излучения Na газами: *1* — H_2; *2* — N_2; *3* — C_6H_6.

Было найдено, что в зависимости от того, насколько эффективно чужеродные газы тушат излучение, их можно разделить на две категории. К первой категории относятся газы, которые резко гасят излучение и эффективное сечение тушения для которых больше 10^{-15} *см*^{2}. Чтобы измерения были достаточно надежными, давления этих газов должны составлять несколько *мм рт. ст.* На фиг. 187 приведена наблюдаемая зависимость отношения $n'/n'' = 1 + \tau Z$ от давления чужеродных газов — водорода, азота и бензола. Найденная зависимость, как и следовало ожидать, является линейной, и влияние лоренцова уширения, по-видимому, незначительно. Кроме того, это подтверждается измерениями Шутца [94, 95], который определял лоренцово уширение линии поглощения натрия в гелии. Было обнаружено, что при той температуре, при которой экспериментально исследовалось тушение излучения и при давлении 5 *мм рт. ст.* лоренцова ширина независимо от природы чужеродного газа составляет менее 3% допплеровой ширины.

Следовательно, без риска осложнить измерения наличием лоренцова уширения, опыты с сильно гасящими газами могут проводиться при коэффициенте тушения, лежащем в диапазоне 0,50—0,67. С другой стороны, для слабо гасящих газов при давлении 5 *мм рт. ст.* измерение эффекта тушения сопровождается значительными трудностями и эффективные сечения должны оцениваться из величины коэффициента тушения, равного 0,97. Для получения более резкого эффекта давление чужеродного газа необходимо увеличить настолько, что при этом лоренцово уширение становится довольно значительным. Так, для гелия было обнаружено, что интенсивность резонансного излучения заметно возрастает только тогда, когда давление газа достигает 30—50 *мм рт. ст.* Поэтому полученные значения эффективных сечений для таких слабо гасящих газов могут рассматриваться только как грубая оценка.

Результаты, полученные в этих, а также в других экспериментах, приведены в табл. 45 [1]).

[1]) Обычно эффективное сечение тушения выражается через квадрат эффективного радиуса тушения R^2, а не через πR^2. В табл. 45 приводится последнее, более привычное, эффективное сечение.

Таблица 45

Наблюдаемые эффективные сечения (в 10^{-16} $см^2$) тушения резонансного излучения чужеродными газами

Возбужденный атом	Na	Hg	Cd	Tl $^2S_{1/2}$)
Чужеродный газ				
He	~ 0 [93]	~ 0 [87,90]	—	—
Ne	—	~ 0 [87], 1,0 [90]	—	—
Ar	—	~ 0 [87], 0,7 [90]	—	(2,6 [100])
Kr	—	~ 0 [87], ~ 0 [90]	—	—
H_2	23,2 [93] (19 [96])	18,8 [89]	2,10 [92]	(~ 0 [100])
D_2	—	26,6 [89]	0,60 [92]	—
N_2	45,5 [93] (91 [97]; 28 [96, 98])	6,0 [91]	0,066 [92]	(11,0 [100])
O_2	—	62 [99], 70 [91]	—	(23—86 [100])
NO	—	105 [99]	—	—
CO	87,9 [93] (12 [98])	183 [99]	0,44 [92]	(10,8 [100])
H_2O	—	3,1 [89]	—	(10 [100])
CO_2	(53 [98])	11,1 [99]	—	(30 [100])
NH_3	—	10,4 [89]	0,13 [92]	—
CH_4	0,3 [93]	0,18 [87], 0,26 [99]	0,038 [92]	—
C_2H_6	0,5 [93]	1,32 [87], 18,6 [99]	—	—
C_2H_4	138 [93]	—	—	—
C_3H_8	0,6 [93]	5,0 [87], 7,2 [99]	—	—
C_3H_6	163 [93]	—	—	—
C_6H_6	235 [93]	132 [87], 188 [99]	—	—
C_6H_{12}	1,25 [93]	—	—	—

Величины, заключенные в скобки, относятся к случаю возбуждения атомов при оптической диссоциации; остальные величины — к случаю возбуждения атомов резонансным излучением.

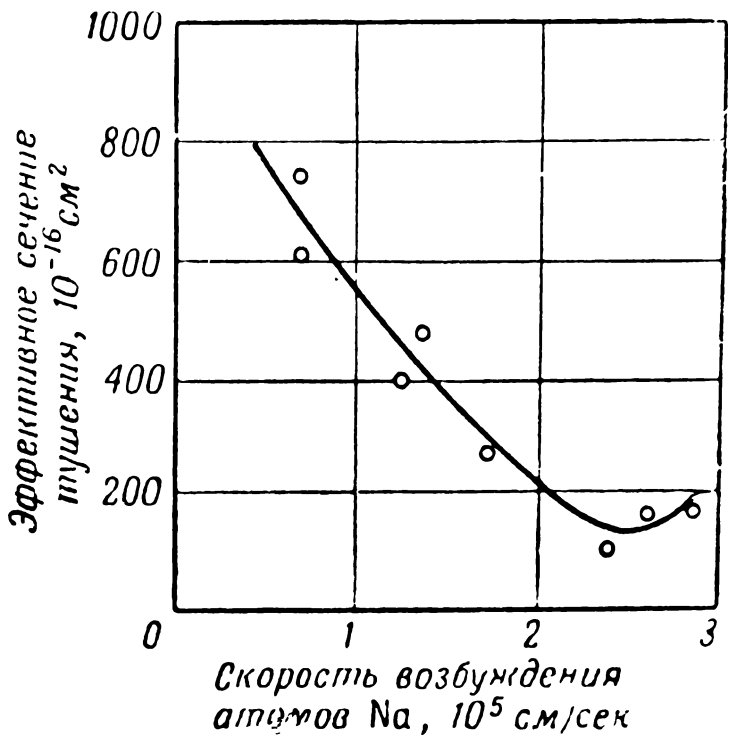
Возбуждение атомов в процессе оптической диссоциации. Некоторые молекулы, например NaJ, поглощая квант определенной частоты, диссоциируют таким образом, что в результате создаются возбужденный атом и атом в нормальном состоянии:

$$NaJ + h\nu \longrightarrow Na\,(3^2P) + J, \qquad \lambda < 2430\ Å. \tag{7.69}$$

Этот процесс может быть использован в качестве источника возбужденных атомов при изучении явления тушения. Он имеет то преимущество, что концентрация атомов натрия всегда очень невелика. Поэтому поглощение парами испускаемого излучения, т. е. D линии натрия, будет ничтожно и нет риска, что излучение будет запертым. При этом могут использоваться даже такие чужеродные газы, которые вступают в химические реакции с натрием. Благодаря тому, что, изменяя частоту излучения, сопровождающего диссоциацию, можно изменять скорость возбужденных атомов, из такого рода экспериментов можно также получить некоторые сведения о зависимости эффективного сечения тушения от относительной скорости.

Этот метод применялся при изучении тушения излучения натрия, получавшегося из NaJ [101] и из NaBr [96], и талия, получавшегося из TlJ [100]. Часть этих результатов приведена в табл. 45. Наиболее полное исследование зависимости эффективного сечения тушения от относительной скорости сталкивающихся систем было выполнено Терениным и Прилежаевой [101] для

случая тушения излучения натрия парами J_2. Успешно используя в качестве источников возбуждения резонансное излучение паров Fe, Tl, Sb, Ni, Cd, Zn, Mg и Al, они могли измерять эффективные сечения тушения при изменении скорости атомов натрия от 0,7 до $2{,}8 \cdot 10^5$ *см/сек*. Полученные ими результаты представлены на фиг. 188.



Фиг. 188. Наблюдаемая зависимость эффективного сечения тушения возбужденных атомов Na молекулами J_2 от скорости атомов натрия.

По оси ординат здесь отложены значения истинного эффективного сечения, а не квадраты радиусов тушения, которые иногда приводятся в литературе.

Наблюдаемые эффективные сечения дезактивации. Наблюденные эффективные сечения дезактивации Hg, Cd, Na, Tl различными чужеродными газами приведены в табл. 45. Методы, использовавшиеся в каждом отдельном случае, уже описаны ранее. Результаты рассматриваются в § 11.

§ 8. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ

Влияние примеси чужеродного газа на тушение резонансной флюоресценции уже рассматривалось в § 7, п. 2. При определенных обстоятельствах, однако, возбуждение может при столкновениях передаваться молекулам чужеродного газа. Возбужденные молекулы затем излучают, что приводит к появлению сенсибилизированной флюоресценции. В большинстве случаев процесс передачи возбуждения сопровождается увеличением кинетической энергии, и поэтому возбужденные молекулы будут обладать кинетической энергией, значительно большей, чем газокинетическая. Это приводит к допплеровскому уширению испускаемых спектральных линий. Ценные сведения об относительных значениях эффективных сечений передачи возбуждения дает изучение распределения интенсивности в спектре сенсибилизированной флюоресценции. Однако получить абсолютные значения таким путем очень трудно.

Первые опыты, в которых было установлено существование этого эффекта, выполнили Карио и Франк [102]. Наблюдая резонансное поглощение линии ртути 2537 Å, они изучали сенсибилизированную флюоресценцию таллия под действием атомов ртути, возбужденных до уровня 6^3P_1. Этот уровень на 4,9 *эв* выше основного состояния, но Карио и Франк обнаружили, что возбуждаются такие линии таллия, для возбуждения которых должно быть затрачено до 5,6 *эв*. Дополнительная энергия, по-видимому, поступает за счет кинетической энергии относительного движения. Подобные же эффекты наблюдались и в том случае, когда таллий заменялся кадмием.

Сенсибилизированная флюоресценция может быть обусловлена передачей возбуждения от метастабильного атома (см. также § 9). Это обстоятельство может быть использовано для определения перехода, вызывающего тушение резонансного излучения ртути каким-либо чужеродным газом. Донат [103] и Лория [104] изучали влияние аргона, азота и водорода на ртутно-сенсибилизированную флюоресценцию таллия. Если водород обусловливает тушение излучения ртути и таллия, то аргон и азот увеличивают излучение таллия и способствуют уменьшению излучения ртути. Это можно объяснить, если считать, что аргон и азот „тушат“ атомы ртути, вызывая переходы на метастабильный уровень 6^3P_0, а не в основное состояние. Время жизни

такого состояния по отношению к излучению значительно больше, чем состояния 6^3P_1, и атомы, находящиеся в этом состоянии, вероятно, более эффективны в смысле передачи возбуждения атомам таллия. Вследствие большего времени нахождения в возбужденном состоянии вероятность передачи возбуждения до перехода в основное состояние будет также намного больше, и поэтому флюоресценция таллия увеличивается. С другой стороны, водород, по-видимому, тушит излучение и в таких процессах, которые не приводят к созданию метастабильных атомов. Такие процессы рассматриваются в § 11. Можно полагать, что они протекают следующим образом:

$$\mathrm{Hg}\,(^3P_1) + \mathrm{H_2}\,(^1\Sigma_g^+) \longrightarrow \mathrm{Hg}\,(^1S_0) + 2\mathrm{H}. \qquad (7.70)$$

1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС

Одним из наиболее подробных исследований относительной эффективности передачи энергии от данного возбужденного атома различным состояниям другого атома является исследование Бейтлера и Джозефи [105]. Они изучали ртутно-сенсибилизированную флюоресценцию диффузной серии натрия ($3^2P - n^2S$). Смесь паров ртути и натрия при парциальных давлениях $8\cdot10^{-3}$ и $15\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.* облучалась резонансным излучением ртути ($\lambda = 2537$ Å). При помощи микрофотометра Цейсса измерялась относительная интенсивность I линий диффузной серии натрия, которые возбуждались в процессе таких столкновений, как например

$$\mathrm{Hg}\,(6^3P_1) + \mathrm{Na}\,(3^2S) \longrightarrow \mathrm{Hg}\,(6^1S) + \mathrm{Na}\,(9^2S). \qquad (7.71)$$

Доля атомов натрия, находящихся в данном возбужденном состоянии, пропорциональна $If/\nu f_1$, где ν — частота линии; f_1 — вероятность перехода из возбужденного в данное конечное состояние; f — вероятность перехода в любое возможное конечное состояние. В опытах Бейтлера и Джозефи отношение f/f_1 не определялось, но зависимость I/ν от начального состояния, как это можно видеть из фиг. 189, дает совершенно убедительные результаты. Кривая на этом графике содержит линии, отвечающие переходам из состояний D и S. Для удобства сравнения необходимо разделить I/ν на статистический вес g начального состояния. На фиг. 189 приведено именно это значение.

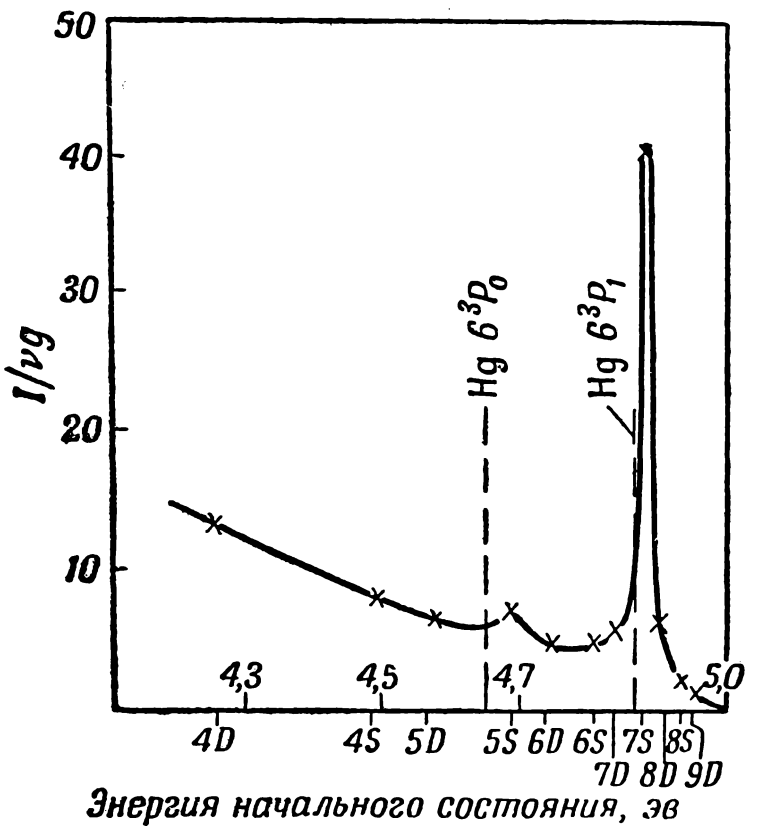
Можно видеть, что $I/\nu g$ имеет резкий максимум для уровня $7S$, энергия возбуждения которого только на 0,020 *эв* выше энергии возбуждения состояния ртути 6^3P_1. Менее резко выраженный максимум, по-видимому, относится к уровню $5S$, который близок к энергетическому резонансу с метастабильным состоянием ртути 6^3P_0. В этом состоянии находится заметная часть атомов ртути.

Таким образом, эксперименты указывают на то, что вероятность передачи возбуждения является наибольшей при наименьшем изменении кинетической энергии относительного движения, т. е. при наименьшем различии между энергиями возбуждения начального и конечного состояний.

Резонансные эффекты такого рода проявляются также в увеличении интенсивности искровых линий, возбуждаемых в разряде примесью соответствующего чужеродного газа. Так, разряд через неон в присутствии паров таких металлов, как серебро, золото, медь или свинец, является сильным источником искровых линий атомов этих металлов. Это явление связано с процессом передачи как заряда, так и возбуждения:

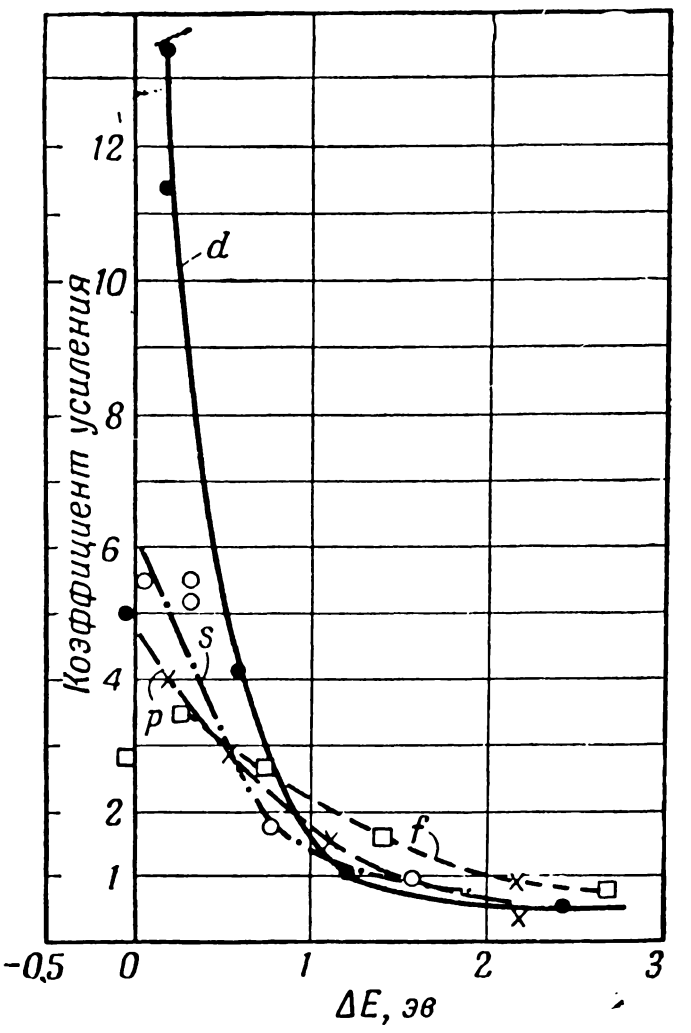
$$\mathrm{Ne}^+ + \mathrm{Pb} \longrightarrow \mathrm{Ne} + \mathrm{Pb}^{++}. \qquad (7.72)$$

Наиболее детальное изучение этого процесса выполнили Дюффендек и Грэн [106]. Они изучали усиление искровых линий свинца неоном, определяя усиление каждого уровня Pb^+ в виде отношения интенсивности линии, возникающей при переходе с этого уровня в том случае, когда возбуждающими агентами являются главным образом ионы неона, к интенсивности линии при возбуждении преимущественно электронным ударом. В разрядной трубке создавался низковольтный дуговой разряд в неоне при наличии паров свинца. Свинец испарялся в кварцевом тигле, заключенном в никелевый цилиндр. Специальная нить, помещенная вблизи открытой стороны тигля, играла роль накаливаемого катода, а никелевый колпачок, полностью закрывавший и нить и тигль,— анода. Разряд наблюдался через боковую трубку в аноде.



Фиг. 189. Вероятность возбуждения различных линий Na в процессе столкновений 2-го рода с возбужденными атомами Hg.

На оси абсцисс отложены значения энергии начальных состояний линий Na. *Пунктирные* линии указывают энергии возбужденных состояний ртути 6^3P_0 и 6^3P_1.



Фиг. 190. Усиление искровых линий Pb при добавке Ne.

Приведена зависимость наблюдаемого коэффициента усиления от ΔE — разности энергии между потенциалом возбуждения соответствующей линии PbJ и потенциалом ионизации Ne. Кривые относятся к сериям линий *s* (*кружки*), *p* (*крестики*), *d* (*штрих-пунктир*), *f* (*квадратики*).

Измерения интенсивностей различных искровых линий свинца при давлении неона от 5,5 до 1,6 *мм рт. ст.* показали, что при постоянном токе дуги интенсивность, как это и следовало ожидать, от давления не зависит. Полученные данные сравнивались с интенсивностями соответствующих линий, возбуждавшихся только электронным ударом. Для этого требовалось поднять напряжение разряда до 450 *в*. Оставались некоторые сомнения в том, что в исследуемой области давлений возбуждение искровых линий действительно обусловливается процессом (7.72). В присутствии неона рельефные линии наблюдались даже в том случае, когда напряжение разряда составляло всего 24 *в*, но при уменьшении давления до 0,5 *мм рт. ст.* линии не появлялись даже при 150 *в*. Интенсивности всех этих линий сравнивались с интенсивностями некоторых стандартных линий, на которые, как предполагалось, наличие неона не сказывалось. Они были выбраны из числа линий, начальные уровни которых на 1,6 *эв* ниже основного уровня Ne^+.

На фиг. 190 приведена зависимость усиления интенсивности линий серий *s*, *p*, *d* и *f* для Pb^+ от величины ΔE, т. е. от разности энергии между

уровнем Pb^+ и основным уровнем Ne^+. Полученные для каждой серии результаты свидетельствуют о резонансном характере явления, хотя для серий s и f максимальное усиление достигается, по-видимому, при малом положительном значении ΔE. Очевидно также, что усиление определяется не только величиной ΔE, поскольку для различных серий при одном и том же значении ΔE усиления заметно отличаются.

Подобные же результаты были получены в менее обширных исследованиях Дюффендека и Томсона [107], посвященных определению усиления искровых линий меди и алюминия при наличии неона.

Грэн и Дюффендек [106] сделали попытку оценить абсолютную величину эффективного сечения передачи, но, поскольку это сечение зависит от многочисленных неопределенных предположений, относящихся к условиям разряда, имеются основания сомневаться в правильности полученного ими очень высокого значения этой величины.

2. ПРАВИЛО СОХРАНЕНИЯ СПИНА — ПРАВИЛО ВИГНЕРА

Значительное внимание уделялось изучению влияния на вероятность передачи возбуждения при столкновении изменения спина электрона. Благодаря тому, что связь между спином и орбитальным движением электрона очень мала, следует ожидать, что при столкновении полный спин будет сохраняться. Если s_1 и s_2 — начальные спиновые квантовые числа электронных состояний сталкивающихся систем, то результирующее спиновое квантовое число S двух систем, взятых вместе, будет принимать одно из значений

$$s_1 + s_2, \ldots, |s_1 - s_2|.$$

Затем следует ожидать, что единственно существенной реакцией будет такая обменная реакция, при которой одно из значений ряда $s_3 + s_4, \ldots, |s_3 - s_4|$, где s_3 и s_4 — спиновые квантовые числа конечных состояний, должно содержаться в ряде значений $s_1 + s_2, \ldots, |s_1 - s_2|$. Это правило было впервые сформулировано Вигнером [108] и известно как правило сохранения полного спина.

В качестве примера предположим, что $s_1 = 1$, $s_2 = 0$, т. е. что один атом находится в триплетном, а другой — в синглетном состоянии. Полное спиновое квантовое число должно быть равно единице, поэтому, согласно правилу Вигнера, либо $s_3 = 1$ и $s_4 = 0$, либо $s_3 = 0$ и $s_4 = 1$. Вероятность такого обмена, когда оба конечных состояния являются синглетными, т. е. когда $S = 0$, должна быть значительно меньшей.

Бейтлер и Эйзеншиммель [109] проверили это правило для реакций

$$\begin{aligned} \mathrm{Kr}\,(^3P_0) + \mathrm{Hg}\,(6^1S_0) &\longrightarrow \mathrm{Kr}\,(^1S_0) + \mathrm{Hg}\,(8^1D_2), \\ \mathrm{Kr}\,(^3P_0) + \mathrm{Hg}\,(6^1S_0) &\longrightarrow \mathrm{Kr}\,(^1S_0) + \mathrm{Hg}\,(8^3D_2). \end{aligned} \qquad (7.73)$$

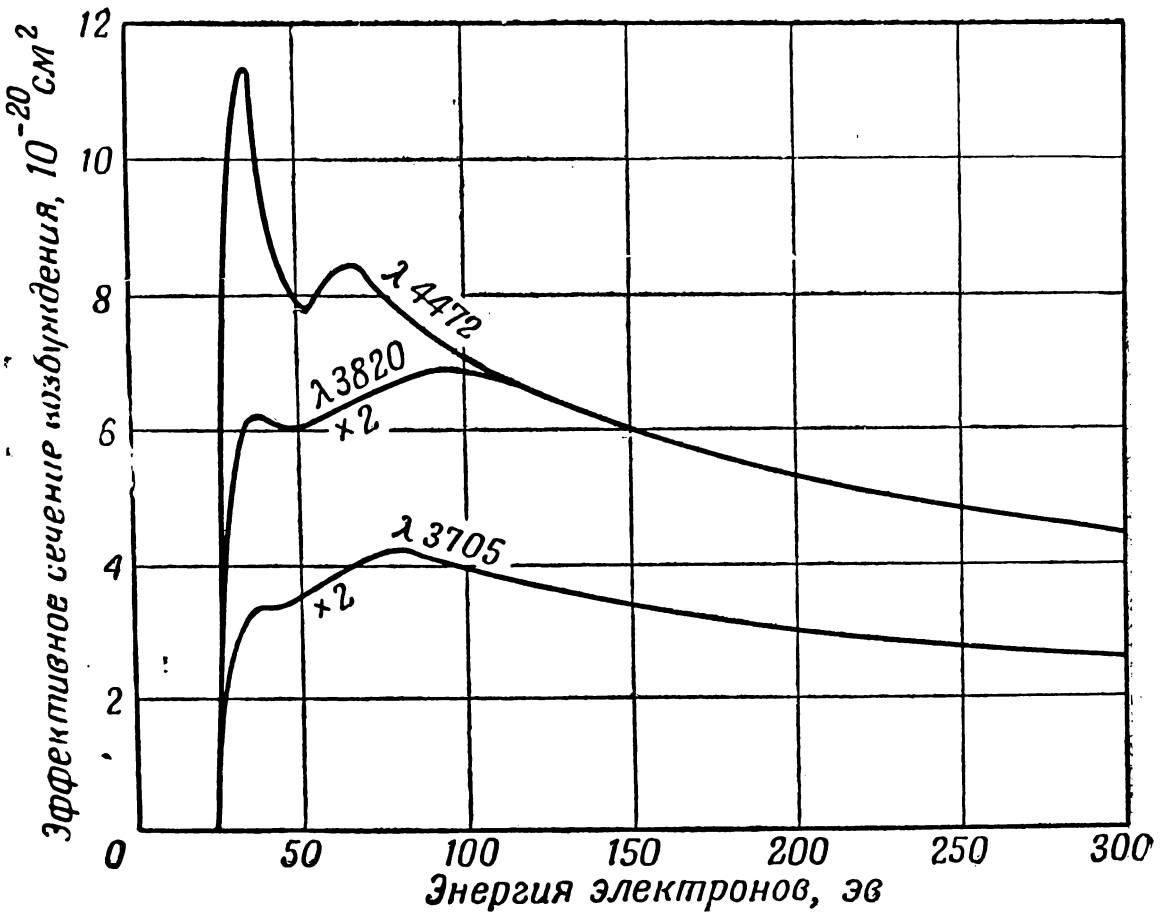
Первая из этих реакций не подчиняется правилу Вигнера, тогда как вторая — подчиняется. Дефект энергии в обоих случаях очень мал. Было обнаружено, что добавление криптона к разряду в смеси ртути и гелия в соответствии с правилом Вигнера в значительно большей степени сказывается на увеличении интенсивности линий, отвечающих переходам с триплетных уровней, чем тех линий, которые отвечают переходам из синглетных состояний.

С другой стороны, веским доказательством того, что эффективные сечения реакций вида

$$\mathrm{He}\,(n^1P) + \mathrm{He}\,(1^1S) \longrightarrow \mathrm{He}\,(1^1S) + \mathrm{He}\,(n^3D) \qquad (7.74)$$

вполне сопоставимы с газокинетическими, являются работы Лиза и Скиннера [110]. В своих опытах, посвященных исследованию возбуждения линий гелия пучком электронов (см. гл. 2, § 4, п. 2 и 3), они наблюдали, что когда

большинство линий испускалось в той области, которую пронизывал пучок, линии серий $2^1S - n^1P$ и $2^3P - n^3D$ появлялись в более широкой области. Было установлено, что интенсивность линий „расширенного" излучения остается пропорциональной току пучка, но не пропорциональна давлению газа. То обстоятельство, что сильное электростатическое поле, приложенное под прямым углом к пучку, не оказывает влияния на относительную интенсивность расширенного излучения, исключает возможность появления этого излучения в результате рекомбинации ионов, дрейфующих от пучка.



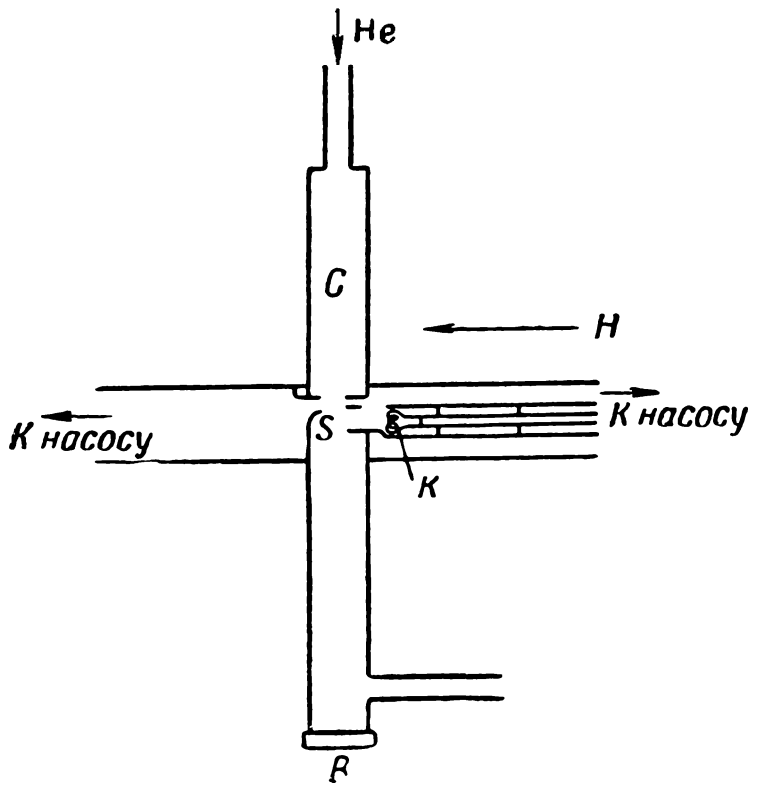
Фиг. 191. Наблюдаемые функции возбуждения линий „расширенного" излучения He электронным ударом λ 4472 ($2^3P - 4^3D$), λ 3820 ($2^3P - 6^3D$) и λ 3705 ($2^3P - 7^3D$).

Объяснить распространенность излучения серии $2^1S - n^1P$ в соответствии с этими данными нетрудно. Верхние уровни должны заниматься благодаря резонансному поглощению излучения $1^1S - n^1P$, испускаемого в области пучка. Это подтверждается анализом ожидаемой интенсивности и зависимости ее от давления. Но объяснить таким же образом распространение линий $2^3P - n^3D$ невозможно. Сходство зависимостей интенсивности от давления для этих линий и для линий $2^1S - n^1P$ свидетельствует о том, что они появляются в результате заселения уровней n^1P тех атомов, которые находятся вне пучка в процессе столкновения, такого, как (7.74). Наиболее строго такой механизм подтверждается видом функций возбуждения, полученных для этих линий Скиннером и Лизом. Эти функции приведены на фиг. 191. В то время, как в области малых энергий электронов при возбуждении триплетного состояния должен иметь место острый максимум, второй, пологий максимум совершенно не типичен и похож на аналогичную особенность на кривых функций возбуждения линий, отвечающих переходам с уровней ^1P (см. фиг. 24, стр. 55). Однако, чтобы это обстоятельство могло служить объяснением, вероятность такого процесса при газокинетическом столкновении должна быть очень высока.

Подробное исследование, подтверждающее и расширяющее выводы Скиннера и Лиза, выполнили Маурер и Вольф [111, 112]. Общая схема их прибора приведена на фиг. 192. Под действием продольного магнитного поля H порядка 1000 *гс* электроны, испускаемые подогревным оксидным катодом K, собирались в узкий пучок и в области ниже щели S возбуждали гелий. Излучение, появлявшееся в результате такого возбуждения, наблюдалось через кварцевое окно B. Свет, попадая через щель S внутрь камеры C, вызывал слабую зеленую флюоресценцию гелия. Эта флюоресценция наблю-

далась под прямым углом к плоскости чертежа. Чистота гелия поддерживалась благодаря непрерывной циркуляции газа через экспериментальные камеры. Чистота газа все время контролировалась спектроскопическим наблюдением. Для предохранения от влияния рассеянного излучения к камере C присоединялась световая ловушка.

В спектре флюоресценции обнаружены не только линии основной спектральной серии ($2^1S - n^1P$), но и „непредвиденные" линии, такие, как $2^3P - 4^3D$, $2^1P - 4^1D$, с начальными уровнями ^3D и ^1D. Единственным возможным способом возбуждения этих термов, как показали Маурер и Вольф, является возбуждение при столкновениях 2-го рода вида (7.74).



Фиг. 192. Схема прибора Маурера и Вольфа для изучения эффектов обращения спина в процессе столкновений 2-го рода атомов He.

Перечислим другие возможные процессы возбуждения, а также доводы против их эффективности.

а) Непосредственное возбуждение нормальных атомов гелия быстрыми электронами. В любом случае это представляется невероятным вследствие резко ограничивающего действия магнитного поля и должно быть совершенно исключено после того, как было показано, что поперечное электрическое поле не оказывает влияния на флюоресценцию пучка.

б) Возбуждение метастабильных атомов медленными электронами. Поскольку и концентрация метастабильных атомов и концентрация медленных электронов должны быть пропорциональны току пучка, тот факт, что интенсивность непредвиденных линий зависит от этого тока линейно, исключает этот процесс возбуждения.

в) Флюоресцентное возбуждение уже возбужденных атомов гелия. Диффузия возбужденных атомов, не являющихся метастабильными, из камеры A в камеру C представляется совершенно невероятной вследствие того, что время жизни этих атомов по отношению к излучению слишком мало.

г) Возбуждение рассеяния излучением. Введение в камеру C кварцевой пластинки, поглощающей основную серию линий, указало на отсутствие этого эффекта. Флюоресценция сразу же прекращалась.

д) Возбуждение вследствие непрерывной рекомбинации. В камере, находящейся ниже щели S, могло создаваться излучение благодаря рекомбинации атомов гелия с электронами. Создающийся таким образом сплошной спектр ультрафиолетового излучения мог приводить к ионизации атомов в камере C. В этом случае непредвиденные линии могли появиться при заселении в процессе рекомбинации уровней D. Поскольку поперечное электрическое поле не оказывает влияния и в спектре излучения вблизи S сплошного спектра обнаружено не было, эта возможность также отпадает.

Таким образом, остается только обменная реакция вида (7.74). В пользу такого объяснения были получены следующие доказательства:

е) Опыт с кварцевой пластинкой, описанный в п. „г", показал, что возбуждение непредвиденных линий связано с возбуждением флюоресценции основной серии. Линии не могут быть обусловлены возбуждением нормальных атомов благодаря прямой флюоресценции, потому что переходы из основного состояния на уровень D являются оптически запрещенными как для испускания, так и для поглощения.

ж) При малых давлениях гелия отношение интенсивности непредвиденных линий к интенсивности основной серии возрастает линейно с увеличением давления. В большинстве случаев это возрастание замедляется при давлениях около 0,04 *мм рт. ст.* Отклонение от линейности можно объяснить, если предположить, что имеют место обратные обменные реакции, и учитывать при этом время жизни различных состояний.

з) Это объяснение согласуется с тем фактом, что отношение интенсивностей не зависит от тока пучка электронов.

Определяя отношения интенсивностей в той области давлений, в которой это отношение линейно зависит от давления, и зная время жизни состояний ^1P, можно найти эффективные сечения различных процессов передачи. Результаты приведены в табл. 46.

Таблица 46

Эффективные сечения обменных реакций в гелии

Реакция	Разность резонансных энергий, *эв*	Эффективное сечение, 10^{-15} *см*^{2}	Реакция	Разность резонансных энергий, *эв*	Эффективное сечение, 10^{-15} *см*^{2}
$3^1P \rightarrow 3^3P$	0,079	2,1	$5^1P \rightarrow 5^1D$	0,003	51
$3^1P \rightarrow 3^3D$	0,013	11,9	$\rightarrow 5^3D$	0,003	27
$4^1P \rightarrow 4^1D$	0,006	67	$5^1P \rightarrow 5^1S$	0,034	1,5
$\rightarrow 4^3D$	0,006	15	$\rightarrow 5^3S$	0,071	0,9
$4^1P \rightarrow 4^1S$	0,068	3			
$\rightarrow 4^3S$	0,148	1,5			

Из этих данных видно, что по-прежнему здесь имеет место резонансный эффект, но правило Вигнера соблюдается лишь в очень слабой степени. Для данного уровня D синглетное эффективное сечение больше триплетного, но не намного. В обоих приведенных случаях отношение эффективных сечений тем меньше, чем больше главное квантовое число.

Замечательный пример взаимодействия моментов количества движения впервые наблюдал Вуд [113, 114]. Он обнаружил, что если смесь паров натрия с аргоном облучать одной из линий D, то в спектре флюоресценции появляется также и другая линия D. Это явление должно быть приписано столкновениям с атомами аргона, в процессе которых возбужденный до уровня D атом натрия переходит в другое состояние, т. е.

$$\mathrm{Na}\,(3^2P_{3/2}) + \mathrm{Ar} \longrightarrow \mathrm{Na}\,(3^2P_{1/2}) + \mathrm{Ar}. \qquad (7.75)$$

Зависимость от давления аргона отношения интенсивностей флюоресценции двух линий D, когда только одна из них используется для возбуждения, измерялась в опытах Лохте-Хольтгревена [115]. Согласно его данным, эффективное сечение процесса (7.75) составляет $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ *см*^{2}, а обратного процесса — величину, примерно вдвое меньшую. То обстоятельство, что так велико значение эффективного сечения процесса, в котором изменение полного момента количества движения не связано с изменением спина, представляется весьма неожиданным.

§ 9. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ. ОПЫТЫ С МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ АТОМАМИ

Выше нам уже приходилось говорить о столкновениях, в которых участвуют метастабильные атомы. В § 6, п. 7 указывалась возможность непосредственного измерения коэффициента диффузии метастабильных атомов инертных газов в чужеродных газах. На роль, которую играют метастабильные атомы

ртути в некоторых процессах сенсибилизированной флюоресценции, указывалось в § 8. Рассмотрим теперь еще некоторые методы, с помощью которых можно получить данные об эффективных сечениях таких процессов столкновения, в которых участвуют метастабильные атомы.

Остановимся прежде всего на вопросе о скорости уменьшения концентрации метастабильных атомов, находящихся в сосуде простой геометрической формы, после устранения создающего их источника возбуждения. Эта скорость может быть измерена путем наблюдения изменения поглощения длины волны, селективно поглощающейся метастабильными атомами. Для этого можно применить метод, описанный в гл. 2, § 4, п. 4. Таким методом можно получить время релаксации $1/\alpha$, т. е. время, за которое концентрация уменьшается в e раз. Уменьшение концентрации этих атомов может происходить по двум причинам. Они могут либо диффундировать на стенки сосуда со скоростью, обратно пропорциональной давлению газа p, и там прекращать свое существование, либо терять возбуждение в процессе столкновений в газовой фазе, прежде чем достигнуть стенок. Вклад этого эффекта будет пропорционален p, и поэтому

$$\alpha = ap + \frac{b}{p}. \tag{7.76}$$

Время их жизни по отношению к излучению настолько велико, что вероятность дезактивации путем излучения пренебрежимо мала.

Зная зависимость α от давления, можно определить a и b и отсюда, если выбранные геометрические условия позволяют рассчитать процесс диффузии, можно найти коэффициент диффузии D и эффективное сечение дезактивации метастабильных атомов в газовой фазе. Этот метод в принципе несложен, но страдает тем недостатком, что после прекращения возбуждения трудно исключить процесс дальнейшего перехода атомов в метастабильные состояния. В обычном источнике (тлеющего разряда) атомы находятся в самых различных возбужденных состояниях и поэтому после прекращения разряда переходы в метастабильные состояния с более высоких уровней могут происходить как путем излучения, так и в результате столкновений.

Если сосуд представляет собой круглый цилиндр длиной l и радиусом a с плоскими концами, задача сводится к следующему. Пусть Z — число таких столкновений на один метастабильный атом в 1 *сек*, которые приводят к переходу из метастабильного состояния. Тогда число таких атомов в 1 $см^3$ через интервал времени t после прекращения возбуждения можно найти из решения уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} + Zn = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right), \tag{7.77}$$

где z измеряется вдоль оси трубки, а r — вдоль радиуса от оси. Это уравнение должно решаться при следующих начальных и граничных условиях

$$n = f(r, z), \qquad t = 0,$$

$$n = 0 \begin{cases} r = a \\ z = \pm \frac{1}{2} l, \end{cases} \qquad t > 0. \tag{7.78}$$

В результате должно быть получено среднее число $\bar{n}$ метастабильных атомов на пути пучка света в момент времени t. Положение этого пучка может быть выбрано таким образом, чтобы он был ограничен круглым цилиндром радиусом b, коаксиальным с цилиндрическим сосудом. Затем можно показать, что [116]

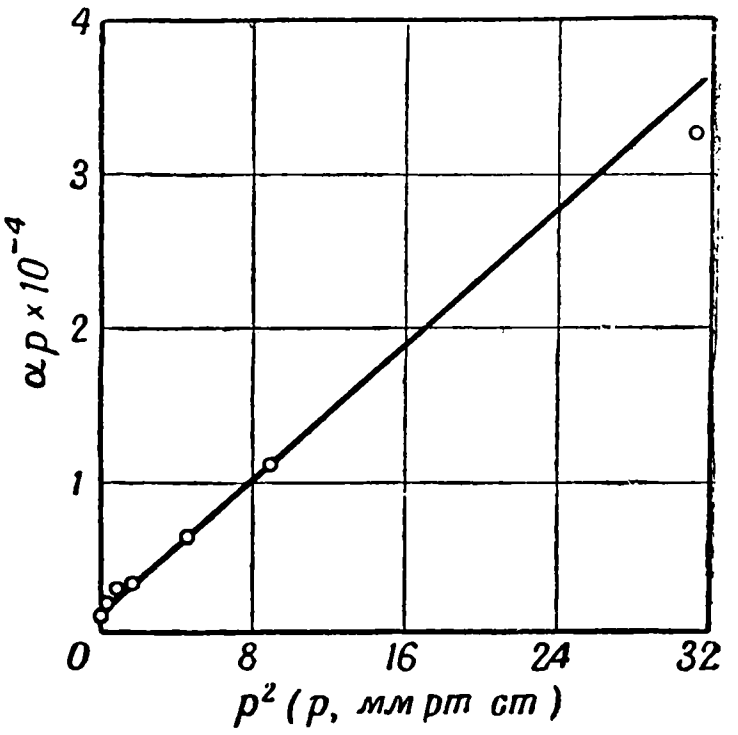
$$\bar{n} = n_0 e^{-\alpha t}, \tag{7.79}$$

где

$$\alpha = \left(\frac{5{,}81}{a^2} + \frac{\pi^2}{l^2}\right) D + Z. \tag{7.80}$$

Величина D определяется выражениями (7.7) и (7.8) (см. § 3, п. 1) и зависит от давления и эффективного сечения диффузии, а Z — выражением (7.67) и зависит от эффективного сечения нарушения метастабильного состояния атомов.

Этот метод применялся при изучении поведения метастабильных атомов гелия [117], неона [118] и аргона [119] в чистых собственных инертных газах [1]). Во всех случаях использовались, по существу, те же экспериментальные средства, которыми пользовались Мейснер и Граффундер [118] в своей первой работе, посвященной исследованию неона. Атомы содержавшегося в трубке газа возбуждались под действием электрического поля, после чего это поле устранялось. Спустя короткий интервал времени через трубку пропускался пучок света, который мог селективно поглощаться метастабильными атомами. Поглощение света измерялось по его фотографическому действию. Благодаря тому, что источник света питался переменным током, а возбуждающее электрическое поле менялось с той же частотой, причем сдвиг фаз мог регулироваться, можно было произвольно изменять интервал времени между прекращением возбуждения и началом облучения поглощающимся пучком света. Приведенная на фиг. 193 зависимость αp от p^2 для неона свидетельствует о том, что соотношение этих величин совпадает с тем, которое определяется выражением (7.76).



Фиг. 193. Наблюдаемое линейное соотношение между αp и p^2 в опытах Мейснера и Граффундера по изучению нарушения метастабильных состояний атомов Ne при столкновениях с нормальными атомами Ne.

Полученные значения эффективных сечений диффузии и сечений нарушения метастабильного состояния атомов приведены в табл. 47. То обстоятельство, что во всех указанных случаях нарушение метастабильного состояния происходит путем возбуждения в ближайшее верхнее состояние, почти не вызывает сомнения, и поэтому в табл. 47 приведены также соответствующие переходы и требующаяся для этого энергия ΔE. Эффективное сечение нарушения метастабильности дается в виде γQ, где γ — доля таких столкновений, в которых кинетическая энергия относительного движения превышает величину ΔE. Порядок величины γ также указан в табл. 47. Можно видеть, что в то время, как значения эффективных сечений диффузии находятся в разумных пределах, значения эффективного сечения нарушения метастабильности сомнительны, особенно в случае гелия, когда величина этого сечения слишком велика. Главный недостаток этого метода, как отмечалось выше, заключается в том, что здесь не учитывается возможность образования метастабильных атомов путем переходов из верхних состояний, после того как прекращается действие возбуждающего электрического поля.

Метод, основанный, по существу, на том же принципе, использовали Уэбб и Мессенджер [120] и Самсон [121] для изучения столкновений метастабильных атомов ртути с молекулами азота. Метастабильные атомы ртути в состоянии 6^3P_1 создавались путем облучения смеси паров ртути с азотом линией 2537 Å спектра ртути, что обусловливало резонансное возбуждение этого уровня. При столкновении таких атомов с молекулами азота в результате обычного процесса тушения (см. § 7, п. 2) возникали метастабильные атомы ртути в состоянии 6^3P_0. Благодаря тому, что некоторые атомы ртути возвращались в

[1]) О метастабильных атомах инертных газов см. также [190, 191]. — *Прим. ред.*

Таблица 47

Эффективные сечения диффузии и нарушения метастабильного состояния атомов инертных газов при неупругих столкновениях

Метастабильные атомы	Условия	Q_d, $\times 10^{16}$ *см*^{2}	γQ, $\times 10^{16}$ *см*^{2}	Ближайшее конечное состояние	$\Delta E_{\min}$, *эв*	γ (приблиз.)
Ne ($^3P_{2,1,0}$)	—	7,66	0,0042	$^1P_1$	0,15	$7\cdot10^{-3}$
Ar ($^3P_{2,1}$)	$T=300°$ K	33,9	0,00065	$^1P_1$	0,21	10^{-3}
Ar ($^3P_2$)	$T=80°$ K	50,0	0,00048	$^1P_1$	0,28	$8\cdot10^{-5}$
He (2^3S_1)	$a=1{,}65$ *см*	54,4	0,00018	2^1S_0	0,78	$3\cdot10^{-13}$
He (2^3S_1)	$a=3{,}0$ *см*	34,8	0,00018	—	—	—

Q_d — эффективное сечение диффузии; Q — эффективное сечение возбуждения метастабильных атомов в состояние с более высокой энергией; γ — доля общего числа столкновений, при которых кинетическая энергия относительного движения больше ΔE; a — толщина поглощающей трубки.

результате неупругих столкновений 2-го рода в состояние 6^3P_1, излучение с этого уровня продолжалось и после прекращения возбуждения. Интенсивность получающегося таким способом излучения служила индикатором концентрации метастабильных атомов. Учитывая, что излучение линии 2537 Å в парах ртути является запертым и что имеют место не только такие столкновения, которые сопровождаются переходами между уровнями 6^3P_0 и 6^3P_1, но и такие, в процессе которых совершаются переходы из этих состояний в состояние 6^1S_0, Самсон с целью упрощения анализа предположил, что атомы, находящиеся в состояниях 6^3P_0 и 6^3P_1, имеют одинаковые эффективные сечения диффузии. Отдельные значения эффективных сечений всех этих процессов, полученные из зависимости коэффициента α от давления, приведены в табл. 48. Значение эффективного сечения тушения хорошо согласуется со значением, полученным Земанским (см. табл. 45) [1]).

Следуюший вариант того же метода был предложен Уэббом [122]. Он использовал то обстоятельство, что при ударе метастабильного атома о металлическую пластину имеется большая вероятность дезактивации атома и испускания электрона (см. гл. 9, § 6, п. 1), как это имело место в опытах Доррештейна и Смита [80] (см. § 6, п. 7). Наиболее совершенными опытами такого рода являются опыты Кульетта [123] для метастабильных атомов ртути в парах ртути. Прибор (фиг. 194) заполнялся парами ртути. Давление можно было менять, изменяя температуру стеклянных стенок. Испускавшиеся с катода K электроны ускорялись под действием приложенного к сетке напряжения, равного 4,9 *в*. Это напряжение совершенно недостаточно для того, чтобы могли появиться метастабильные атомы ртути. С интервалами времени около 10^{-3} *сек* между G_1 и K прикладывалась дополнительная

[1]) Дальнейшее изучение метастабильных атомов проводил, например, Бионди [192], который использовал импульсный микроволновый разряд (частотой 3000 *мгц*) в парах ртути с добавкой гелия. При этом было установлено, что ионы Hg^+ возникают в результате столкновений с метастабильными атомами гелия, так что $He + Hg \longrightarrow Hg^+ + He + e$, и уходят в результате амбиполярной диффузии. С увеличением давления до 1 *мм рт. ст.* основным процессом деионизации становится рекомбинация в объеме, в результате которой $Hg_2^+ + e = Hg + Hg$. Коэффициент деионизации α составляет $5{,}5\cdot10^{-7}$ *см*^{3}/*сек*. Часть экспериментов проводилась без примеси гелия. Образование ионов происходило в результате столкновений между собой метастабильных атомов Hg в состоянии $^3P_2$. Коэффициент диффузии этих атомов определялся из условия: $D_m n = 1{,}5\cdot10^{18}$ *см*^{2}/*сек*/*см*^{3}. Эффективное сечение изменения этого состояния при столкновении с нейтральными атомами составляет $8\cdot10^{-17}$ *см*^{2}. — *Прим. ред.*

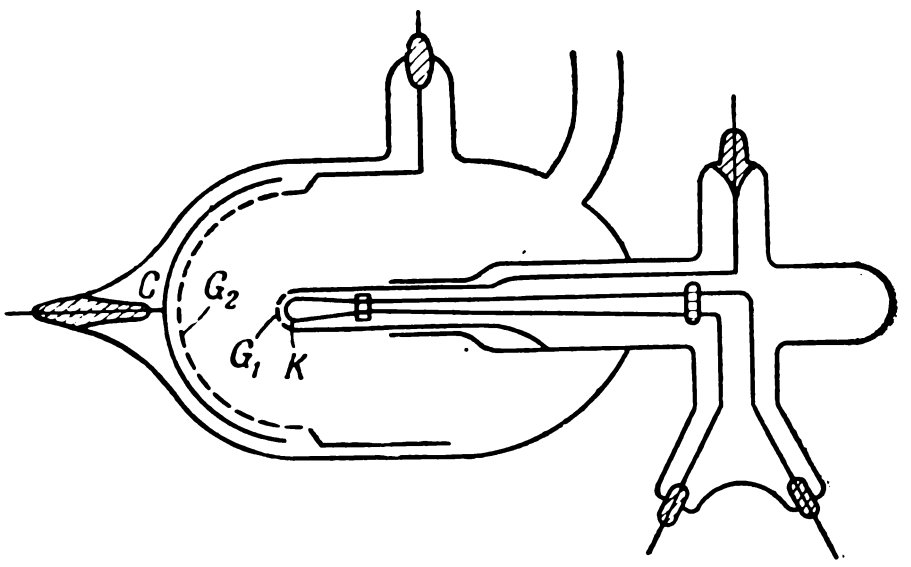
Таблица 48

Эффективные сечения диффузии и нарушения метастабильности атомов ртути при неупругих столкновениях 2-го рода в азоте

Процесс	Условия	Эффективное сечение, $\times 10^{16}$ *см*^{2}	ΔE, *эв*
Диффузия	$T = 301°$ K	48,7	—
	$T = 374°$ K	56,5	—
	$T = 486°$ K	57,8	—
$6^3P_0 \longrightarrow 6^3P_1$	—	0,21	$+0,20$
$6^3P_1 \longrightarrow 6^3P_0$	—	0,97; 0,86 [85]	$-0,20$
$6^3P_1 \longrightarrow 6^1S_0$	—	$\leqslant 0,069$	$-4,86$
$6^3P_0 \longrightarrow 6^1S_0$	—	$\leqslant 0,0000022$	$-4,66$

Все величины, за исключением той, около которой имеется ссылка на работу Земанского [85], получены Самсоном [121].

разность потенциалов 0,7 *в* в форме прямоугольного импульса, вследствие чего вблизи G_1 создавались метастабильные атомы ртути. Эти атомы диффундировали в область между G_1 и концентричным полусферическим собирающим электродом C. Попадание их на C регистрировалось по испусканию электронов, которые собирались концентричной полусферической сеткой G_2. Обычно разность потенциалов между G_2 и C была такова, что ток отсутствовал. Однако через определенные интервалы времени после того, как подавался импульс между G_1 и K, другой прямоугольный импульс прикладывался между электродами C и G_2. Вторичные электроны собираются электродом G_2, и таким образом можно определить скорость поступления метастабильных атомов в этот момент времени. Интервал времени t между импульсами G_1K и G_2C в опыте изменялся (вплоть до $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ *сек*). Таким методом можно было определить зависимость скорости поступления метастабильных атомов на C от времени t. При очень малых значениях t (менее $3 \cdot 10^{-5}$ *сек*) наблюдаемые эффекты обусловлены непосредственной фотоэлектронной эмиссией с электрода C, но по мере увеличения количества поступающих метастабильных атомов влияние этого эффекта становится пренебрежимо малым. Поскольку прибор обладает сферической симметрией, уравнение диффузии может быть решено до конца. Скорость поступления метастабильных атомов на электрод C, спустя время t после их создания на G_1, оказывается равной



Фиг. 194. Схема прибора Кульетта для изучения диффузии метастабильных атомов ртути в Hg.

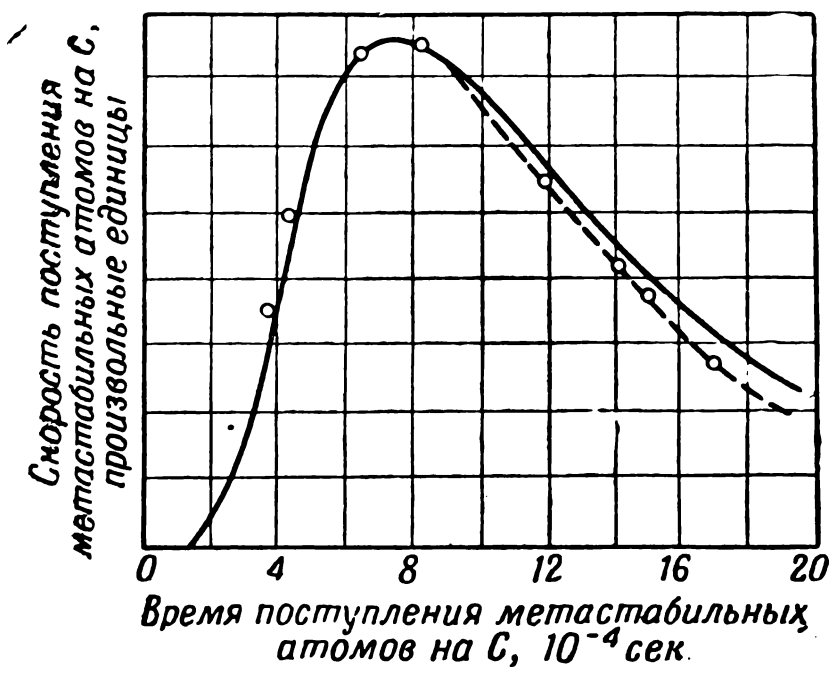
$$i = A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left(\sin \frac{n\pi a}{b} - \frac{n\pi a}{b} \cos \frac{n\pi a}{b} \right) e^{-n^2 \pi D t / b}, \qquad (7.81)$$

где a и b — соответственно радиусы полусферических сетки G_1 и коллектора C (в приборе Кульетта эти радиусы были равны соответственно 0,63 и 3,80 *см*);

D — коэффициент диффузии метастабильных атомов ртути в парах ртути, связанный с Q_d уравнениями (7.7) и (7.8).

На фиг. 195 приведена типичная кривая, полученная Кульеттом при температуре баллона 65°C, что соответствует концентрации атомов ртути $1{,}05 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$. На графике приведена также кривая, вычисленная из уравнения (7.81) при значении $D = 1700$, которое дает наилучшее согласие с экспериментальными данными. Соответствующее значение Q_d равно $4{,}8 \cdot 10^{-15}$ $см^2$ [1]).

Второй метод, применимый для исследования таких метастабильных атомов, время жизни которых по отношению к излучению достаточно мало, чтобы можно было наблюдать линии, отвечающие запрещенным переходам, использовали Квайфт и Вегард [124] для изучения столкновений метастабильных атомов кислорода, находящихся в состоянии ^1S. Этот уровень является верхним состоянием зеленой линии ($\lambda = 5577$), которая характерна для утреннего излучения ночного неба верхних слоев земной атмосферы [2]). Хотя этот переход ($^1S - {}^3P$) запрещен и время жизни состояния ^1S по отношению к излучению составляет примерно 0,5 *сек*, тем не менее эту линию можно наблюдать в разрядах через чистый кислород и через смеси кислорода с инертными газами. Квайфт и Вегард исследовали зависимость интенсивностей зеленой линии и разрешенной линии $\lambda = 5555$, испускаемых из цилиндрической трубки, в которой создавался разряд в смеси кислорода и неона, от тока через разрядную трубку, давления, парциальной концентрации неона и радиуса трубки при прочих равных условиях.



Фиг. 195. Скорость поступления метастабильных атомов на коллектор в приборе Кульетта в зависимости от времени, прошедшего с момента прекращения их образования.

Кружками показана наблюдаемая скорость поступления; *сплошная* кривая — вычислена для случая, когда коэффициент диффузии равен 1700.

Если предположить, что во всех точках поперечного сечения трубки в данное стационарное состояние возбуждается одно и то же число N атомов кислорода в 1 *сек* в 1 $см^3$, радиальное распределение излучающих атомов будет определяться уравнением (7.77), в котором $\partial n/\partial t$ заменено числом N. Кроме того, если не учитывать краевого эффекта, величиной $\partial^2 n/\partial z^2$ можно пренебречь.

При условии, что на граничной стенке при $r = a$, $n = 0$, решение уравнения имеет вид

$$n = \frac{N}{Z}\left\{1 - \frac{I_0\left[r\left(\frac{Z}{D}\right)^{1/2}\right]}{I_0\left[a\left(\frac{Z}{D}\right)^{1/2}\right]}\right\}, \qquad (7.82)$$

где I_0 — функция Бесселя [126] от чисто мнимого аргумента.

---

[1]) При этих условиях оцененная Кульеттом величина γQ, где Q — эффективное сечение нарушения метастабильности атомов ртути путем перехода из состояния $^3P_0$ в более высокое состояние $^3P_1$, составляет $0{,}05 \cdot 10^{-16}$ $см^2$. Величина γ означает здесь то же самое, что и в табл. 47.

[2]) См. доклад Бэйтса, Месси и Пирса [125].

В условиях данного эксперимента среднее по сечению значение определяется выражением

$$\bar{n} \approx \frac{Na^2/8D}{1+\frac{1}{6}a^2Z/D}. \tag{7.83}$$

Для метастабильных атомов величина Za^2/D мала и концентрация примерно пропорциональна квадрату радиуса трубки. Но для других возбужденных атомов, помеченных индексом r, наиболее существенный вклад в величину Z вносят переходы, сопровождающиеся излучением. Поэтому отношение Z/D велико и

$$\bar{n}_r \approx \frac{N_r}{Z_r}. \tag{7.84}$$

Чтобы использовать эти формулы для определения D и Z для данной смеси, следует найти зависимость интенсивности линий от давления. Для преодоления трудностей, связанных с определением зависимости скорости возникновения N от давления, зависимость от давления величины n_r наблюдалась в такой области давлений, в которой существенный вклад в величину Z вносится только переходами, сопровождающимися излучением. Затем предполагалось, что такая же зависимость соблюдается и при возникновении метастабильных атомов. Частично, но никоим образом не полностью, это предположение оправдывается тем, что зависимости интенсивности запрещенных и разрешенных линий от плотности тока подобны. Изучая кривые зависимости от давления для различных смесей, можно найти отношения эффективных сечений дезактивации при столкновении атомов в состоянии ^1S с молекулами кислорода и атомами неона к эффективному сечению диффузии.

Полученные значения эффективного сечения дезактивации кислородом и неоном составляют соответственно $3{,}6\cdot10^{-6}$ и $2{,}9\cdot10^{-7}$ газокинетического сечения. Тот факт, что эти сечения так малы, не является неожиданным, так как для того, чтобы имела место дезактивация, особенно при столкновении с атомом неона, требуется высокая энергия обмена. С другой стороны, изучая зависимость Z_r от давления, можно получить данные, касающиеся эффективных сечений тушения разрешенной линии $\lambda = 5555$, излучаемой атомами кислорода. Эффективное сечение тушения излучения кислородом оказывается по порядку величины равным газокинетическому, тогда как неон примерно в 100 раз менее эффективен. В этих случаях требуется меньшая энергия обмена, чем при дезактивации метастабильных атомов, находящихся в состоянии $^1S_0$, и поэтому эффективные сечения дожны быть больше.

Несмотря на то, что метод Квайфта и Вегарда содержит много трудно оправдываемых предположений, он по крайней мере позволяет получить полуколичественные данные о тех реакциях, которые представляют значительный интерес в применении к физике верхних слоев атмосферы. Этот метод может быть изучен более подробно и применен к другим случаям.

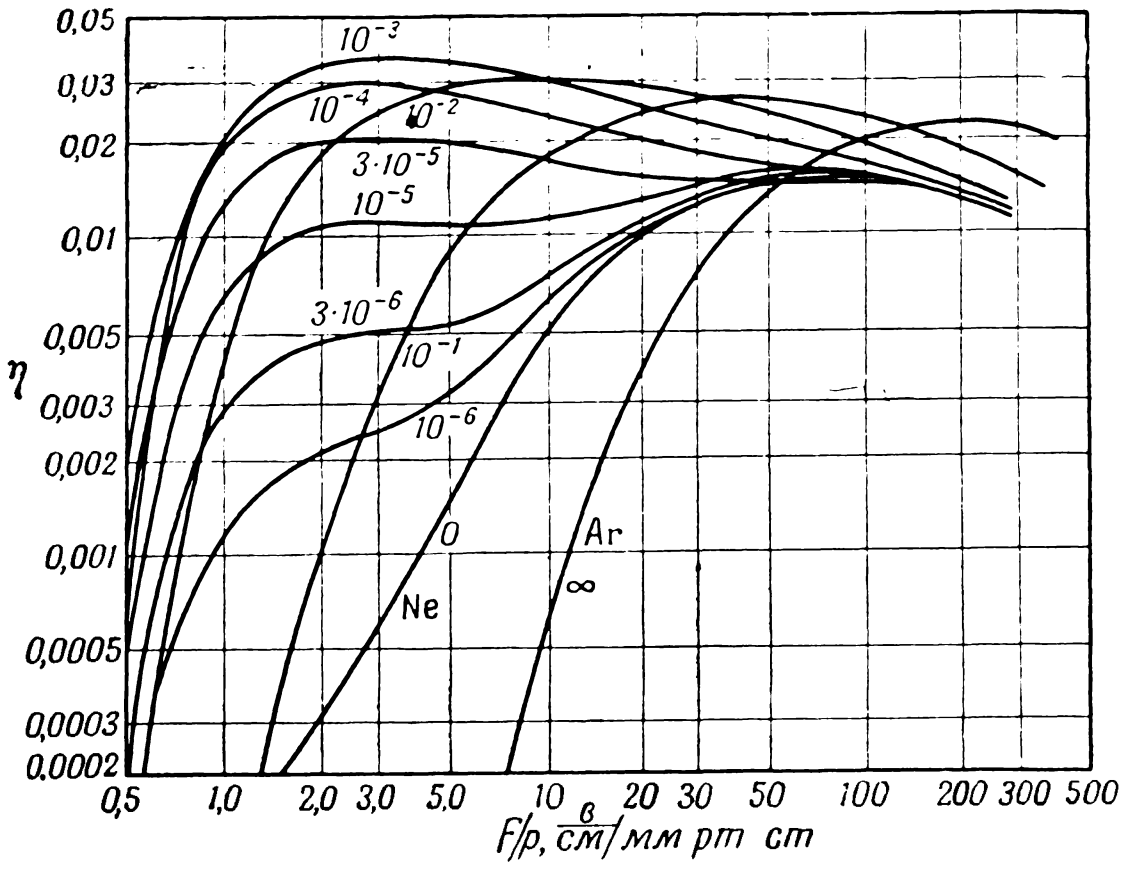
Данные, относящиеся к эффективности таких реакций, как

$$\mathrm{Ne}' + \mathrm{Ar} \longrightarrow \mathrm{Ne} + \mathrm{Ar}^+ + e, \tag{7.85}$$

где Ne′ — метастабильный атом неона, были получены Критгофом и Драйвестейном [127, 128]. В гл. 2, § 4, п. 5 определялся коэффициент ионизации η_i для группы электронов, дрейфующих под действием однородного электрического поля F через газ с давлением p. Этот коэффициент является функцией F/p. В чистом атомарном газе, например неоне, этот коэффициент определяется эффективным сечением ионизации атомов и функцией распределения электронов по скоростям. На фиг. 196 приведены наблюдавшиеся зависимости η_i от F/p для хорошо очищенного неона [128, 129]. Как видно из приведенных результатов наблюдения, влияние небольшой примеси аргона

оказывается очень заметным, особенно при малых F/p. Это объясняется тем, что имеет место реакция (7.85).

Благодаря этой реакции энергия, которая расходовалась в процессе возбуждения и испускания излучения, тратится на ионизацию. Изучая зависимость γ_1 от примеси аргона, можно получить как значение вероятности q перехода возбужденного атома неона в метастабильном состоянии, так и отношение вероятностей нарушения метастабильности атома Ne в процессе



Фиг. 196. Наблюдаемая зависимость коэффициента ионизации η от F/p для различных смесей Ne и Ar.

Число около каждой кривой указывает отношение давления аргона к полному давлению смеси.

столкновений с атомами Ne и атомами Ar. Это отношение оказывается равным $2{,}4 \cdot 10^{-5}$. Поскольку вероятность дезактивации при столкновении с Ne составляет величину порядка 10^{-5} (см. табл. 47), вероятность того, что при столкновении с Ar произойдет реакция (7.85), по порядку величины равна единице. Это означает, что в той мере, в какой это касается энергии относительного поступательного движения тяжелых частиц, такая реакция может рассматриваться как реакция точного резонанса, причем избыток энергии [энергия возбуждения Ne ($^3P_2$) — 16,53 *эв*; потенциал ионизации Ar — 15,76 *эв*] уносится электроном. Неудивительно, что вероятность такого процесса должна быть высокой.

§ 10. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ. ОБСУЖДЕНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ. СТОЛКНОВЕНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ

1. РЕЗОНАНСНЫЙ ЭФФЕКТ. ПОЧТИ АДИАБАТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Наиболее яркой особенностью результатов исследований, описанных в § 7—9, является существование эффекта энергетического резонанса. Эффективное сечение столкновения двух атомов, при котором происходят электронные переходы, очень невелико, если только изменение энергии внутреннего движения ΔE не слишком мало. Более того, в случае переходов со сравнимыми энергиями зависимость от ΔE обычно следует резонансной кривой (см. фиг. 189, 190 и табл. 46). Вследствие высокого значения ΔE атомы

инертных газов крайне неэффективны в процессе тушения резонансного излучения. Вероятность дезактивации метастабильных атомов неона в процессе столкновения с атомом неона в нормальном состоянии очень мала, но метастабильный атом неона легко передает свою энергию атому аргона, ионизуя его, и т. д.

В качестве довода для подтверждения того, что такое эффективное сечение при газокинетических условиях будет мало́ всегда, кроме тех случаев, когда ΔE очень невелико, можно сослаться на принцип соответствия. Вследствие того, что столкновения носят характер постепенного сближения, атомы приближаются друг к другу со скоростью, очень малой по сравнению со скоростями электронов в атомах. Поэтому эти электроны имеют достаточно времени, чтобы приспособиться к медленно изменяющимся условиям без переходов; такое столкновение будет почти адиабатическим. Это явление может быть описано при помощи классической теории, если рассматривать амплитуду колебаний осциллятора с собственной частотой ν, возникающих под действием возмущающей силы. Зависимость возмущающей силы от времени описывается некоторой функцией $F(t)$. Чтобы определить воздействие, оказываемое возмущением на осциллятор, представим функцию $F(t)$ в виде интеграла Фурье. Сколько-нибудь заметные вынужденные колебания будут обусловлены только такими компонентами разложения, частоты которых лежат в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Чтобы эти компоненты $F(t)$ резко выделялись, время столкновения τ не должно быть слишком велико по сравнению с собственным периодом осциллятора. Если $\tau\nu \gg 1$, то возбуждение будет слабым. Поскольку τ — порядка a/v, где a — область взаимодействия между атомами, а v — их относительная скорость, условие того, что возбуждение будет слабым, принимает вид

$$\frac{a\nu}{v} \gg 1. \tag{7.86}$$

Чтобы перенести эту классическую картину в квантовую теорию, необходимо только заменить частоту ν величиной $\Delta E/h$, где ΔE — изменение энергии внутреннего движения при электронном переходе. Тогда вероятность перехода при столкновении будет малой, если

$$\frac{a\Delta E}{hv} \gg 1. \tag{7.87}$$

Для гелия при комнатной температуре, считая, что $a = 2 \cdot 10^{-8}$ *см*, это условие представится в виде

$$32\,\Delta V \gg 1, \tag{7.88}$$

где ΔV — значение ΔE, выраженное в *эв*. Даже в этом случае, когда в столкновении участвуют очень легкие и поэтому относительно быстрые атомы, эффективное сечение при газокинетических условиях должно быть, по-видимому, небольшим, если изменение энергии внутреннего движения не намного меньше 0,1 *эв*. Для более тяжелых атомов инертных газов v меньше и a больше, чем для гелия, и поэтому условия будут еще более близкими к адиабатическим.

Можно ожидать, что при данном значении ΔE эффективное сечение будет возрастать при увеличении кинетической энергии относительного движения, по крайней мере до тех пор, пока соблюдается условие (7.87). Это подтверждается более детальным анализом, приведенным ниже (см. фиг. 199).

Однако при этом нельзя получить указаний относительно максимальной величины эффективного сечения, которого следует ожидать, если изменять либо ΔE при неизменных v и a, либо v, оставляя постоянными ΔE и a. Особый случай точного резонанса, когда $\Delta E = 0$, может быть без затрудне-

ний разобран путем прямого распространения метода парциальных сечений для вычисления упругого рассеяния силовым центром. При помощи этого метода можно довольно точно определить максимальное эффективное сечение при фиксированных значениях v и a, что, вероятно, имеет место тогда, когда ΔE близко к нулю. Поэтому рассмотрим сначала случай точного резонанса.

2. СЛУЧАЙ ТОЧНОГО РЕЗОНАНСА. МАКСИМАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ

Выше уже рассматривались такие процессы передачи заряда или возбуждения, в которых преимущественную роль играет точный резонанс — подвижность ионов He^+ в гелии и диффузия метастабильных атомов He в гелии. Столкновения, сопровождающиеся передачей заряда или возбуждения, в этом случае не отличаются от обычного упругого столкновения, но теоретически их можно различить. Так, путем тщательного теоретического анализа было найдено, что относительное угловое распределение имеет форму кривой, показанной на фиг. 197. Кривая имеет острый максимум, когда угол равен нулю, и быстро падает до очень малых значений. Малое значение сохраняется и дальше, вплоть до углов, близких к 180°, когда интенсивность опять возрастает до максимума при 180°. Первый максимум может быть приписан непосредственно упругому рассеянию, а второй — столкновениям, при которых происходит резонансная передача заряда или возбуждения или и заряда и возбуждения. Оба эти процесса имеют конечную вероятность только при углах, близких соответственно к 0 и 180°, поэтому они почти не накладываются друг на друга и могут быть разделены при помощи классического метода (экспериментальное приложение этого метода см. в гл. 8, § 5, п. 1). Таким способом можно вычислить отдельно эффективное сечение столкновения, сопровождающегося передачей, хотя то эффективное сечение, которое входит в выражения, определяющие диффузию или подвижность, должно включать и прямое упругое рассеяние и резонансную передачу (см. § 6, п. 5 и 7).



Фиг. 197. Угловое распределение ионов, рассеянных атомами, в случае точного резонанса.

Кривая указывает на существование эффекта перезарядки.

Как указывалось в § 2 и 6, п. 7, нормальный и возбужденный атомы одного сорта могут взаимодействовать двумя различными способами [1]) и поэтому энергия взаимодействия для каждого случая равна

$$V_0(r) \pm U(r). \tag{7.89}$$

Наличие члена $U(r)$ связано, по существу, с тем фактом, что возможна резонансная передача возбуждения, т. е. что энергия системы $A' + A$ равна энергии системы $A + A'$. Можно показать, что эффективное сечение процесса передачи в соответствии с тем, что говорилось выше, определяется выражением

$$Q_t = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) \sin^2 (\eta_l^+ - \eta_l^-), \tag{7.90}$$

[1]) Здесь, как обычно, предполагается, что внешняя электронная оболочка нормального атома заполнена.

где $k\hbar$ — импульс относительного движения; η_l^+ и η_l^- — сдвиг фаз для движения с относительным моментом количества движения $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$, создаваемый соответственно взаимодействиями V_0+U и V_0-U. Согласно этой формуле, вероятность передачи, как это и дожно быть, стремится к нулю при уменьшении до нуля величины U.

Теперь можно определить условия, при которых Q_t должно быть много больше обычного газокинетического сечения.

Для этой цели будем рассматривать U как потенциал рассеяния. Если область действия этого потенциала много больше области действия V_0, величина Q_t будет, по-видимому, существенно превышать газокинетическое значение, которое определяется потенциалом рассеяния, очень близким к потенциалу V_0. В § 2 уже указывалось, что если возбужденное состояние атома, участвующего в процессе обмена, таково, что переход в основное состояние связан с электрическим моментом порядка p, то при больших расстояниях r потенциал U будет меняться как $r^{-(2p+1)}$. Например, если возбужденное состояние оптически связано с основным состоянием и поэтому $p=1$, уменьшение U происходит по закону r^{-3}. Потенциал уменьшается настолько медленно, что при $\theta=0$ дифференциальное сечение $I(\theta)\,d\omega$ рассеяния этим полем стремится к логарифмической бесконечности. Если взаимодействие, простирающееся в далекую область, не слишком слабо, полное эффективное сечение должно быть очень большим, хотя и остается конечным. Действительно, в этом случае

$$U(r)\sim -\mu^2 r^{-3}, \tag{7.91}$$

где μ — дипольный момент, связанный с оптическим переходом, который происходит в каждом атоме. Величина Q_t будет того же порядка, что и эффективное сечение упругого рассеяния полем, описываемым выражением (7.91). Обращаясь к § 3, п. 3, найдем, что приближенно

$$Q_t=\frac{12\pi^2\mu^2}{vh}\ ^1),$$

где v — скорость относительного движения. Принимая μ равным по порядку величины 10^{-18} эл. стат. ед., получаем очень большое значение Q_t, равное $5\cdot 10^{-14}\ см^2$. Несмотря на грубость этой оценки, она показывает, что в условиях, когда имеет место точный резонанс и оптические переходы в каждом атоме разрешены, эффективное сечение передачи может значительно превышать газокинетическое. Следует подчеркнуть, однако, что это не является следствием волнового аспекта процесса столкновения, а получается в результате того, что возможность резонансной передачи подразумевает введение дальнодействия, которое в случае отсутствия резонанса не будет иметь места. Независимо от этого столкновение имеет, по существу, классический характер, так как длина волны относительного движения очень мала по сравнению с областью сильного взаимодействия.

Если процесс передачи сопровождается переходами, связанными в каждом атоме с квадрупольным моментом, то $U(r)\sim(\nu^2/\varepsilon^2)\,r^{-5}$, где ν имеет тот же порядок величины, что и μ^2 в выражении (7.91). В этом случае эффективное сечение передачи в соответствии с формулой (7.32) составляет величину порядка $10^{-15}\ см^2$, т. е. намного больше газокинетического сечения. Когда переходы связаны с моментами высших порядков, можно ожидать, что эффективное сечение будет лишь в небольшой степени превышать газокинетическое. В частности, в случае обмена электронами $U(r)$ падает по экспоненциальному закону, и не следует ожидать, что эффективное сечение такого процесса будет намного больше газокинетического. С другой

---

[1]) Более точное вычисление дает $Q_t=2\pi^3\mu^2/vh$.

стороны, даже в этом случае $U(r)$ уменьшается не так быстро, как составляющая V_0 в выражении (7.89), соответствующая отталкиванию, и поэтому некоторое превышение этого сечения по сравнению с газокинетическим по-прежнему остается (см. § 6, п. 5).

Что касается зависимости эффективного сечения от относительной скорости, то следует отметить, что в случае точного резонанса эффективное сечение передачи монотонно уменьшается по мере увеличения скорости примерно как $v^{-2s^{-1}}$, если $U(r) \sim Cr^{-s}$.

До сих пор мы полагали, что две сталкивающиеся системы идентичны независимо от того, находится ли одна из них в возбужденном состоянии или имеет добавочный электрон. Однако при условии, что изменение энергии внутреннего движения равно нулю, полученные выводы справедливы и в том случае, когда системы не идентичны. Тогда асимптотическая форма для $U(r)$ будет иметь вид Cr^{-s}, где $s = p + q + 1$. Здесь p — порядок электрического момента, связанного с переходом в первом атоме, а q — во втором. Если речь идет об обмене электроном или о переходе типа $s - s$, то $U(r)$ уменьшается экспоненциально.

3. СЛУЧАЙ НЕТОЧНОГО РЕЗОНАНСА

Теперь мы должны вернуться к таким столкновениям (сопровождающимся передачей), при которых резонанс является неточным, а ΔE — конечной величиной. Однако анализ теперь уже не так прост, как в случае точного резонанса. Можно, правда, идентифицировать функцию, соответствующую упоминавшейся выше функции $U(r)$, значение которой существенно при определении эффективного сечения передачи и которая имеет такие же свойства, как и в случае точного резонанса. Однако взаимодействие между атомами, когда они находятся в исходных состояниях, уже не может описываться функцией вида (7.89). Вместо этого возможен только один вид взаимодействия, когда атомы находятся в начальных состояниях, и другой, — когда они находятся в конечных состояниях. При $\Delta E = 0$ функция $U(r)$ проявляется исключительно в виде потенциала рассеяния, определяющего эффективное сечение передачи, при $\Delta E \neq 0$ этот эффект уменьшен благодаря интерференции волн относительного движения. длины которых, соответствующие исходному и конечному состояниям, уже не равны друг другу. Только таким путем можно объяснить уменьшение эффективного сечения передачи при возрастании ΔE.

Рассмотрим процесс передачи возбуждения при неполном резонансе, а именно $A' + B \rightarrow A + B'$. Пусть V_i' и V_f' — взаимодействия между атомами соответственно в исходном и конечном состояниях. При этом любыми видоизменениями, связанными с возможностью передачи возбуждения, будем пренебрегать. На фиг. 198, *а* приведены соответствующие кривые потенциальной энергии V_i и V_f, включающие внутреннюю энергию возбуждения. Если на некотором расстоянии R имеем $V_i' \sim V_f' = \Delta E$, то кривые V_i и V_f пересекаются. В соответствии с тем, пересекаются ли эти кривые или не пересекаются, можно различать два случая взаимодействия.

Случай, когда кривые пересекаются [1]). Пересечение имеет место только в том случае, когда возможностью передачи пренебрегают. Когда же она

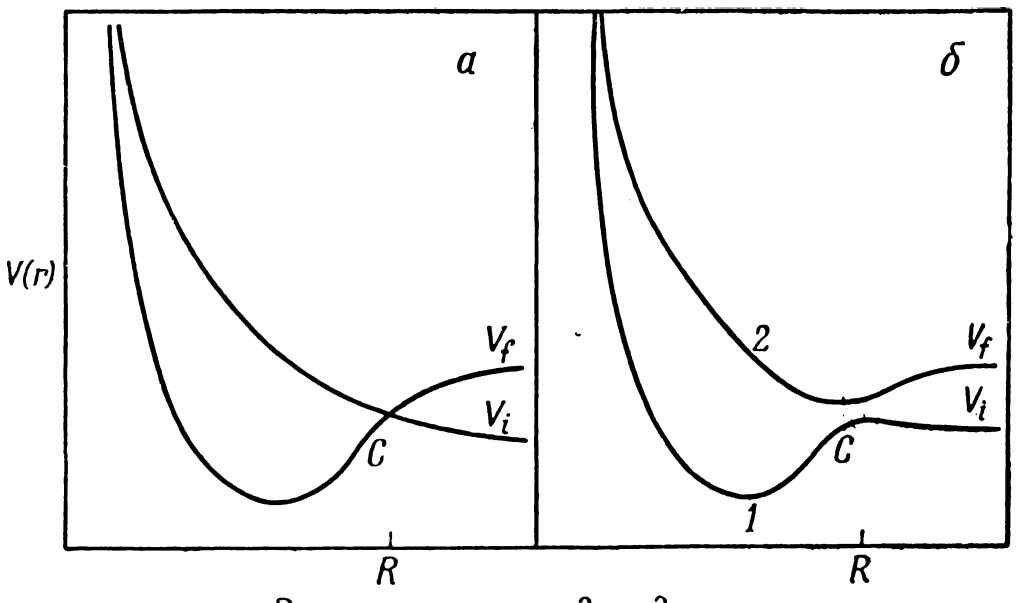
---

[1]) Работа [193], в которой приведены ссылки на предшествующие работы этих авторов, посвящена теоретическим исследованиям столкновений между тяжелыми частицами с пересечением и псевдопересечением кривых потенциальной энергии. Авторы пользуются формулой Ландау — Ценера с учетом эффекта орбитального вырождения. — *Прим. ред.*

учитывается, оба взаимодействия должны быть заменены на

$$V_i' + V_f' \pm [(V_i' - V_f')^2 + \tfrac{1}{4} U^2]^{1/2} \qquad (7.92)$$

и могут быть представлены кривыми *1* и *2* на фиг. 198, *б*. Теперь кривые уже не пересекаются. В точке C при $r = R$ расстояние между кривыми минимально и составляет величину порядка $|U(R)|$. Если предположить, что столкновение происходит бесконечно медленно, взаимодействие будет все время иметь форму кривой *1* (фиг. 198, *б*) и атомы будут сближаться и снова расходиться, оставаясь в исходном состоянии. Однако когда столкновение происходит с конечной скоростью, процесс может протекать иначе. При сближении атомов в соответствии с кривой *1* имеется вероятность того, что произойдет скачок на кривую *2*. В точке C эта вероятность достигает резкого максимума, и можно считать, что только в этой точке она имеет конечную величину. Если вероятность перехода на кривую *2* есть P, то вероятность того, что после прохождения точки C взаимодействие будет следовать кривой *1*, равна $1 - P$. В конце концов атомы достигнут расстояния наибольшего сближения и затем снова начнут расходиться. Вероятность перехода в точке C опять будет равна P. Вероятность того, что после увеличения расстояния за точкой C атомы будут подчиняться закону взаимодействия (кривая *2*), будет поэтому равна $(1-P)P + P(1-P)$. Первое слагаемое представляет собой вероятность того, что при обратном следовании по кривой *1* в точке C произойдет скачок, а второе слагаемое — вероятность того, что при обратном следовании по кривой *2* этот скачок не произойдет. Таким образом, вероятность перехода равна $2P(1-P)$.



Фиг. 198. Пересечения кривых потенциальной энергии.
а — при отсутствии взаимодействия между кривыми они следуют V_i и V_f и пересекаются в точке C; *б* — взаимодействие разделяет их на кривые *1* и *2*, которые в точке C не пересекаются, а только приближаются друг к другу.

Прежде чем применить эти рассуждения к определению эффективного сечения, отметим, что вероятность P зависит от относительного момента количества движения сталкивающихся атомов $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$. Этому моменту количества движения соответствует классическое эффективное сечение $(2l+1)\pi/k^2$, где $k\hbar$ — относительный импульс двух атомов (см. гл. 3, § 2, п. 2). Поэтому эффективное сечение передачи будет равно

$$Q_t = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1)\, 2P_l (1 - P_l). \qquad (7.93)$$

Вероятность P_l вычислялась Ландау [130], Ценером [131] и Штукельбергом [132]. Она определяется выражением

$$P_l = e^{-2\delta_l},$$

где

$$\delta_l = \frac{(2\pi)^{3/2} U^2(R)\, h}{\left| \dfrac{dV_i'}{dr} - \dfrac{dV_f'}{dr} \right|_R v_l} \qquad (7.94)$$

и v_l — относительная скорость атомов, относительный момент количества движения которых в точке пересечения равен $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$. Эта формула справедлива при условии, что v_l, определяемое выражением

$$(\hbar/M)[k^2 - (8\pi^2 MV_i'/h^2) - l(l+1)/R^2]^{1/2},$$

отлично от нуля. Если это не так, то значение P_l пренебрежимо мало. Величина l_0 (то значение l, при котором v_l стремится к нулю) будет велика для всех газокинетических столкновений, и поэтому

$$Q_t \approx \frac{4\pi}{k^2}\int_0^{l_0} le^{-2\delta_l}(1 - e^{-2\delta_l})\,dl. \qquad (7.95)$$

Интересно отметить, что значение вероятности $P(1-P)$ мало не только тогда, когда мал потенциал $U(R)$, но и в противоположном крайнем случае, когда потенциал $U(R)$ велик, скорость v_l мала или наклоны функций V_i' и V_f' мало отличаются друг от друга. Первый случай есть случай слабого взаимодействия, второй — случай почти адиабатических условий.

Случай, когда точка пересечения отсутствует. Если точка пересечения отсутствует, атомы, тем не менее, могут находиться на расстоянии R друг от друга, при котором $V_i' \sim V_f' + |\Delta E| \doteq |U(R)|$.

Такая точка является критической, вблизи которой может произойти переход, так же как и вблизи точки пересечения. В обоих случаях расстояние между кривыми составляет величину порядка $|U(R)|$. Поэтому можно было бы ожидать, что будет справедлива формула, подобная формуле (7.94), но в которой разность $|(dV_i'/dr) - (dV_f'/dr)|_R$ должна быть заменена величиной $(dv/dr)_R$. Хотя это и не было доказано в общем виде, Штукельберг [132] показал, что, когда $U(r)$ имеет форму C/r^s и V_i' и V_f' пренебрежимо малы,

$$P_l = e^{-2\delta_l}$$

и

$$\delta_l = 2\pi\,\frac{[U(R)]^2 M_s}{h(dU/dr)_R v_l}, \qquad (7.96)$$

где M_s, зависящая от s, по порядку величины равна единице, а v_l отлично от нуля. Это выражение справедливо при $l < l_0 (= kR)$. Однако пренебречь вкладом относительных моментов количества движения, бо́льших чем $[l_0(l_0+1)]^{1/2}\hbar$, в этом случае нельзя, и поэтому Штукельберг предложил приближенное выражение также для определения p_l. При этом

$$Q_t \approx \frac{4\pi}{k^2}\int_0^{l_0} le^{-2\delta_l}(1 - e^{-2\delta_l})\,dl + \frac{2\pi}{k^2}\int_{l_0}^{\infty} lp_l\,dl. \qquad (7.97)$$

Если отсутствует и точка пересечения R и критическая область в том смысле, как это было описано выше, то с заметной вероятностью будут происходить только такие переходы, которые проходят через две стадии, при условии, что имеется третья кривая потенциальной энергии, которая либо пересекает обе кривые, либо имеет критические области по отношению к обеим кривым. Однако даже в этом случае полная вероятность будет сильно уменьшена вследствие того, что должно произойти два перехода.

Применение формул. При рассмотрении процессов передачи возбуждения случай существования критической области имеет гораздо большее

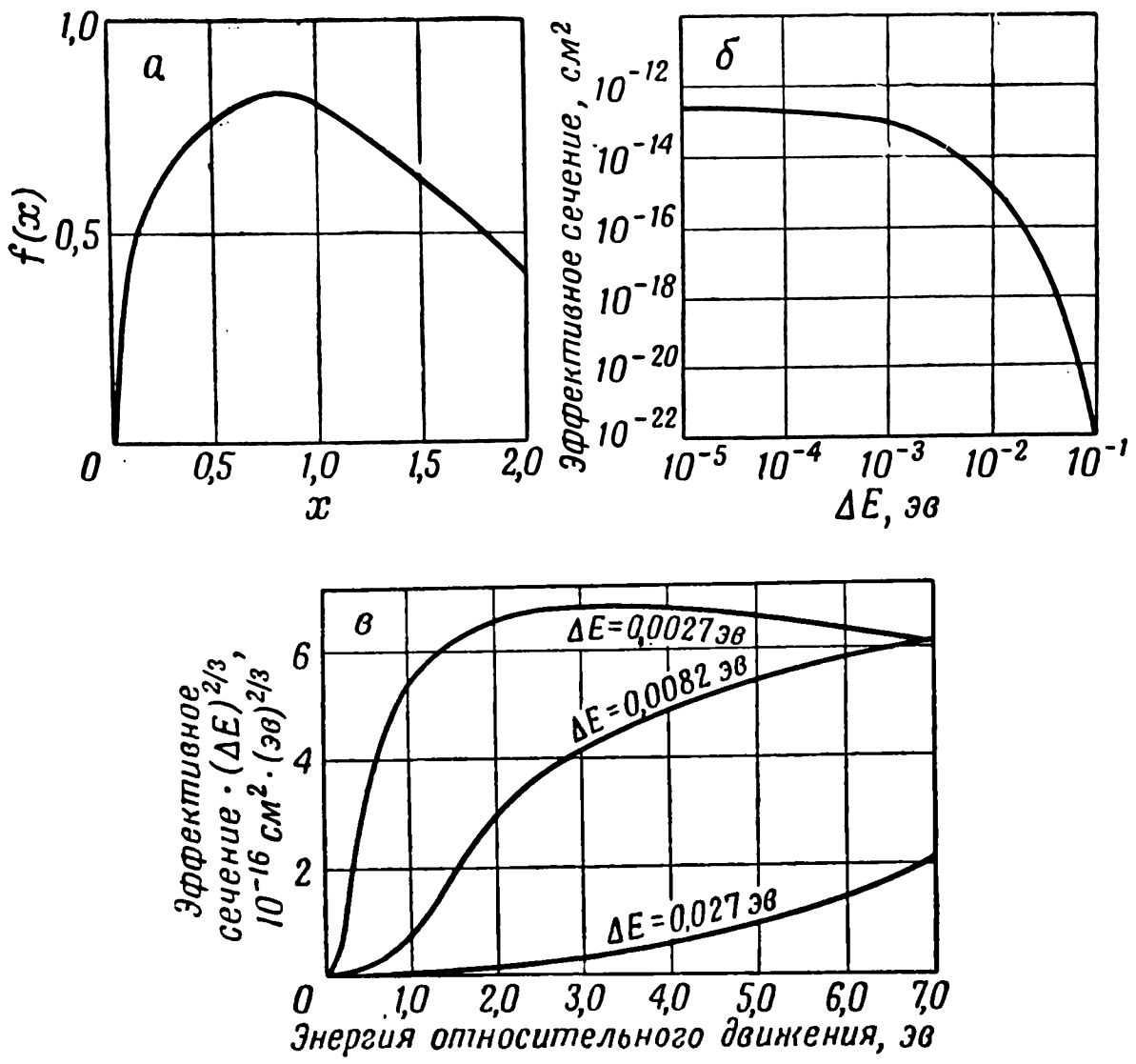
значение, чем случай, когда имеется точка пересечения. Пользуясь выражением (7.97) и полагая $U(r) \sim -C/r^s$, Штукельберг нашел, что

$$Q_t = \pi \left(\frac{C}{|\Delta E|}\right)^{2/s} f \frac{\Delta E^{s-1/s} C^{1/s}}{\hbar v}, \tag{7.98}$$

где

$$f(x) = \frac{8 M_s x}{s}, \qquad x \ll 1,$$
$$= 32 N_s x^{s-1} e^{-2x}, \qquad x \gg 1;$$

здесь N_s — коэффициент, по порядку величины равный единице, зависящий от s. Функция $f(x)$ для случая $s=3$ приведена на фиг. 199, *а*.



Фиг. 199. *а* — функция $f(x)$, входящая в формулу Штукельберга для эффективного сечения передачи возбуждения; *б* и *в* — теоретическая зависимость эффективного сечения передачи Q_t от разности энергий ΔE и относительной скорости столкновения v; *б* — зависимости от ΔE при постоянной v ($=1{,}25\sqrt{в}$ для атомов с массой 4); *в* — зависимость от v при трех значениях ΔE. Шкала энергии соответствует случаю взаимодействия двух атомов He ($M=4$)

При $s=3$ и $\Delta E=0$ (точный резонанс) получаем выражение (7.32). Когда

$$\frac{\Delta E^{2/3} C^{1/3}}{\hbar v} \gg 1, \tag{7.99}$$

что соответствует почти адиабатическим условиям [см. (7.87)], эффективное сечение передачи Q_t уменьшается как $\Delta E^{2/3} e^{-2\Delta E^{2/3} C^{1/3}/\hbar v}$, если скорость v постоянна. На фиг. 199, *б* приведена зависимость Q_t от ΔE при $C = \varepsilon^2 a_0^2$ и энергии атомов аргона, равной 1,6 *эв*. На кривой ясно виден резко резонансный характер.

Зависимость Q_t от скорости при данном значении ΔE имеет вид $v^2 e^{-a/v}$, где $a = 2\Delta E^{2/3} C^{1/3}/\hbar$. Сечение достигает максимального значения, равного примерно $\pi (C/\Delta E)^{2/3}$, при скорости порядка $(C\Delta E^2)^{1/3}/\hbar$ и падает как v^{-1} при более высоких скоростях. На фиг. 199, *в* приведено несколько типичных

примеров этой зависимости. Они подтверждают правильность общей картины, приведенной в п. 1. Видно, что скорость возрастания до максимума увеличивается при уменьшении ΔE.

Аналогичные результаты были получены и для других значений s, за исключением того, что, согласно (7.98), $Q_t = 0$ в случае точного резонанса, затем достигает максимума при небольших значениях ΔE, после чего уменьшается. В соответствии с тем, что говорилось в § 3, п. 3, ясно, что при $\Delta E = 0$ сечение не может быть точно равно нулю. Таким образом, предположения, принятые при выводе (7.98), должны нарушаться, когда ΔE мало. Зависимость Q_t от ΔE, вероятно, следует резонансной кривой подобно тому, как это было в случае $s = 3$.

Для большинства столкновений, сопровождающихся обменом электрона (перезарядкой), точка пересечения существует. Так, при столкновении между ионом и атомом взаимодействие V_i будет меняться, как $\alpha\varepsilon^2/r^4$, где α — поляризуемость атома. Поэтому точка пересечения будет иметь место при $R = [(\alpha_1 - \alpha_2)\,\varepsilon^2/\Delta E]^{\frac{1}{4}}$, где α_1 и α_2 — поляризуемости нейтральных атомов соответственно до и после передачи заряда. При малом ΔE значение R будет очень большим, но эффективное сечение перезарядки при этом будет намного меньше πR^2. Это объясняется тем, что в подобных случаях $U(r)$ падает экспоненциально при увеличении r и при больших расстояниях будет настолько мало, что величина P_t в формуле (7.94) будет также очень невелика. Используя выражение (7.95), можно получить зависимость Q_t от ΔE, которая имеет почти такой же вид, как и в случае передачи возбуждения при $s > 3$, хотя при больших ΔE скорость уменьшения значительно больше. В области, очень близкой к точному резонансу, приближения перестают быть справедливыми, однако почти не остается сомнений в том, что процесс перезарядки имеет резонансный характер.

Дальнейшие экспериментальные данные, относящиеся к почти адиабатическим столкновениям между атомами, будут приведены и рассмотрены в гл. 8, § 6 в связи с процессами возбуждения и ионизации пучками однородных ионов и нейтральных атомов и процессами перезарядки. В гл. 10, § 2, п. 3 столкновения положительного и отрицательного ионов, сопровождающиеся их взаимной нейтрализацией благодаря перезарядке, будут рассмотрены с точки зрения теории „точки пересечения“.

Если переходы происходят с нарушением правил отбора спина, правило Вигнера (см. § 8, п. 2) соблюдается вследствие малого значения функции $U(r)$. Почему при этом такие реакции передачи, как (7.74), все же протекают с высокой вероятностью, далеко не ясно. Несмотря на то, что в подобных случаях $U(r)$ не будет стремиться к точно нулевому значению, что связано с существованием спин-орбитального взаимодействия, приводящего к некоторому добавлению триплетного характера к синглетному состоянию, и, наоборот, эти эффекты в легких атомах, например в гелии, будут очень малы.

4. ВЫВОДЫ

Теперь можно подвести итоги и перечислить выводы, полученные на основании экспериментальных результатов и подтвержденные теоретическим рассмотрением:

а) Эффективное сечение столкновения между двумя атомами с начальной относительной скоростью v, при котором энергия внутреннего движения изменяется на величину ΔE, будет мало по сравнению с газокинетическим, если

$$\frac{a\,|\Delta E|}{\hbar v} \gg 1,$$

где a — величина порядка газокинетического радиуса.

б) Эффективное сечение отдельного процесса передачи заряда или возбуждения при фиксированном значении начальной относительной скорости, когда сталкиваются одинаковые системы, по мере увеличения $|\Delta E|$ быстро уменьшается от максимального значения, которое достигается при точном резонансе или вблизи него.

в) Максимальное эффективное сечение не намного превышает газокинетическое, за исключением тех случаев, когда в каждом сталкивающемся атоме передача возбуждения связана с разрешенным оптическим переходом.

г) При постоянных ΔE и a эффективное сечение быстро возрастает с увеличением относительной скорости до тех пор, пока $a|\Delta E|/h\upsilon$ не достигнет значения порядка единицы, после чего оно медленно уменьшается. В случае точного резонанса эффективное сечение по мере увеличения υ от нулевого значения медленно уменьшается.

§ 11. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. СТОЛКНОВЕНИЯ, В КОТОРЫХ УЧАСТВУЮТ МОЛЕКУЛЫ

В случае столкновений, в которых участвует более двух атомов, ход реакции уже не будет полностью определяться характером относительного движения, т. е. одиночной серией кривых потенциальной энергии. Потенциальная энергия данного состояния многоатомной системы будет зависеть более чем от одной координаты, определяющей конфигурацию системы. Даже в простейшем случае, когда в столкновении участвуют три атома, например в процессе тушения излучения возбужденных атомов двухатомными молекулами, требуются три такие координаты и вместо кривой потенциальной энергии данного электронного состояния необходимо учитывать трехмерную гиперповерхность потенциальной энергии.

Ход реакции может быть представлен траекторией точки, описывающей состояние системы, на этой поверхности [1]), начиная от данных начальных условий. Если следовать по этой траектории, вероятность перехода на другую гиперповерхность, соответствующую другому электронному состоянию, будет всюду пренебрежимо малой, за исключением случая, когда эти поверхности пересекаются. Чтобы исследовать условия скачка, можно принять принцип Франка — Кондона. Будем считать, что координаты, определяющие конфигурацию системы, и скорости в процессе электронного перехода остаются неизменными. Вероятность того, что произойдет скачок, зависит от некоторой величины, определяемой такой формулой, как (7.94), причем наклон функций V_i и V_f и компонента скорости υ берутся вдоль касательной к траектории рассматриваемой точки в месте пересечения гиперповерхностей. Хотя обычно не может быть и речи о том, чтобы даже детально проследить возможные пути реакции во всех простейших случаях, все же имеются две общие особенности, отличающие многоатомные столкновения от двухатомных. Эти особенности возникают в связи с существованием при многоатомных столкновениях дополнительных степеней свободы.

В случае двухатомных столкновений вероятность реакции может быть малой при отсутствии как пересечения соответствующих кривых потенциальной энергии или критической области между ними, так и третьей кривой, которая взаимодействует с ними обеими. В случае многоатомных столкновений вероятность реакции намного больше вследствие большего числа степеней свободы точки, изображающей состояние системы.

---

[1]) См. [133], гл. III.

Второй эффект, который также приводит к увеличению вероятности реакции, заключается в том, что вероятность обратного электронного перехода на поверхностную траекторию очень мала. Траекторий имеется так много, что вероятность того, что траектория изображающей точки будет дважды проходить через пересечение двух гиперповерхностей, обычно пренебрежимо мала. Вероятность того, что электронный переход сохранится до конца процесса столкновения, будет определяться уже не величиной $2P(1-P)$, а просто P, если пользоваться той же системой обозначений, что и при выводе формулы (7.93). Если точка пересечения соответствует не слишком большому расстоянию между атомами и не действуют никакие правила отбора (такие, как запрет изменения мультиплетности), эта вероятность по порядку величины будет близка к единице. В случае двухатомного столкновения множитель $(1-P)$, учитывающий изменение процесса при расхождении атомов, очень сильно уменьшает вероятность сохранения перехода. При многоатомных столкновениях эта вероятность остается большой.

Вероятность обратного перехода может иметь тем не менее заметную величину даже в случае многоатомных столкновений, если расстояние между гиперповерхностями взаимодействия мало в достаточно широкой области. Так, вероятность перехода, сопровождающегося значительным изменением энергии электрона, может быть выше вероятности такого перехода, когда это изменение мало. Это прямо противоположно тому, что имеет место в случае двухатомного столкновения, когда резонансный эффект проявляется в той мере, в какой происходит изменение энергии электрона. Не следует, однако, считать, что в случае многоатомных столкновений значительная часть энергии электрона переходит в энергию относительного движения. В общем случае эта энергия переходит в энергию колебательного движения молекулы. Если происходит скачок на другую гиперповерхность потенциальной энергии, почти наверняка изменяется кривизна траектории точки, изображающей состояние системы, что соответствует возбуждению колебательных степеней свободы.

Суммируя эти выводы, можно ожидать, что в процессе тушения возбужденных атомов молекулы будут гораздо более эффективными и что наибольшие эффективные сечения связаны, по-видимому, с большими изменениями возбужденного состояния электрона. Однако если изменение слишком велико, то при отсутствии пересечения соответствующих гиперповерхностей или третьей гиперповерхности, пересекающей две первые, даже в случае многоатомных столкновений эффективное сечение может быть малым[1]). Избыток энергии, освобождаемой в процессе тушения, будет расходоваться главным образом на возбуждение колебательных движений молекул.

Эти выводы в общем находятся в согласии с данными о процессе тушения. На основе работы Мейджи и Ри [135] Лайдлер [134] детально рассчитал процесс тушения излучения натрия молекулами водорода и галоидов. Для упрощения задачи он предположил, что достаточно характерным для некоторого среднего случая является такой процесс столкновения, в ходе которого все три атома остаются колинеарными. Тогда число координат, описывающих конфигурацию системы, сводится к двум, одна из которых определяет расстояние между атомами молекулы, а другая — расстояние от одного из атомов молекулы до атома натрия. Сопоставляя эффективности атомарного и молекулярного водорода в процессе тушения, Лайдлер сначала показал, что потенциальные кривые одинаковой мультиплетности, полученные из взаимодействия нормального атома водорода с атомом натрия в основном состоянии ^2S и возбужденном состоянии ^2P, не пересекаются.

---

[1]) Этим объясняется то, что эффективное сечение дезактивации $O(^1S)$ молекулами O_2 в измерениях Квайфта и Вегарда (см. § 9) оказалось небольшим.

Кривая, полученная из взаимодействия

$$Na^+ (^1S) + H^- (^1S),$$

пересекается с нижней кривой, полученной из взаимодействия

$$Na (^2P) + H (^2S),$$

но минимум ее недостаточно глубок, чтобы она могла пересечь кривую взаимодействия $Na (^2S) + H (^2S)$. Эффективность тушения атомарным водородом поэтому очень мала. С другой стороны, в случае молекулярного водорода оказалось, что поверхность потенциальной энергии, соответствующая кривой взаимодействия

$$Na^+ (^1S) + H^- (^1S)$$

при удалении второго атома молекулы в бесконечность, пересекает *обе* поверхности, соответствующие кривым взаимодействия $Na (^2S) + H (^2S)$ и $Na (^2P) + H (^2S)$ при расстояниях между атомами $H — H$, несколько превышающих равновесные значения для H_2. Таким образом, эффективность молекулярного водорода в процессе тушения очень велика, так как эффективное сечение этого процесса по порядку величины равно πR^2, где R — расстояние между Na и H в самой внутренней точке пересечения. Оценка Лайдлера дает правильный порядок величины R (см. табл. 45). Примерно так же обстоит дело и в случае галоидов. Однако эффективное сечение здесь больше, так как точка пересечения имеет место при большем расстоянии между атомами натрия и галоида.

Подобный же анализ был применен Лайдлером [136] к рассмотрению тушения излучения возбужденных атомов ртути и кадмия. В § 8 были приведены данные, указывающие на то, что, если азот в процессе тушения обусловливает переход в состояние, близкое к метастабильному, тушение водородом связано с переходом в возбужденное состояние. В присутствии ртути происходит диссоциация водорода. Процесс тушения излучения кадмия сопровождается образованием гидрида кадмия:

$$Cd (^3P_1) + H_2 \rightarrow CdH + H. \qquad (7.100)$$

В соответствии с общими соображениями, изложенными выше, водород должен быть более эффективным, чем азот, так как в этом случае процесс тушения связан с большим изменением энергии электрона. Это находится в согласии с экспериментальными данными [1]). По-видимому, с азотом нет общего взаимодействия, которое могло бы сделать возможным переход в основное состояние.

Проследив вероятную траекторию точки, изображающей состояние системы, в процессе тушения излучения водородом, Лайдлер нашел, что тушение излучения ртути может рассматриваться как передача электронного возбуждения вида

$$\begin{gathered} Hg (^3P_1) + H_2 (^1\Sigma_g^+) \rightarrow Hg (^1S_0) + H_2 (^3\Sigma_u^+), \\ H_2 (^3\Sigma_u^+) \rightarrow 2H (^2S), \end{gathered} \qquad (7.101)$$

в котором молекула водорода возбуждается в нестабильное состояние (см. гл. 4, § 5, п. 1). В этом случае начальным состоянием комбинированной системы является триплет. Эта поверхность, а также поверхность, соединяющая кривые для состояний $HgH (^2\Sigma^+)$ и $H_2 (^3\Sigma_u^+)$ двухатомных молекул, когда атомы H и Hg соответственно удалены на большие расстояния, пересекаются третьей поверхностью, соответствующей полярному состоянию той

[1]) То обстоятельство, что эффективное сечение невелико, может быть объяснено отчасти тем, что при повторном столкновении метастабильный уровень $^3P_1$ заселяется заново и это приводит к ослаблению эффекта тушения.

же мультиплетности. Минимум на этой второй поверхности, который имеет место при значительном удалении атома H, характеризует молекулу HgH, но передача избыточной энергии колебательному движению внутри этой молекулы происходит, по-видимому, настолько эффективно, что это, как указывалось выше, вызывает диссоциацию, приводящую, по существу, к указанной выше реакции. Похоже, что подобным же путем происходит диссоциация водорода под действием метастабильных атомов ксенона [136]. С другой стороны, при взаимодействии с кадмием образующаяся молекула CdH является стабильной, так как избыточной энергии в этом случае недостаточно, чтобы вызвать диссоциацию [1]).

Лайдлер [137] [2]) исследовал также эффективность углеводородов в процессе тушения излучения, но рассмотрение этих вопросов завело бы нас слишком далеко в область фотохимии.

Возникает еще один вопрос. При рассмотрении эффективности неупругих столкновений, в которых участвуют молекулы, часто предполагалось, что для колебательной энергии применимы те же соображения, что и для энергии электронов, и что, как и в § 10, п. 1, здесь применялся критерий резонанса. Квантование колебательных уровней до сих пор не принималось в расчет, и это, по-видимому, не имеет большого значения, за исключением тех случаев, когда возможное изменение энергии электрона мало и сравнимо с разностью энергий наинизших колебательных уровней молекулы. Земанский [138], предположив, что переход в метастабильное состояние сопровождается возбуждением молекулярных колебаний, получил данные, подтверждающие существование резонансного эффекта в процессе тушения резонансного излучения ртути различными молекулами. Позже было показано, что процесс тушения многими из этих молекул имеет химический механизм, и поэтому данных, которые могли бы свидетельствовать за или против резонансного эффекта, недостаточно.

§ 12. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЯМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ВЕРОЯТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Мы рассмотрели целый ряд процессов столкновения, при которых энергия электронов переходит как в энергию молекулярных колебаний, так и в энергию относительного движения. В настоящем параграфе будут рассмотрены столкновения, при которых происходят изменения вращения и колебания молекулы, не сопровождающиеся электронными переходами. Обсуждение преобразований энергии, связанных с вращением молекул, удобнее отложить до тех пор, пока не будут рассмотрены изменения энергии колебаний.

Для определения условий, при которых столкновение будет почти адиабатическим по отношению к изменениям энергии колебаний, можно воспользоваться тем же способом рассмотрения, какой применялся в § 10, п. 1. Так, условие (7.87) указывает на то, что вероятность возбуждения колебаний при столкновении будет мала, если

$$\frac{a\nu}{v} \gg 1. \qquad (7.102)$$

---

[1]) В работе [194] предлагается метод определения энергии диссоциации молекулы азота который позволяет выбрать одно из трех возможных известных в литературе значений, равных 7,38; 8,57 и 9,76 *эв.— Прим. ред.*

[2]) См. также [82].

В этом выражении $h\nu$ — энергия кванта, возбуждающего колебания; a/v — время столкновения; a может быть принято равным по порядку величины газокинетическому радиусу, а v — относительной скорости сталкивающихся систем, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, если на них не действует значительная сила притяжения, как это имеет место в случае, когда существует химическое сродство между атомами сталкивающихся систем. Если же сила притяжения действует, то относительное движение в процессе столкновения может быть настолько сильно ускорено, что истинное значение v может оказаться намного бо́льшим.

Условие (7.102) может быть представлено в несколько иной форме, которая иногда более удобна. Если d — амплитуда колебаний и M — приведенная масса колеблющейся системы, то

$$d \approx \left(\frac{\hbar}{\pi\nu M}\right)^{1/2},$$

и (7.102) принимает вид

$$\frac{a}{d}\left(\frac{\hbar\nu}{\pi M v^2}\right)^{1/2} \gg 1.$$

При газокинетических условиях

$$v^2 \approx \frac{\varkappa T}{M_1},$$

где M_1 — масса более легкой молекулы, участвующей в столкновении, а T — абсолютная температура. Таким образом, имеем окончательно условие

$$\frac{a}{d}\left(\frac{\hbar\nu M_1}{\pi\varkappa T M}\right)^{1/2} \gg 1, \qquad (7.103)$$

при соблюдении которого вероятность возбуждения колебаний квантом $h\nu$ должна быть небольшой.

Для большинства молекул $h\nu$ больше $\varkappa T$ только в случае переходов между наиболее глубокими колебательными уровнями, когда $a \gg d$. Вероятность дезактивации колебательного состояния будет, конечно, при этих условиях мала. С другой стороны, если $h\nu < \varkappa T$, то это условие еще может удовлетворяться, так как $a \gg d$, но если отношение $h\nu/\varkappa T$ достаточно мало, вероятность возбуждения или дезактивации на одно столкновение будет близка к единице.

Как мы увидим в п. 2—4, экспериментальные данные воспроизводят эти особенности. Дисперсия звука обусловлена незначительностью дезактивации колебательных состояний, когда условие (7.103) удовлетворяется, но $h\nu < \varkappa T$. С другой стороны, при изучении полос сенсибилизированной флюоресценции были обнаружены такие случаи, когда отношение $h\nu/\varkappa T$ было настолько малым, что условие (7.103) не выполняется и обмен энергией между колебательным и поступательным движениями происходит свободно. Эти вопросы будут более подробно рассмотрены в п. 6, после того как будут приведены соответствующие экспериментальные данные.

Рассматривая теперь возбуждение вращательного движения, можно получить условие относительно вероятности этого процесса на одно столкновение. Подставляя в выражение (7.87) значение

$$\Delta E = \frac{1}{2} I\omega^2,$$

где момент количества движения $I\omega$ по порядку величины равен $\hbar$, это условие принимает вид

$$\frac{a\hbar}{4\pi I v} \gg 1.$$

Следующая подстановка $I = MR^2$, где M — приведенная масса для внутримолекулярного движения, а R — величина порядка внутриатомных расстояний, приводит к условию

$$\frac{a}{8\pi^2 R^2}\frac{h}{Mv} \gg 1. \tag{7.104}$$

Во всех случаях, за исключением возбуждения вращения легких молекул при очень низкой температуре, длина волны h/Mv очень мала по сравнению с a или с R, которые имеют один и тот же порядок величины, и поэтому условие не удовлетворяется. В соответствии с этим следует ожидать, что возбуждение или дезактивация молекулярного вращения в газокинетических столкновениях будет происходить с высокой вероятностью [1]). Это в общем подтверждается приведенными в п. 7 экспериментальными данными.

2. ДИСПЕРСИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА УЛЬТРАВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

Хорошо известная формула Лапласа, определяющая скорость звука v в газе

$$v = \left(\frac{p\gamma}{\rho}\right)^{1/2}, \tag{7.105}$$

где p — давление газа; ρ — его плотность; γ — отношение удельных теплоемкостей газа, не содержит зависимости от частоты. Если учесть вязкость, теплопроводность и излучение, то можно найти коэффициент поглощения α/λ, где

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{v\rho\lambda}\left(\frac{4}{3}\mu + \frac{\gamma - 1}{c_p}K\right); \tag{7.106}$$

здесь μ — вязкость; K — теплопроводность; λ — длина волны; c_p — молярная удельная теплоемкость при постоянном давлении. При этом получается слабая зависимость скорости звука от его частоты. Этого, однако, слишком мало, чтобы можно было объяснить наблюдаемую дисперсию звука высокой частоты. Наблюдаемое поглощение в той же области частот также намного больше того, которое определяется формулой (7.106) и, кроме того, меняется с частотой. Было обнаружено, что формулы классической теории (7.105) и (7.106) справедливы только для моноатомных газов.

Впервые объяснение этих аномалий было предложено Герцфельдом и Райсом [139], после чего рядом авторов была разработана детальная теория [2]). Формула Лапласа получена в предположении, что тепловые изменения, возникающие при прохождении звуковой волны через газ, совершаются настолько медленно, что изменения возбуждения всех тех степеней свободы, которые вносят заметный вклад в величину удельной теплопроводности, следуют за ними с очень малым временем запаздывания. Если же это не так, то эффективная удельная теплопроводность, а следовательно, и скорость распространения будут зависеть от частоты. Кроме того, будут заметно отличаться фазы между флюктуациями давления и плотности, что приведет к увеличению поглощения.

Представим это теперь в более точных выражениях и посмотрим, как можно определить скорости возбуждения и дезактивации колебаний при столкновении из измерений дисперсии и поглощения. Рассмотрим простейший случай, когда эффект возникает благодаря тому, что скорость переходов между основным уровнем и первым возбужденным колебательным уровнем мала.

---

[1]) По вопросу о неупругих столкновениях молекул и возбуждении колебательных и вращательных уровней см., например, работы [195, 196].— *Прим. ред.*

[2]) См., например, [140—144].

В качестве исходной можно принять ту же формулу (7.105), представив вместо отношения γ выражение $1+R/c_v$, где c_v — молярная удельная теплоемкость при постоянном объеме, а R — газовая постоянная. Единственное изменение заключается в том, что теплоемкость c_v должна рассматриваться как комплексная функция c_ω частоты $\omega/2\pi$, мнимая часть которой соответствует разности фаз между флюктуациями давления и плотности. Если комплексную скорость v представить, например, в виде $V[1+(i\alpha/4\pi)]$, то коэффициент поглощения, как и в выражении (7.106), будет приближенно определяться величиной α/λ.

Обозначим через c_ω эффективную удельную теплоемкость при частоте ω, а через c_∞ — предел этой теплоемкости при бесконечно высоких частотах. При этих частотах колебательная степень свободы уже не играет заметной роли в удельной теплоемкости в противоположность тому, что имеет место при меньших частотах. Следовательно, если имеется разность энергий между основным и первым возбужденным состояниями, то

$$c_\omega - c_\infty = \frac{h\nu\,\Delta n_1}{\Delta T},$$

где n_1 — число таких молекул на моль, у которых возбуждено колебательное движение.

Скорость изменения n_1 во времени определяется выражением

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -k_1 n_1 + k_0 n_0,$$

где k_1 — число столкновений, приводящих к дезактивации возбужденной молекулы в 1 *сек*, а k_0 — число таких столкновений в 1 *сек*, которые приводят к возбуждению молекулы, находящейся в основном состоянии. Они связаны соотношением

$$\frac{k_0}{k_1} = ge^{-h\nu/\varkappa T},$$

где g — отношение статистических весов основного и возбужденного колебательного состояний.

Если нарушения происходят периодически с частотой $\omega/2\pi$, производную $\partial/\partial t$ можно заменить величиной $i\omega$:

$$i\omega n_1 = -k_1 n_1 + k_0 n_0,$$

и поскольку $n_0 + n_1$ — постоянная величина, то

$$\Delta n_1 = \frac{n_0 \Delta k_0 - n_1 \Delta k_1}{i\omega + k_0 + k_1}.$$

Далее имеем

$$\frac{\Delta n_1}{(\Delta n_1)_{\omega=0}} = \frac{k_0 + k_1}{i\omega + k_0 + k_1},$$

и поэтому

$$h\nu \frac{\Delta n_1}{\Delta T} = h\nu \left(\frac{\Delta n_1}{\Delta T}\right)_{\omega=0} \frac{k_0 + k_1}{(i\omega + k_0 + k_1)}.$$

Следовательно,

$$c_\omega - c_\infty = \frac{k_0 + k_1}{i\omega + k_0 + k_1}(c_0 - c_\infty),$$

где c_0 — удельная теплоемкость при очень низких частотах. Это дает

$$v^2 = \frac{p}{\rho}\left[1 + R\frac{1 + i\omega\beta}{c_0 + i\omega\beta c_\infty}\right], \qquad (7.107)$$

где $k_0 + k_1 = 1/\beta$.

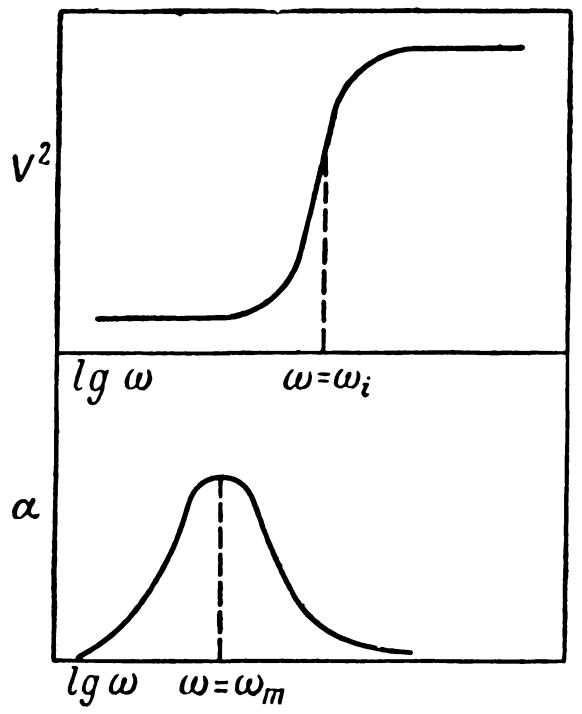
Во всех практически важных случаях мнимая часть v мала, поэтому с достаточным приближением получаем

$$V^2 = \frac{V_0^2\omega_i^2 + V_\infty^2\omega^2}{\omega_i^2 + \omega^2}, \tag{7.108}$$

$$\alpha = \frac{2\pi\left(V_\infty^2 - V_0^2\right)\omega_i\omega}{V_0^2\omega_i^2 + V_\infty^2\omega^2}; \tag{7.109}$$

здесь V_0 и V_∞ — скорости распространения в предельных случаях очень низких и очень высоких частот и

$$\omega_i = \frac{c_0}{c_\infty}.$$



Фиг. 200. Зависимость скорости V и величины α (α/λ — коэффициент поглощения) от частоты $\omega/2\pi$ звука ультравысокой частоты в диспергирующем газе.

Зависимости этих выражений от $\lg\omega$ приведены на фиг. 200. Величина V^2 проходит через точку перегиба при $\omega = \omega_i$, а α — через максимум при $\omega = \omega_m = \omega_i V_0/V_\infty$.

Величины V^2 и α могут быть измерены в функции частоты. Из этих измерений можно получить ω_i. Так, из выражения (7.108) имеем

$$\omega_i^2 = \frac{\omega^2\left(V_\infty^2 - V^2\right)}{V^2 - V_0^2}. \tag{7.110}$$

Скорости V_∞ и V_0 могут быть вычислены, если известны удельные теплоемкости и константы, характеризующие колебательные состояния молекул.

Теперь, когда величина β известна, можно определить эффективное сечение Q_v столкновения, сопровождающегося дезактивацией, из соотношения

$$\beta^{-1} = k_1 = n_0 Q_v \left(\frac{2\pi\varkappa T}{M}\right)^{1/2}, \tag{7.111}$$

где M — масса молекулы газа. Обычно принято выражать Q_v в долях газокинетического эффективного сечения молекулы, определенного из вязкости соответствующего газа (см. § 4).

Эти формулы могут быть легко обобщены на случай, когда колебания складываются из более чем одной колебательной моды. В выражении (7.106) $c_0 - c_\infty$ представляет собой вклад в равновесную удельную теплоемкость отдельной колебательной моды. Если имеется целый ряд составляющих мод A, B, ..., вклады которых в равновесные удельные теплоемкости соответственно c_A, c_B, ..., и соответствующие времена релаксации β_A, β_B, ..., то (7.106) заменяется выражением

$$c_\omega - c_\infty = \frac{\sum c_A}{1 + i\omega\beta_A}. \tag{7.112}$$

Если все значения β различны, можно говорить о ступенчатой дисперсионной кривой, содержащей ряд различных дисперсионных областей. Во многих случаях, однако, эффективные времена релаксации настолько близки друг к другу, что различить отдельные области не представляется возможным. Это, вероятно, объясняется тем, что возбуждение свободно может передаваться от одной моды к другой.

Зависимость дисперсии и поглощения от давления, температуры и содержания примесей. Согласно изложенной здесь теории, время релаксации должно изменяться обратно пропорционально давлению газа таким образом, что при увеличении давления дисперсионная область будет сдвигаться в сторону все более высоких частот. Это обстоятельство дает возможность проверить обоснованность теории. Следует помнить, однако, что в некоторых случаях скорость дезактивации колебаний при столкновении настолько мала, что пренебрегать возможностью излучения уже нельзя. Поэтому выражение, определяющее β, будет содержать член, не зависящий от давления. В другом крайнем случае при высоких давлениях могут оказывать влияния тройные столкновения, что должно учитываться введением члена, зависящего от квадрата давления.

Изучение влияния температуры на дисперсию и поглощение позволяет получить сведения о зависимости эффективного сечения дезактивации Q_v от кинетической энергии относительного движения сталкивающихся молекул.

Если эффективное сечение дезактивации очень чувствительно к некоторым деталям, характеризующим свойства сталкивающихся молекул, то следует ожидать, что на дисперсию и поглощение могут оказать значительное влияние малые примеси загрязнений. Однако это влияние может быть заметным

Таблица 49

Среднее число столкновений до того, как произойдет дезактивация колебательного состояния при нормальной температуре

Основной газ	CO_2 [147—150]*	Cl_2 [147, 148]	N_2O [152]	O_2 [153—156]
Примесь				
CO_2	50 000 (90 000)	—	—	—
Cl_2	—	34 000	—	—
N_2O	—	—	7 500	—
O_2	—	—	—	160 000
N_2	1 200	43 000	—	100 000
Ar	47 000	32 000	3 000	—
He	2 600	900	1 000	160 000
H_2	300	780	650	20 000
D_2	—	—	440	—
CO	230	230	3 600	7 000
CH_4	2 400	190	840	—
NH_3	—	—	450	390
HCl	130	120	—	—
H_2O	105	—	105	420

* Более поздние измерения Ван-Иттербека, де Брюна и Мариенса [151] указывают на несколько большее число столкновений. Это число приведено в скобках. Авторы объясняют это большей чистотой газа (см. § 8, п. 2).

только в том случае, если молекулы примеси намного эффективнее в процессе дезактивации возбужденных молекул основного газа, чем невозбужденные молекулы того же газа. Поэтому при добавлении примеси дисперсионная область либо должна сдвинуться в сторону более высоких частот, либо вообще остаться без изменений. Изучение влияния примесей позволяет получить ценные сведения об эффективных сечениях дезактивации в тех случаях, когда сталкиваются неодинаковые молекулы.

Данные, полученные из измерений дисперсии и поглощения ультразвуковых волн. Первые опыты, в которых была обнаружена дисперсия при

распространении звуковых волн, были выполнены Пирсом [145] в 1925 г., который экспериментировал с двуокисью углерода. С тех пор распространение волн как в этом, так и в целом ряде других газов исследовалось очень широко. Обзор использовавшихся методов имеется в статье Ричардса [146].

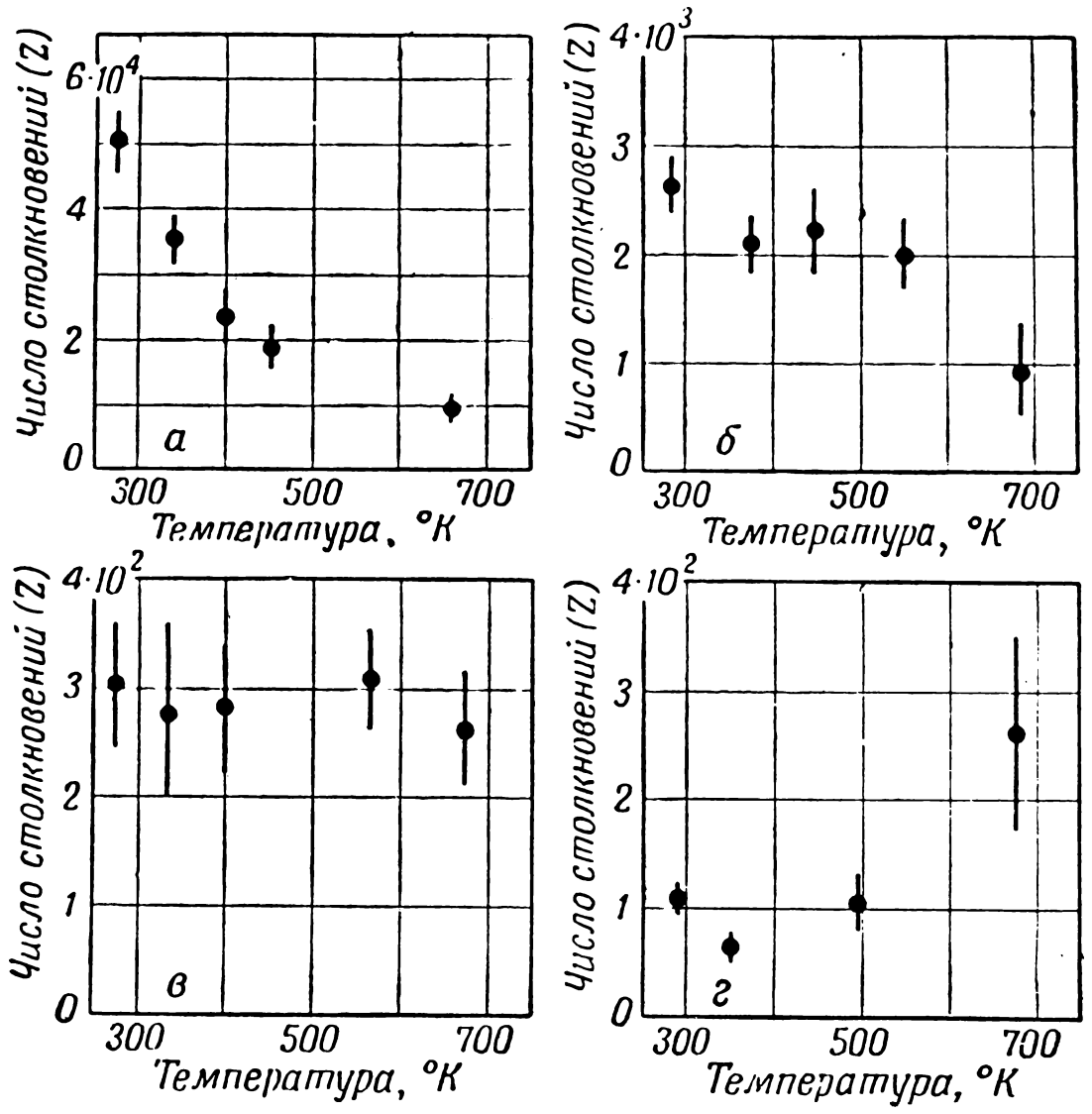
В целом результаты находятся в полном согласии с предсказаниями теории, изложенной в § 8, п. 2. Зависимость от давления совпадает с результатами теории столкновений, и во всех случаях добавление примесей либо не оказывает влияния, либо сдвигает дисперсию в область высоких частот.

Особый интерес представляют данные, относящиеся к эффективным сечениям дезактивации колебательных состояний.

В табл. 49 приведены типичные результаты, полученные при измерении дисперсии звука в CO_2, Cl_2, N_2O и O_2.

В азоте дисперсия не наблюдалась вплоть до частоты 500 *кгц*, а в водороде — вплоть до 1000 *кгц*. Было установлено, что в гелии она вообще не имеет места. Дисперсия, а в некоторых случаях и поглощение наблюдались также в NH_3 [157], CS_2 [158, 159], CO [160], C_2H_4 [158, 159, 162], SO_2 [158, 159] и N_2O_4 [163—165].

Замечательными особенностями этих результатов являются, во-первых, очень малые вероятности дезактивации при столкновениях между одинаковыми молекулами и, во-вторых, весьма своеобразный характер зависимости дезактивации от природы сталкивающихся молекул. Так, в хлоре одноокись углерода является в 200 раз более эффективным дезактиватором, чем азот, — замечательный результат, учитывая, что во многих отношениях N_2 и CO очень похожи друг на друга.



Фиг. 201. Влияние примесей на вероятность дезактивации колебательных состояний CO_2 и зависимость его от температуры.

На графике указано среднее число Z столкновений, происшедших до того, как произойдет дезактивация колебаний в зависимости от температуры; *а* — чистый CO_2; *б* — CO_2+He; *в* — CO_2+H_2; *г* — CO_2+H_2O.

Крайне интересное исследование зависимости вероятности дезактивации от температуры было выполнено Эукеном и его сотрудниками [147, 148, 152]. Они изучали дисперсию в чистых CO_2 и N_2O, к которым добавлялись

различные примеси. Измерения проводились в области температур от 20 до 400° С. Они обнаружили, что в чистых газах вероятность дезактивации на одно столкновение быстро и неуклонно возрастает с температурой, но это никоим образом не характерно для загрязненных газов. Некоторые типичные результаты приведены на фиг. 201. Эти данные свидетельствуют о том, что температурный коэффициент вероятности дезактивации положителен и имеет высокое значение, когда вероятность очень мала, но намного меньше и даже может быть отрицательным тогда, когда такая вероятность достаточно велика. Подробнее эти данные приведены в п. 6 в связи с теоретическим рассмотрением.

Окончательно еще не выяснен вопрос, касающийся идентификации отдельных дисперсионных областей, обусловленных существованием нормальных мод колебаний с различными временами релаксации. Так, три основные моды колебаний в CO_2

$$O \rightarrow C \leftarrow O, \quad \begin{matrix} & \uparrow & \\ O & - & C & - & O \\ & \downarrow & & \downarrow & \end{matrix}, \quad \leftarrow O - C \rightarrow \leftarrow O$$

имеют соответственно частоты 4,16, 2,00 и $7{,}05 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$, причем вторая из них дважды вырождена. Наблюдается только одна дисперсионная область, хотя даже первая гармоника наинизшей частотной моды находится приблизительно в резонансе с основным колебанием первой моды. Характерным общим свойством здесь является также отсутствие существенных вкладов от различных нормальных мод. Это, вероятно, связано с быстрым перераспределением между различными модами.

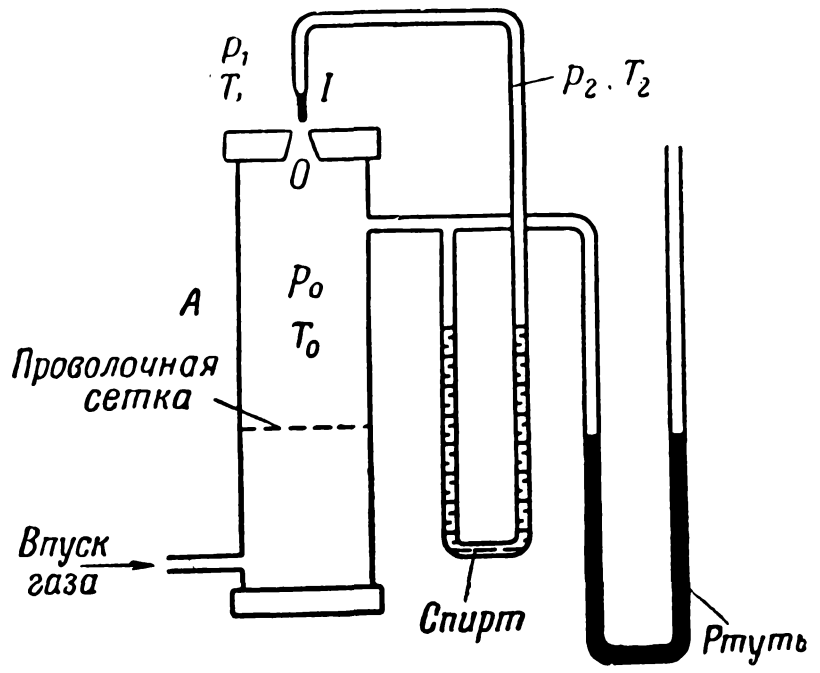
3. ЭФФЕКТ СОХРАНЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ В ГАЗОВОЙ ДИНАМИКЕ

В потоке сжимаемой жидкости перед препятствием появляются области сжатия и разрежения, в которых имеет место также изменение температуры. Скорость изменения температуры определяется скоростью потока и масштабом препятствий. Если скорости изменения больше скорости дезактивации колебательного состояния или сравнимы с ней, то термодинамическое равновесие между колебательными и другими степенями свободы устанавливаться не будет. Поэтому передача энергии от колебательных к другим степеням свободы и наоборот происходит путем необратимого процесса, что приводит к возрастанию энтропии.

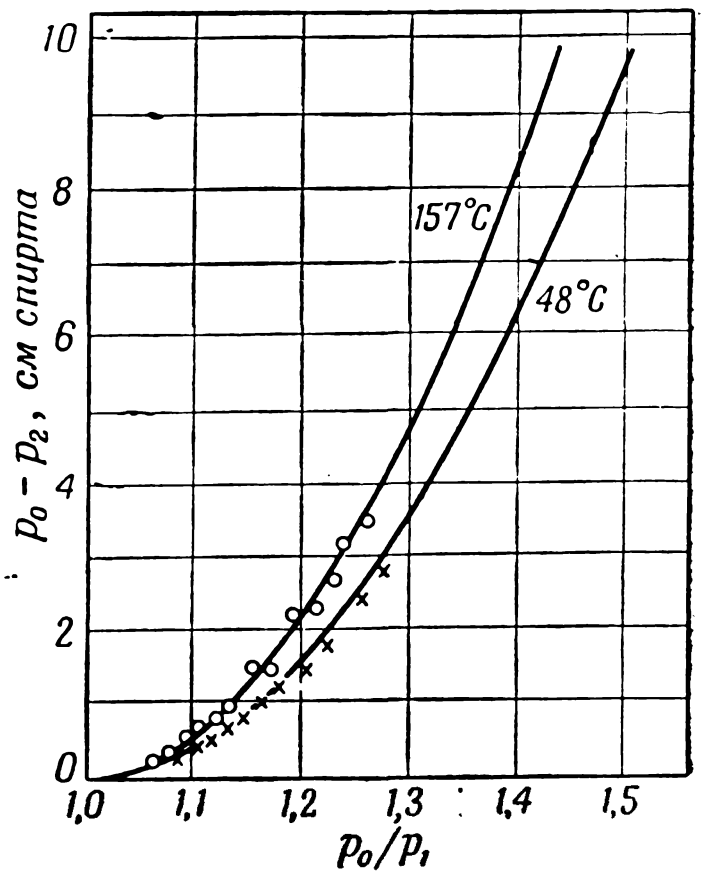
Подобные эффекты могут привести к дополнительным потерям в высокоскоростных турбинах при высоких температурах, причем эти потери могут оказаться сравнимыми с потерями, обусловленными поверхностным трением. В аэродинамических трубах и в других испытательных приборах часто приходится заменять один рабочий газ другим газом, который может с большим удобством использоваться при данном числе Маха или Рейнольдса. Однако делать это надо осторожно, поскольку запаздывание тепловых колебаний в одном газе может существенно отличаться от запаздывания в другом газе, и поэтому поведение этих газов в потоке будет также различным.

Подробное исследование этих эффектов было выполнено Кантровицом [166, 167]. В предложенном им экспериментальном методе используется прибор, принципиальная схема которого приведена на фиг. 202. Газ поступает в камеру A, где устанавливается давление p_0 и температура T_0. Затем он адиабатически расширяется, выходя через обтекаемое сопло O специально выбранной формы, причем давление газа уменьшается до p_1, а температура — до T_1. Газ вытекающий вдоль осевой линии динамической трубки I, тормозится в носовой ее части. При этом давление его возрастает до p_2, а температура — до T_2. Если этот процесс происходит настолько медленно, что его можно считать адиабатическим, молярная энтропия и энергия газа, равновесие

которого достигается в носовой части динамической трубки, будут такими же, как и в камере A. Следовательно, $p_2 = p_0$ и показание спиртового манометра будет равно нулю. Рассмотрим теперь условия, при которых расширение через обтекаемое отверстие O происходит еще настолько медленно, что определяется всеми степенями свободы, но сжатие в носовой части динамической трубки совершается быстро и колебательные степени свободы не вносят вклада в тепловые изменения.



Фиг. 202. Принципиальная схема прибора, использовавшегося Кантровицом для изучения запаздывания дезактивации колебаний в потоке газа.



Фиг. 203. Сравнение вычисленных давлений с давлениями, наблюдавшимися Кантровицом в CO_2 при помощи прибора, схема которого показана на фиг. 202.

Крестики — экспериментальные точки (48° С); *кружки* — экспериментальные точки (157° С); *сплошные* кривые — вычисленные.

Пусть c_p — удельная теплоемкость на единицу массы газа при постоянном давлении, а c_p' — та же теплоемкость, обусловленная всеми степенями свободы, кроме колебательных. Тогда если u — скорость потока при медленном расширении, то

$$c_p T + \frac{1}{2} u^2 = \text{const} \qquad (7.113)$$

и

$$c_p T_0 = c_p T_1 + \frac{1}{2} u_1^2,$$

где u_1 — скорость истечения через обтекаемое отверстие. С другой стороны, для сжатия в носовой части

$$c_p' T + \frac{1}{2} u^2 = \text{const} \qquad (7.114)$$

и

$$c_p' T_2 = c_p' T_1 + \frac{1}{2} u_1^2.$$

Отсюда

$$c_p (T_0 - T_1) = c_p' (T_2 - T_1).$$

Кроме того, для адиабатического процесса

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/c_p'} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{R/c_p} = \frac{T_0}{T_1},$$

где R — газовая постоянная. Исключая T_2, получаем

$$\frac{p_0}{p_2} = \left[\frac{c_p'}{c_p - (c_p - c_p')\,T_1/T_0}\right]^{c_p'/R} \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{(c_p - c_p')/R}. \qquad (7.115)$$

Это соотношение было проверено для CO_2 при размерах отверстия и динамической трубки, выбранных таким образом, чтобы время расширения составляло величину порядка 10^{-4} *сек*, а время сжатия было примерно в 100 раз меньше. (Толщина пластины, в которой находилось отверстие, равнялась 12,7 *мм*, диаметр стеклянной динамической трубки был равен 0,127 *мм* и давление в камере было таким, что скорость истечения газа через отверстие составляла 300—600 *фут/сек*.) Поскольку время релаксации для CO_2 составляет $6 \cdot 10^{-6}$ *сек*, условия, в предположении которых написаны уравнения (7.113) и (7.114), выполняются. На фиг. 203 для сравнения приведены наблюдаемые и вычисленные зависимости $p_0 - p_2$ от отношения p_0/p_1 при двух значениях температуры T_0 — 48 и 157° С. Они хорошо согласуются между собой. Было установлено также, что давление не изменяется, если CO_2 заменить азотом.

Чтобы использовать эти соображения для опредения времени релаксации при сравнимых временах сжатия, необходимо разработать более общую теорию возрастания энтропии в газовом потоке.

Пусть $u(x, y, z)$ — скорость некоторой точки жидкости в установившемся потоке, а ε — энергия колебательных степеней свободы на единицу массы, которая превышает энергию, имеющуюся в случае равновесного распределения при температуре T. Вычислим увеличение энтропии ΔS данного элемента жидкости при движении его вдоль линии потока от точки в момент времени t_0 до другой точки в момент времени t.

Скорость теплового потока, обусловленного возбуждением колебаний, на единицу массы будет пропорциональна ε, и поэтому скорость связанного с этим потоком изменения энтропии будет определяться выражением

$$\frac{dS}{dt} = k\varepsilon\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{vib}}}\right). \qquad (7.116)$$

Температура колебаний T_{vib} определяется соотношением

$$\varepsilon = c_{\text{vib}}(T_{\text{vib}} - T), \qquad (7.117)$$

где молярная и колебательная удельная теплоемкость $c_{\text{vib}} = c_p - c_p'$. Далее, исключая T_{vib}, имеем

$$\frac{dS}{dt} = k\varepsilon\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + T_1}\right), \qquad (7.118)$$

где $T_1 = \varepsilon/c_{\text{vib}}$. Следовательно,

$$\Delta S = \int_{t_0}^{t} k\varepsilon\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + T_1}\right) dt. \qquad (7.119)$$

Если p и T в потоке примерно равны давлению и температуре окружающего газа, то k остается практически все время постоянным и

$$\Delta S \approx \frac{k}{c_{\text{vib}}\overline{T}^2} \int_{t_0}^{t} \varepsilon^2 dt, \qquad (7.120)$$

где T — средняя температура. Остается установить значение k и выразить ε^2 через величины, характеризующие поток.

Поскольку вдоль линии потока $c_pT+\frac{1}{2}u^2+\varepsilon$ — постоянная величина, то имеем

$$\frac{d\varepsilon}{dt}+c_p\frac{dT}{dt}=-\frac{1}{2}\frac{du^2}{dt}. \tag{7.121}$$

Чтобы исключить dT/dt, заметим, что если q_{vib} — теплосодержание колебательных степеней свободы, то

$$\frac{dq_{\text{vib}}}{dt}=-k\varepsilon \quad \text{и} \quad \varepsilon=q_{\text{vib}}-c_{\text{vib}}T.$$

Поэтому

$$c_{\text{vib}}\frac{dT}{dt}=-\frac{d\varepsilon}{dt}-k\varepsilon. \tag{7.122}$$

Отсюда получаем для ε дифференциальное уравнение 1-го порядка

$$\frac{c_p'}{c_{\text{vib}}}\frac{d\varepsilon}{dt}+\frac{kc_p}{c_{\text{vib}}}\varepsilon=\frac{1}{2}\frac{du^2}{dt}, \tag{7.123}$$

из которого можно определить ε при условии, что свойства потока лишь слабо нарушаются запаздыванием тепловых колебаний и поэтому u можно получить из соответствующего обычного гидродинамического решения.

Соотношение k и времени релаксации τ можно получить, используя выражение (7.123), которое в случае отсутствия потока принимает вид

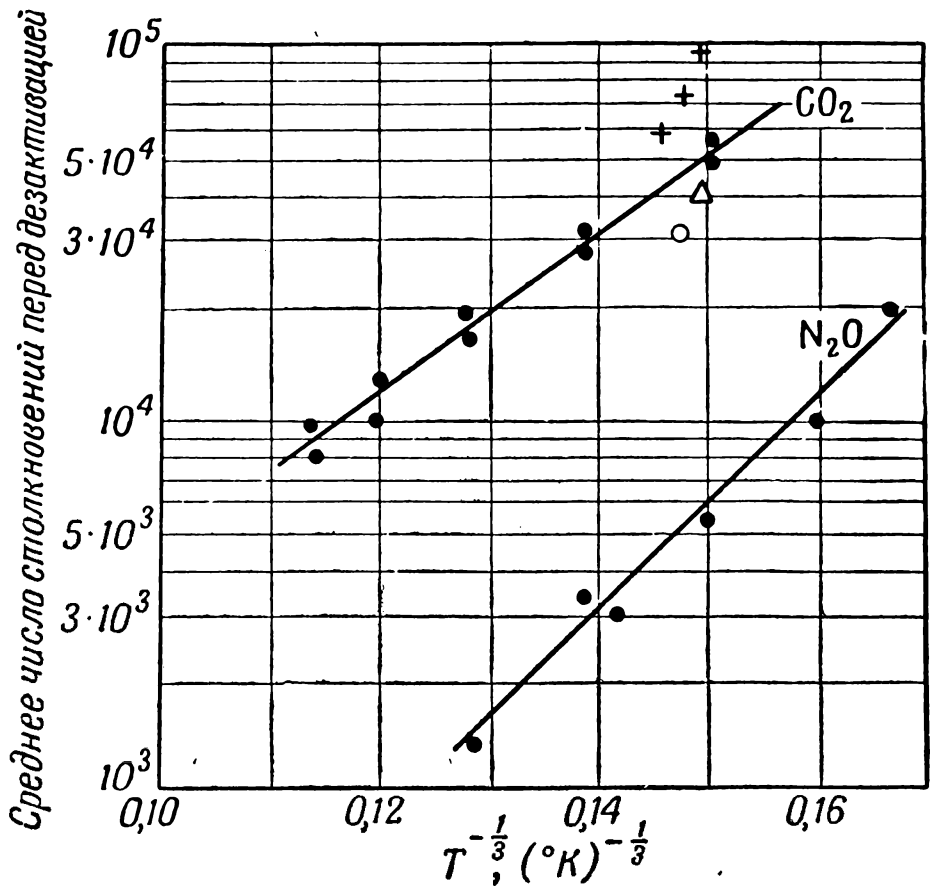
$$\frac{d\varepsilon}{dt}=-\frac{k\varepsilon c_p}{c_p'}.$$

Отсюда видно, что kc_p/c_p' есть не что иное, как $1/\tau$, или, в системе обозначений, принятой в п. 2, $kc_p/c_p'=\beta$.

Кантровиц использовал этот анализ для определения изменения энтропии ΔS потока через обтекаемое отверстие и сжимающегося потока в динамической трубке, когда время сжатия сравнимо с временем релаксации. Если ΔS известно, то изменение давления может быть вычислено из соотношения

$$\Delta S=R\lg\left(\frac{p_0}{p_2}\right).$$

Из серии измерений p_0/p_2 в CO_2 Кантровиц получил время релаксации (соответствующее вероятности дезактивации колебательных состояний), равное примерно 1/30 000 на одно столкновение при температуре 306°K. Это хорошо согласуется со значениями, полученными из измерений дисперсии и поглощения ультразвука (фиг. 204). Таким образом, в газовой динамике этот эффект действительно существует и становится доступным еще один независимый метод определения вероятности дезактивации колебательных состояний.



Фиг. 204. Наблюдаемая зависимость среднего числа столкновений, происходящих до дезактивации колебаний, в CO_2 и N_2O от абсолютной температуры.

Сплошными линиями представлены результаты вычислений, выполненных при помощи выражения (7.135), при $a=0{,}22\cdot10^{-8}$ *см* для CO_2 и $a=0{,}36\cdot10^{-8}$ *см* для N_2O; *точки* — наблюдения Эукена и др. [147, 148, 152]; *крестики* — наблюдения Ван-Иттербека и Мариенса (CO_2) [160, 161]; *треугольники* — наблюдения Ричардса и Рида (CO_2) [158, 159]; *кружки* — наблюдения Кантровица (CO_2) [166, 167].

4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ДЕЗАКТИВАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Возможно наблюдать влияние, оказываемое столкновениями на характер полосатого спектра, испускаемого возбужденными молекулами. При этом условия в большинстве случаев отличаются от тех, которые являются определяющими при дисперсии звука, поскольку молекулы здесь обычно находятся в возбужденных электронных состояниях при возбуждении высоких колебательных уровней. Промежутки между этими колебательными уровнями в таких состояниях возбуждения обычно очень малы по сравнению с $\varkappa T$, поэтому дезактивация может происходить последовательно, малыми ступенями, и условия являются классическими. Обнаружено, что в этих своеобразных условиях дезактивация колебательных состояний происходит свободно в противоположность тому, что имеет место при дисперсии звука, когда таким колебаниям свойственна значительная устойчивость. С другой стороны, Двайер [168], экспериментально исследовавший полосатые спектры флюоресценции, сумел также показать устойчивость таких колебаний, которые возбуждаются квантами высокой энергии.

Количественно этот эффект был впервые изучен Весслером [169]. Он исследовал влияние инертных газов на полосатый спектр сенсибилизированной флюоресценции йода, возбуждаемого зеленой линией ртути 5461 Å. Поглощение этой линии приводит к возбуждению только такого электронного состояния, колебательное квантовое число которого v равно 26, так что этот возбужденный уровень единственный, в котором энергия возбуждения колебаний молекулы составляет $^3/_5$ от энергии диссоциации данного электронного состояния.

Влияние чужеродного газа сказывается не только на тушении излучения, вследствие чего полная интенсивность флюоресценции уменьшается, но и на появлении новых полос, что связано с возбуждением при столкновениях новых колебательных уровней. Изменение колебательного квантового числа при столкновении никогда не превышает ± 2. Кроме того, уширение линий указывает на то, что при столкновении происходит также возбуждение вращательного движения. Эта сторона вопроса будет рассматриваться в п. 7 настоящего параграфа.

Для получения количественных данных об эффективных сечениях таких столкновений, которые сопровождаются изменением колебательного состояния, Весслер измерял следующие отношения интенсивностей:

а) отношение R_1 полных интенсивностей флюоресценции до и после введения чужеродного газа при давлении p; б) отношение R_2 интенсивностей линий, обусловленных переходами с уровня $v=26$, до и после введения примеси чужеродного газа при давлении p; в) отношение R_3 интенсивности линий, обусловленных переходами со всех уровней, кроме уровня $v=26$, к интенсивности линий, обусловленных переходами с этого уровня при давлении примеси чужеродного газа p.

Чтобы получить эффективное сечение тушения и эффективные сечения колебательных переходов, можно для этого случая воспользоваться рассуждениями, изложенными в § 7, п. 2.

Пусть N_0 — число возбуждающих квантов, поглощаемых в 1 $см^3/сек$; n_p — равновесная концентрация молекул, возбужденных до уровня $v=26$, а n_i — концентрация молекул, находящихся в других возбужденных состояниях, в которые они могут быть приведены в процессе столкновений. Тогда в равновесии

$$N_0 = n_p\left(\frac{1}{\tau} + p\zeta + p\sum \varepsilon_i\right) - p\sum n_i\varepsilon_i. \qquad (7.124)$$

В правой части член n_p/τ представляет потери на 1 $см^3/сек$, связанные с излучением; $pn_p\delta$ — потери, обусловленные тушением излучения; $pn_p\sum\varepsilon_i$ — потери, связанные с изменением колебательных состояний при столкновениях. Член $p\sum n_i\varepsilon_i$ представляет собой скорость повторного заселения уровней на 1 $см^3/сек$, происходящих вследствие столкновений, вызывающих обратные переходы с других колебательных уровней.

Таким же способом можно записать соотношение между уходом молекул из других колебательных состояний и увеличением числа молекул, находящихся в этих состояниях. В равновесии

$$pn_p\varepsilon_i = n_i\left(\frac{1}{\tau} + p\delta + p\varepsilon_i A\right).$$

Множитель A учитывает переходы на все другие состояния, кроме состояния с $v=26$.

Теперь, обозначая $\sum\varepsilon_i=\varepsilon$, имеем

$$R_2=\frac{n_0}{n_p}=1+p\tau\delta+p\tau\varepsilon-p^2\tau^2\sum_i\frac{\varepsilon_i^2}{1+p\tau\delta+p\tau A\varepsilon_i} \qquad (7.125)$$

и

$$R_3=\frac{n_i}{n_p}=\frac{p\tau\varepsilon_i}{1+p\tau\delta+p\tau A\varepsilon_i}. \qquad (7.126)$$

Предположив, что ε_i одинаково для всех уровней, можно написать

$$\varepsilon=\sum\varepsilon_i=z\varepsilon_i,$$

где z — число занятых уровней. Исключая A, получаем

$$R_2-1-p\tau\delta=p\tau\varepsilon(1-R_3). \qquad (7.127)$$

Чтобы учесть тот факт, что ε_i неодинаково для различных колебательных уровней, Ресслер заменил $1-R_3$ выражением $1-BR_3$, где B — поправочный множитель, который еще необходимо определить. Из сравнения с точными вычислениями для такого случая, когда в качестве примеси использовался гелий, было получено значение B, равное 0,85 и практически не зависящее от относительного значения переходов, в которых участвуют уровни с квантовым числом v, измененным на величину ±1 и ±2. Поэтому для всех газов эта величина принималась равной 0,85.

Если измерять R_2 и R_3, считая, что время жизни по отношению к излучению $\tau=10^{-8}$ $сек$, учитывая поправочный множитель B, можно из соотношения (7.127) выразить ε через δ. Измерение R_1 дает возможность получить непосредственно δ (см. § 7, п. 2, где рассматривается тушение излучения) и, следовательно, определить ε.

Зная δ и ε, можно обычным путем определить соответствующие эффективные сечения. Абсолютные значения, вероятно, не очень точны, но нет сомнения в том, что эффективные сечения тех столкновений, которые сопровождаются колебательными переходами, во всяком случае, сравнимы с газокинетическим. В действительности полученные значения оказываются в 5—10 раз больше. Это резко противоречит тем результатам, которые были получены из данных о дисперсии и поглощении звука, относящихся к случаям, когда энергия колебательного кванта высока.

Подобное же исследование выполнил Дюран [170], изучавший влияние, оказываемое инертными газами на флюоресценцию молекул серы, которые возбуждались искровой линией магния до колебательного уровня $v=8$ в первом возбужденном электронном состоянии. Энергия колебаний в этом состоянии молекулы S_2 составляет около $^1/_4$ энергии диссоциации. Столкновения, приводящие к переходам в состояние $v=10$, обусловливают тушение

излучения через механизм преддиссоциации. Эти переходы можно отличить на спектрограммах от переходов в состояния $v=7$ или $v=9$, которые приводят к появлению новых полос. Качественно результаты согласуются с данными Весслера, но величины эффективных сечений в этом случае получаются несколько меньшими. Это можно объяснить тем, что энергия колебательных квантов здесь больше, однако количественная точность метода не настолько велика, чтобы это расхождение следовало считать существенным.

Двайер [168], изучавший полосы поглощения йода в видимой области спектра, получил подтверждение условия сохранения колебательных квантов высокой энергии. В нормальных условиях при обычных температурах наибольшие вероятности в этих полосах имеют переходы из основного колебательного состояния. Если йод возбуждается электронным ударом, доля молекул, находящихся в первом возбужденном состоянии, значительно возрастает. Это объясняется тем, что в молекуле, находящейся в электронном возбужденном состоянии, переходы в нижние состояния чаще заканчиваются на этом уровне, чем на основном. Этот эффект ясно обнаруживается при наблюдении полосы поглощения в газовом разряде. Оказывается, что после прекращения разряда полоса продолжает существовать по крайней мере $^1/_{30}$ *сек*. Это указывает на то, что возбужденное колебательное состояние сохраняется после более чем 7000 столкновений, что в общем согласуется с данными, относящимися к дисперсии звука, поскольку в своих опытах Двайер экспериментировал в основном с квантами высокой энергии.

5. ДАННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Мономолекулярной реакцией называется такая реакция, при которой концентрация n участвующих в реакции молекул удовлетворяет соотношению

$$\frac{dn}{dt} = -kn,$$

где k — константа.

Механизм таких реакций теперь понятен [1]). В действительности реакция может происходить двумя путями. Сначала молекула A получает энергию при столкновении со второй молекулой B, и если эта энергия воспринимается определенной степенью свободы внутреннего движения, ее будет вполне достаточно, чтобы могла произойти диссоциация. Время θ, которое должно пройти от момента возбуждения до того момента, когда энергия сконцентрируется в соответствующую моду, довольно велико. Если за время θ вероятность второго столкновения мала, диссоциация молекул A будет происходить в процессе бимолекулярной реакции и скорость ее будет пропорциональна давлению молекул B. В противном случае, когда θ велико по сравнению со временем между столкновениями, возбужденные молекулы A будут находиться в тепловом равновесии с нормальными молекулами A и B. Концентрация нейтральных молекул, а также скорость реакции не будут поэтому зависеть от частоты столкновений. Такой процесс будет действительно мономолекулярным.

Критическая область давления, в которой бимолекулярная реакция заменяется мономолекулярной,— это такая область, в которой время между активирующими столкновениями по порядку величины равно θ. Если определять эти начальные давления для данной молекулы A и различных молекул B, то можно измерить относительную эффективность молекул B в процессе возбуждения внутренних колебаний молекулы A. Получить сколько-нибудь достоверное абсолютное значение эффективного сечения активации из

---

[1]) См., например, [171], стр. 583.

измерений δ и критического давления не представляется возможным, поскольку число степеней свободы в каждом отдельном случае является неопределенным.

В этих столкновениях степень возбуждения колебаний будет сильно меняться от одной моды внутреннего движения к другой. Ясно, однако, что, когда энергия концентрируется в одной моде, степень возбуждения такова, что может произойти диссоциация. Средние эффективные сечения, определяемые в принципе из мономолекулярных реакций, должны поэтому соответствовать условиям, промежуточным между условиями, преобладающими при дисперсии звука, и условиями опытов с полосами флюоресценции, описанными в п. 4.

Результаты измерений относительных эффективных сечений активации F_2O, N_2O и азометана различными чужеродными газами приведены в табл. 50.

Таблица 50

Относительные эффективности различных газов в процессе активации F_2O, N_2O и азометана

Газ примеси	F_2O (250°K)	N_2O (635°K)	Азометан (310°K)	Газ примеси	F_2O (250°K)	N_2O (635°K)	Азометан (310°K)
He	0,40	0,66	0,07	H_2O	—	1,50	0,46
Ne	—	0,47	—	N_2O	—	1,00	—
Ar	0,52	0,20	—	CO_2	—	1,32	0,25
Kr	—	0,18	—	F_2O	1,00	—	—
Xe	—	0,16	—	FH_4	—	—	0,20
O_2	1,13	0,23	—	SiF_4	0,88	—	—
N_2	1,01	0,24	0,21	Азометан	—	—	1,00
F_2	1,13	—	—				
CO	—	—	0,13				
D_2	—	—	0,37				

6. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ВЕРОЯТНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ

В п. 1 рассматривались в общем виде условия, при которых будет мала вероятность изменения колебательного состояния при столкновении. Условие (7.103) выполняется при таких столкновениях, которые определяют явление запаздывания тепловых колебаний, если при этом можно считать, что время столкновения благодаря существованию значительной силы притяжения между сталкивающимися системами не слишком сильно уменьшается. Таким способом можно дать общее объяснение тому факту, что вероятности дезактивации колебательного состояния на одно столкновение, найденные для различных газов, очень малы. Попытку получить более полную теорию впервые сделал Ценер [172, 173], и затем эту теорию независимо разрабатывали Джексон и Мотт [174], Ландау и Теллер [175] и Девоншайр [176].

Джексон и Мотт рассматривали лобовые столкновения между атомом A и молекулой BC. Если взаимодействие между A и B может быть представлено как чистое отталкивание

$$V = Ce^{-r/a}, \tag{7.128}$$

где r — расстояние между A и B, то взаимодействие между A и молекулой BC можно записать в виде

$$V = Ce^{-(R+\lambda\rho)/a}. \tag{7.129}$$

Здесь R — расстояние от центра массы молекулы BC до ядра атома A; ρ — расстояние между B и C; $\lambda = M_C/(M_B + M_C)$, где M_B и M_C — соответственно массы атомов B и C. При выводе формулы (7.129) принималось, что взаимодействие между A и C ничтожно мало. Предполагая, что колебания атомов в молекуле BC чисто гармонические, Мотт и Джексон использовали формулу (7.129) для вычисления вероятности p_{nm} того, что при столкновении произойдет переход молекулы из n-го в m-ое колебательное состояние. Они использовали видоизмененное приближение Борна, известное как метод искаженных волн [1]). В этом методе плоские волны, представляющие относительное движение сталкивающихся систем до и после столкновения, заменяются волнами, искаженными вследствие наличия некоторой средней энергии взаимодействия между этими двумя системами в начальном и конечном состояниях. Поскольку это среднее взаимодействие является резко отталкивающим, включение искажения учитывает то обстоятельство, что две системы не могут приближаться друг к другу на расстояние, по порядку величины большее газокинетического радиуса.

Таким способом они получили

$$p_{nm} = \frac{32\pi^4 a^2}{h} \frac{M_C (M_B + M_C) M_A^2}{M_B (M_A + M_B + M_C)^2} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right) \nu \frac{\operatorname{sh} \pi q_n \operatorname{sh} \pi q_m}{(\operatorname{ch} \pi q_n - \operatorname{ch} \pi q_m)^2} \quad \begin{matrix} (m = n \pm 1), \\ (m \neq n \pm 1), \end{matrix} \quad = 0 \qquad (7.130)$$

где

$$q_n = \frac{2M^* v_n a}{\hbar}, \quad q_m = \frac{2M^* v_m a}{\hbar}$$

и

$$M^* = \frac{M_A (M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}.$$

Здесь ν — собственная частота вибратора, а v_n и v_m — скорости относительного движения атома A и молекулы BC до и после столкновения.

Поскольку $^1/_2 M^* (v_n^2 - v_m^2) = h\nu$, то имеем

$$q_n - q_m = \frac{q_n^2 - q_m^2}{q_n + q_m}, \quad = \frac{4\pi a \nu}{\bar{v}}, \qquad (7.131)$$

где $\bar{v} = {}^1/_2 (v_n + v_m)$ — средняя скорость относительного движения. При газокинетических столкновениях q_n и q_m настолько велики, что, если $4\pi a\nu/\bar{v} \gg 1$,

$$\frac{\operatorname{sh} \pi q_n \operatorname{sh} \pi q_m}{(\operatorname{ch} \pi q_n - \operatorname{ch} \pi q_m)^2} \approx e^{-4\pi^2 a \nu/\bar{v}}. \qquad (7.132)$$

Теперь эту формулу можно непосредственно сопоставить с условием (7.102).

Ценер [173] получил эту же формулу при помощи метода, в котором относительное движение сталкивающихся систем описывается с точки зрения классической теории. Ландау и Теллер [175] также получили такую же форму зависимости от $a\nu/v$ только при помощи классической теории, основываясь на принципе соответствия, приведенном в § 10, п. 1.

Теперь, основываясь на выражении (7.130) для p_{nm} и используя приближение (7.132), можно предсказать зависимость времени релаксации от температуры в случае дисперсии ультразвука. Вероятность дезактивации при

---

[1]) См. [7], гл. VIII, § 5.

столкновениях с относительной скоростью v будет пропорциональна

$$f(v)e^{-4\pi^2 a\nu/v}, \tag{7.133}$$

где $f(v)$ — доля таких столкновений, у которых относительная скорость сталкивающихся систем лежит в интервале от v до $v+dv$. Эта доля приблизительно равна $e^{-1/2 M^* v^2/kT}$. Вероятность будет максимальной при таких столкновениях, для которых выражение

$$4\pi^2 a\frac{\nu}{v}+\frac{1/2 M^* v^2}{\varkappa T}$$

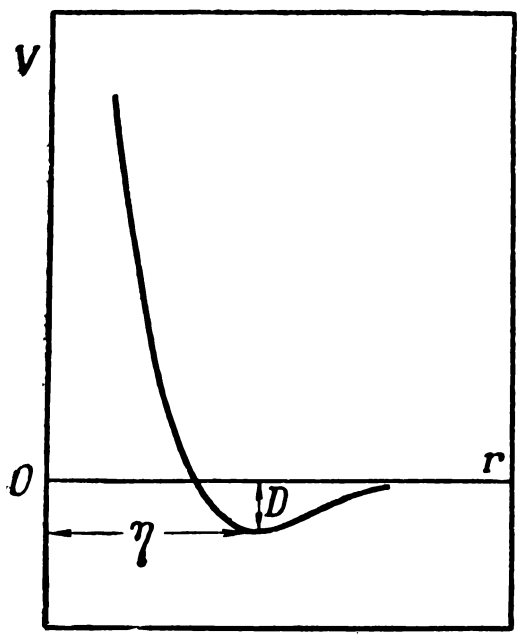
имеет минимальное значение, т. е. для которых

$$v=\left(\frac{4\pi^2 a\nu\varkappa T}{M^*}\right)^{1/3}. \tag{7.134}$$

Поэтому зависимость вероятности дезактивации, усредненной по спектру скоростей молекул, от температуры должна определяться выражением

$$e^{-\left(\frac{27\pi^2 a^2\nu^2}{2\varkappa T}\right)^{1/3}}. \tag{7.135}$$

Как можно видеть из кривых, приведенных на фиг. 204 (стр. 398), эта формула очень хорошо согласуется с экспериментальными данными для CO_2 и N_2O, если принять для a разумные значения, равные соответственно $0{,}22\cdot10^{-8}$ и $0{,}36\cdot10^{-8}$ *см*.



Фиг. 205. Кривая, описывающая взаимодействие $V=-D(2e^{-r/2a}-e^{-r/a})$ (ср. фиг. 171).

Таким образом, теория адекватна в тех случаях, когда вероятность дезактивации мала, но она перестает удовлетворяться в случае высокой вероятности, когда квант энергии колебаний $h\nu$ настолько мал, что $\pi a\nu/v<1$. Теория непригодна также для интерпретации тех случаев, когда квант $h\nu$ велик, а вероятность не очень мала (например, эффективности H_2O и CO в процессе дезактивации молекул CO_2, см. табл. 49). Это, по-видимому, объясняется тем, что при выводе не учитывались силы притяжения, что может привести к значительной ошибке, если притяжение имеет химическую природу. Заслуживает внимания тот факт, что способность молекул к химической реакции связана часто с относительно высокой вероятностью дезактивации колебаний [1]).

Попытки принять во внимание химические силы притяжения не предпринимались, но Ценер [173] и Девоншайр [176] получили видоизмененную формулу (7.130), учитывающую силы притяжения типа сил Ван дер Ваальса. Они заменили закон взаимодействия (7.128) взаимодействием вида

$$V=-D[2e^{-(r-b)/2a}-e^{-(r-b)/a}]. \tag{7.136}$$

Кривая, описывающая это взаимодействие, приведена на фиг. 205. Формула, соответствующая выражению (7.129), была получена путем замены r на $R+\lambda\rho$. Ценер, применив для этого случая свой полуклассический метод,

---

[1]) В работе [197] автор предлагает упрощенный метод расчета межмолекулярных сил для определения эффективных сечений молекул. При этом используется модель прямоугольной потенциальной ямы. — *Прим. ред.*

получил

$$p_{nm}=\frac{32\pi^4a^2}{h}\frac{M_C(M_B+M_C)M_A^2}{M_B(M_A+M_B+M_C)^2}\left(n+\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\right)\nu\frac{\mathrm{ch}^2(q_n-q_m)(\eta-\pi)}{\mathrm{sh}^2\pi(q_n-q_m)}, \quad (7.137)$$

где

$$\cos\eta=\left(1+\frac{E^*}{D}\right)^{-1/2}, \quad E^*=\frac{1}{2}M^*\bar{v}^2.$$

В пределе, когда $D\to 0$, это выражение принимает вид формулы (7.130) при условии, что q_n и $q_m\gg 1$, как это обычно имеет место. Девоншайр, используя тот же метод, которым пользовались Мотт и Джексон, получил формулу (7.130) с дополнительным множителем

$$\frac{A_{qn}(d)+A_{qm}(d)}{A_{qn}(0)+A_{qm}(0)}\frac{A_{qn}(0)\,A_{qm}(0)}{A_{qn}(d)\,A_{qm}(d)},$$

где

$$A_{qn}(d)=\left|\Gamma\left(-d+iq_n+\frac{1}{2}\right)\right|^2, \quad d^2=\frac{M^*Da}{\hbar^2}.$$

Если q_n, q_m и d велики по сравнению с единицей и с q_n-q_m, то этот множитель становится приблизительно равным

$$(\bar{q}^2+d^2)^d e^{\pi\mu-2d-2\mu\,\mathrm{arctg}\,(\mu/d)},$$

где $\bar{q}={}^1/_2(q_n+q_m)$.

При рассмотрении столкновений в газовой фазе эти формулы еще не использовались.

В гл. 9, § 10, п. 3 будет рассмотрен связанный с этим вопрос о передаче энергии от атома поверхности твердого тела.

Интересно отметить, что Ценер [172] применил свой метод для рассмотрения *передачи* колебаний от одной мелекулы к другой при столкновении. Он нашел, что, если исключить сильное притяжение, вероятность передачи очень мала даже в случае точного резонанса. Так, вероятность передачи энергии колебаний от молекулы азота, находящейся в первом возбужденном состоянии, к нормальной молекуле азота в процессе столкновения при комнатной температуре приблизительно равна всего 10^{-5}.

Подводя итоги, можно сказать, что качественная интерпретация данных, относящихся к вероятностям колебательных переходов при столкновениях, которая заключается в степени приближения к адиабатическим условиям (см. п. 1), подтверждается более детальной теорией. Исключение составляют те случаи, когда условия таковы, что между сталкивающимися системами действует резкая сила притяжения (по-видимому, химической природы). Так, очень малые вероятности дезактивации, обнаруживаемые благодаря запаздыванию тепловых колебаний, являются следствием того, что выделенное значение $\pi a\nu/v$ велико, тогда как высокие вероятности колебательных переходов в том случае, когда молекула уже находится в сильно возбужденном состоянии, обусловлены тем, что эта величина, наоборот, мала. Своеобразный характер эффектов запаздывания тепловых колебаний не укладывается в эти представления, если не считать того, что в связи с наличием резких сил притяжения v иногда достигает необычно высоких значений.

7. СТОЛКНОВЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ ВРАЩАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Экспериментальные данные, относящиеся к вероятности изменения энергии вращения, которое может произойти при столкновении либо между атомом и молекулой, либо между двумя молекулами, не так обширны и не так определенны, как данные об изменениях энергии колебаний. Тем не

менее совокупность этих данных подтверждает общее предположение о том, что обмен энергии между поступательным и вращательным движениями должен осуществляться легко.

Наибольшее число данных получено из спектроскопических исследований. При описании опытов Весслера и опытов Дюрана в п. 4 настоящего параграфа указывалось, что добавление чужеродного газа вызывало расширение линий флюоресценции, связанное с возбуждением большого числа вращательных уровней. Грубые оценки указывают на то, что эффективное сечение возбуждения вращательного движения чужеродным газом имеет тот же порядок величины, что и газокинетические сечения. Такой же эффект наблюдал Габер [177] в полосах спектра AlH, возникавших в разряде в полом катоде при добавлении инертного газа.

Некоторые полосатые спектры отвечают явлению „аномального вращения". Температура вращательного движения, определенная из распределения интенсивности в полосе этих спектров, намного выше температуры возбужденного газа. Это явление имеет место, например, в полосах молекул OH, HgH и CO^+, возбужденных определенными способами. Изучению этого явления и характера зависимости его от условий возбуждения и от присутствия чужеродных газов уделялось значительное внимание. Так, Ольденбург [178] исследовал аномальное вращение, изучая полосы OH, возбужденные электрическим разрядом в парах воды. Он обнаружил, что аномальное вращение очень быстро исчезает при добавлении к разряду гелия или аргона. Остается еще непонятным то обстоятельство, что возбуждение высоких вращательных уровней сохраняется, согласно полуколичественной оценке, основанной на сравнительно недавних наблюдениях Ольденбурга и Рика [179], после примерно 500 или более столкновений.

О наличии аномального вращения свидетельствуют также полосы спектра HgH, создаваемого при облучении смеси, состоящей из паров ртути (с давлением около 0,001 *мм рт. ст.*), водорода (с давлением несколько тысячных долей *мм рт. ст.*) и азота (с давлением несколько *см рт. ст.*), резонансным излучением ртути [180, 181]. Если водород и азот заменить парами воды при давлении несколько *мм рт. ст.*, то полосы будут снова создаваться в процессе сенсибилизированной флюоресценции, но уже без аномального вращения. Этим процессам в обоих случаях соответствуют реакции

$$\mathrm{Hg}(6^1S_0) + h\nu \longrightarrow \mathrm{Hg}(6^3P_0), \tag{7.138}$$

$$\mathrm{Hg}(6^3P_0) + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{HgH} + \mathrm{H} + 0{,}62 \text{ эв}, \tag{7.139а}$$

$$\mathrm{Hg}(6^3P_0) + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{HgH} + \mathrm{OH} - 2{,}1 \text{ эв}, \tag{7.139б}$$

$$\mathrm{HgH} + \mathrm{Hg}(6^3P_0) \longrightarrow \mathrm{Hg}(6^1S_0) + \mathrm{HgH}'. \tag{7.140}$$

Бейтлер и Рабинович [180, 181] полагали, что аномальное вращение создается благодаря реакциям (7.139) и именно реакции (7.139а), в результате которой выделяется избыточная энергия. Если бы это действительно было так, аномальное вращение должно было бы сохраняться в течение нескольких тысяч столкновений с молекулами азота, прежде чем произойдет столкновение с возбужденным атомом $\mathrm{Hg}(6^3P_0)$, которое приведет к процессу (7.140). Другое объяснение, предложенное Ольденбургом, нашло определенное подтверждение в работах Рика [182] [1]). Оно основано на предположении, что возбуждение аномального вращения происходит в процессе реакции (7.140) и в тех процессах столкновения, которые имеют место за время жизни HgH'. Эту точку зрения подтверждает обнаруженная Риком резкая зависимость распределения интенсивности в полосе от давления азота. Критерием распределения являлось отношение R интенсивности хвостовой части

[1]) См. также [183].

полосы к интенсивности головной ее части. Зависимость указывает на то, что в этом процессе положительную роль играет азот. Кроме того, Рик исследовал зависимость отношения от парциальных давлений азота $p(N_2)$ и водяного пара $p(H_2O)$, когда в смеси этих газов с парами ртути имеет место сенсибилизированная флюоресценция. Он обнаружил, что:

а) для любой смеси значение R меньше, чем для чистого N_2 с небольшой примесью водорода, и больше, чем для чистого водяного пара;

б) при постоянном $p(H_2O)$ значение R возрастает с увеличением $p(N_2)$;

в) при постоянном $p(N_2)$ значение R уменьшается с увеличением $p(H_2O)$.

Эти результаты согласуются с предположением о том, что в действительности процесс с участием азота сводится к переходу энергии колебательного возбуждения в молекуле HgH в энергию высоких вращательных уровней. Относительно тяжелая молекула азота не в состоянии эффективно воспринимать энергию внутреннего движения легкого атома H в молекуле HgH, но может легко способствовать преобразованию энергии колебаний этого атома в энергию вращательного движения. С другой стороны, наличие атомов водорода в молекуле воды приводит к возможности свободной передачи энергии внутреннего движения от молекулы HgH. Благодаря этому энергия будет легко распределяться между различными степенями свободы, и температура, соответствующая энергии вращения, уменьшится до нормальной.

Следующим примером перераспределения энергии между колебательными и вращательными степенями свободы в результате столкновения является возникновение аномального вращения в полосатом спектре H_2 [184, 185]. Начальное возбуждение электронным ударом приводит к возбуждению высоких колебательных и нормальных вращательных уровней. Аномальное вращение появляется в результате последующих столкновений с другими молекулами, при которых происходит перераспределение энергии. При добавлении гелия избыточная энергия вращательного движения уносится, но количественной оценки вероятности дезактивации на одно столкновение произвести не удалось.

Сохранение вращения может быть зарегистрировано при измерении дисперсии или поглощения ультразвука только в H_2 и D_2, для которых кванты возбуждения вращательных состояний не слишком малы. Несмотря на то, что ранние опыты, указывавшие на то, что в этих газах имеет место дисперсия, были позже опровергнуты, Ван-Иттербек и Мариенс [186] сообщили недавно об измерениях поглощения звука в H_2 и D_2, которые могут быть интерпретированы в предположении сохранения вращения. Обнаруженное ими поглощение указывает на то, что при комнатной температуре и атмосферном давлении время релаксации составляет величину порядка 10^{-8} *сек* и изменяется обратно пропорционально давлению. Это находится в согласии с оценкой эффективного сечения возбуждения вращательного состояния при столкновении двух молекул водорода, которую выполнили Рой и Роуз [187] при помощи метода искаженных волн. Полученное при этом время релаксации равно по порядку величины наблюдаемому. Эффективное сечение в данном случае меньше газокинетического не потому, что условия близки к адиабатическим, а потому, что столкновение происходит настолько быстро, что времени оказывается недостаточно для того, чтобы произошло какое-либо возбуждение, и условие (7.104) не удовлетворяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eyring, Laidler, Hirschfelder, The Theory of Rate Processes.
2. Mott, Sneddon, Wave Mechanics and its Applications, Oxford, 1948.
3. Chapman, Phil. Trans., **216A**, 279 (1916).
4. Chapman, Phil. Trans., **217A**, 115 (1916).

5. Enskog, Inaug. Diss., Upsala, 1917.
6. Kennard, Kinetic Theory of Gases, New York, 1938.
7. Mott, Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, 1949 (см. перевод: Мотт, Месси, Теория атомных столкновений, 2-е изд., ИЛ, 1951).
8. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **141A,** 434 (1933).
9. Wergeland, Skrift. Norské Videns. Akad., Oslo, Mat.-Nat. Klasse, № 9 (1945).
10. Halpern, Gwathmey, Phys. Rev., **52,** 944 (1937).
11. Beth, Uhlenbeck, Physica, **4,** 915 (1937).
12. van Itterbeek, Keesom, Physica, **5,** 257 (1938).
13. Ubbink, de Haas, Physica, **10,** 465 (1943).
14. Holborn, Otto, Zs. f. Phys., **23,** 77 (1924).
15. Holborn, Otto, Zs. f. Phys., **30,** 320 (1925).
16. Holborn, Otto, Zs. f. Phys., **33,** 1 (1925).
17. Holborn, Otto, Zs. f. Phys., **38,** 359 (1926).
18. Keesom, Kraak, Physica, **2,** 37 (1935).
19. Nijhoff, Keesom, Iliin, Proc. K. Wet. Amst., **31,** 408 (1928).
20. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **144A,** 188 (1934).
21. Slater, Phys. Rev., **32,** 349 (1928).
22. Buckingham, Proc. Roy. Soc., **161A,** 117 (1937).
23. de Boer, Michels, Physica, **5,** 945 (1938).
24. Hirschfelder, Ewell, Roebuck, Journ. Chem. Phys., **6,** 205 (1938).
25. Margenau, Phys. Rev., **56,** 1000 (1939).
26. Buckingham, Hamilton, Massey, Proc. Roy. Soc., **179A,** 103 (1941).
27. de Boer, Michels, Physica, **6,** 409 (1939).
28. Buckingham, Massey, Proc. Roy. Soc., **168A,** 378 (1938).
29. Amdur, Journ. Chem. Phys., **15,** 482 (1947).
30. Hirschfelder, Bird, Spotz, Journ. Chem. Phys., **16,** 968 (1948).
31. Johnston, Grilly, Journ. Phys. Chem., **46,** 948 (1942).
32. Eucken, Phys. Zs., **12,** 1101 (1911).
33. Rammler, Beutling, Zs. f. Dampfkessel u. Maschinentrieb, **60,** 620 (1937).
34. Buckingham, Proc. Roy. Soc., **168A,** 264 (1938).
35. Trautz, Zink, Ann. d. Phys., **7,** 427 (1930).
36. Amdur, Pearlman, Journ. Chem. Phys., **9,** 503 (1941).
37. Dunoyer, Compt. Rend., **152,** 592 (1911).
38. Dunoyer, Le Radium, **8,** 142 (1911).
39. Corner, Trans, Farad. Soc., **44,** 914 (1948).
40. Amdur, Journ. Chem. Phys., **16,** 190 (1948).
41. Fraser, Molecular Rays, Cambridge, 1931.
42. Fraser, Molecular Beams, Methuen, 1936.
43. Rosin, Rabi, Phys. Rev., **48,** 373 (1935).
44. Estermann, Foner, Stern, Phys. Rev., **71,** 250 (1947).
45. Broadway, Proc. Roy. Soc., **141A,** 634 (1933).
46. Estermann, Simpson, Stern, Phys. Rev., **71,** 238 (1947).
47. Rosenberg, Phys. Rev., **55,** 1267 (1939).
48. Mais, Phys. Rev., **45,** 773 (1934).
49. Scheffers, Stark, Phys. Zs., **35,** 625 (1934).
50. Cuthbertson C., Cuthbertson M., Proc. Roy. Soc., **84A,** 13 (1911).
51. Tyndall, The Mobility of Positive Ions in Gases, Cambridge, 1938.
52. Tyndall, Phillips, Proc. Roy. Soc., **111A,** 577 (1926).
53. Erikson, Phys. Rev., **33,** 403 (1929).
54. Erikson, Phys. Rev., **34,** 635 (1929).
55. Grindley, Tyndall, Phil. Mag., **48,** 711 (1924).
56. Franck, Pohl, Verh. deut. phys. Ges., **12,** 291 (1910).
57. Franck, Pohl, Verh. deut, phys. Ges., **12,** 613 (1910).
58. Townsend, Tizard, Proc. Roy. Soc., **87A,** 357 (1912).

59. Townsend, Tizard, Proc. Roy. Soc., **88A,** 336 (1913).
60. van de Graaff, Phil. Mag., **6,** 210 (1928).
61. Tyndall, Powell, Proc. Roy. Soc., **134A,** 125 (1931).
62. Munson, Tyndall, Proc. Roy. Soc., **177A,** 187 (1941).
63. Slater, Rev. Mod. Phys., **18,** 481 (1946).
64. Biondi, Brown, Phys. Rev., **75,** 1700 (1949).
65. Langevin, Ann. Chim. Phys., **5,** 245 (1905).
66. Hassè, Cook, Phil. Mag., **12,** 554 (1931).
67. Hassè, Cook, Ann. Chim. Phys., **5,** 245 (1905).
68. Pearce, Proc. Roy. Soc., **155A,** 490 (1936).
69. Hoselitz, Proc. Roy. Soc., **177A,** 200 (1941).
70. Meyerott, Phys. Rev., **66,** 242 (1944).
71. Tyndall, Powell, Proc. Roy. Soc., **129A,** 162 (1930).
72. Mitchell, Ridler, Proc. Roy. Soc., **146A,** 911 (1934).
73. Hershey, Phys. Rev., **56,** 908 (1939).
74. Kingdon, Lawton, Phys. Rev., **56,** 215 (1939).
75. Сена, Journ. of Phys. (CCCP), № **10,** 179 (1946).
76. Munson, Tyndall, Proc. Roy. Soc., **172A,** 28 (1939).
77. Schrader, Ryder, Phys. Rev., **13,** 321 (1919).
78. Bernal, Fowler, Journ. Chem. Phys., **1,** 515 (1933).
79. Munson, Hoselitz, Proc. Roy. Soc., **172A,** 43 (1939).
80. Nielsen, Bradbury, Phys. Rev., **51,** 69 (1937).
81. Dorrestein, Smit, K. Wet. Amst., **41,** 725 (1938).
82. Mitchell, Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934.
83. Milne, Journ. Lond. Math. Soc., **1,** 1 (1926).
84. Holstein, Phys. Rev., **72,** 1212 (1947).
85. Zemansky, Phys. Rev., **36,** 919 (1930).
86. Bates, J. A. C. S., **52,** 3825 (1930).
87. Bates, J. A. C. S., **54,** 569 (1932).
88. Duffendack, Owens, Phys. Rev., **46,** 417 (1934).
89. Ewans, Journ. Chem. Phys., **2,** 445 (1934).
90. Olsen, Phys. Rev., **60,** 739 (1941).
91. Olsen, Kerr, Phys. Rev., **72,** 115 (1947).
92. Lifson, Mitchell, Phys. Rev, **48,** 625 (1935).
93. Norrish, Smith (W. M.), Proc. Roy. Soc., **176A,** 295 (1940).
94. Schutz, Zs. f. Phys., **45,** 30 (1927).
95. Schutz, Zs. f. Phys., **71,** 301 (1931).
96. Winans, Zs. f. Phys., **60,** 631 (1931).
97. von Hamos, Zs. f. Phys., **74,** 379 (1932).
98. Кизылбаш, Кондратьев и Лейпунский, Phys. Zs. Sowjetunion, **2,** 201 (1932).
99. Zemansky, Phys. Rev., **36,** 219 (1930).
100. Прилежаева, Acta Physicochim., **2,** 647 (1935).
101. Теренин, Прилежаева, Zs. f phys. Chem., **13B,** 72 (1931).
102. Cario, Franck, Zs. f. Phys., **17,** 202 (1923).
103. Donat, Zs. f. Phys., **29,** 345 (1924).
104. Loria, Phys. Rev., **26,** 573 (1925).
105. Beutler, Josephy, Zs. f. Phys., **53,** 747 (1929).
106. Duffendack, Gran, Phys. Rev., **51,** 804 (1937).
107. Duffendack, Thomson, Phys. Rev., **43,** 106 (1933).
108. Wigner, Gött. Nachr., 375 (1927).
109. Beutler, Eisenschimmel, Zs. f. phys. Chem., **10B,** 89 (1930).
110. Lees, Skinner, Proc. Roy. Soc., **137A,** 186 (1932).
111. Maurer, Wolf, Zs. f. Phys., **92,** 100 (1934).
112. Maurer, Wolf, Zs. f. Phys., **115,** 410 (1940).

113. Wood, Phil. Mag., **27,** 1018 (1914).
114. Wood, Mohler, Phys. Rev., **11,** 70 (1918).
115. Lochte-Holtgreven, Zs. f. Phys., **47,** 362 (1928).
116. Zemansky, Phys. Rev., **34,** 213 (1929).
117. Ebbinghaus, Ann. d. Phys., **7,** 267 (1930).
118. Meissner, Graffunder, Ann. d. Phys., **84,** 1009 (1927).
119. Anderson, Canad. Journ. Res., **2,** 13 (1930).
120. Webb, Messenger, Phys. Rev., **40,** 466 (1932).
121. Samson, Phys. Rev., **40,** 940 (1932).
122. Webb, Phys. Rev., **24,** 113 (1924).
123. Coulliette, Phys. Rev., **32,** 636 (1928).
124. Kvifte, Vegard, Geofys. Publ. Oslo, **17,** 1 (1947).
125. Bates, Massey, Pearse, Physical Society, 1948, p. 97.
126. Whittaker, Watson, Modern Analysis, Cambridge, 1934 (см. перевод: Уиттекер, Ватсон, Курс современного анализа М.— Л., 1937).
127. Kruithof, Druyvestyn, Physica, **4,** 450 (1937).
128. Kruithof, Penning, Physica, **4,** 430 (1937).
129. Глотов, Phys, Zs. Sowjetunion, **12,** 256 (1937).
130. Ландау, Phys. Zs. Sowjetunion, **2,** 46 (1932).
131. Zener, Proc. Roy. Soc., **137A,** 696 (1932).
132. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta, **5,** 370 (1932).
133. Glasstone, Laidler, Eyring, The Theory of Rate Processes, 'New York, 1941 (см. перевод: Глесстон, Лейдлер, Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948).
134. Laidler, Journ. Chem. Phys., **10,** 34 (1942).
135. Magee, Ri, Journ. Chem. Phys., **9,** 638 (1941).
136. Laidler, Journ. Chem. Phys., **10,** 43 (1942).
137. Laidler, Phys. Rev., **36,** 919 (1930).
138. Calvert, Zs. f. Phys., **78,** 479 (1932).
139. Herzfeld, Rice, Phys. Rev., **31,** 691 (1928).
140. Bourgin, Nature, **122,** 133 (1928).
141. Bourgin, Phys. Rev., **50,** 355 (1936).
142. Bourgin, Journ. Acoust. Soc. Am., **5,** 57 (1934).
143. Kneser, Ann. d. Phys., **11,** 761 (1931).
144. Rutgers, Ann. d. Phys., **16,** 350 (1933).
145. Pierce, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **60,** 271 (1925).
146. Richards, Rev. Mod. Phys., **11,** 36 (1939).
147. Eucken, Becker, Zs. f. phys. Chem., **20B,** 467 (1933).
148. Eucken, Becker, Zs. f. phys. Chem., **27B,** 219 (1943).
149. Wallmann, Ann. d. Phys., **21,** 671 (1934).
150. Меттер, Phys. Zs. Sowjetunion, **12,** 233 (1937).
151. van Itterbeek, de Bruyne, Mariëns, Physica, **6,** 511 (1939).
152. Eucken, Jaachs, Zs. f. phys. Chem., **30B,** 85 (1935).
153. Knudsen, Journ. Acoust. Soc. Am., **5,** 112 (1933).
154. Knudsen, Journ. Acoust. Soc. Am., **6,** 199 (1935).
155. Kneser, Knudsen, Ann. d. Phys., **21,** 682 (1935).
156. Sinness, Roseveare, Journ. Chem. Phys., **4,** 427 (1936).
157. Steil, Zs. f. phys. Chem., **31B,** 343 (1936).
158. Richards, Reid, Journ. Chem. Phys., **2,** 193 (1934).
159. Richards, Reid, Journ. Chem. Phys., **2,** 206 (1934).
160. van Itterbeek, Mariëns, Physica, **4,** 207 (1937).
161. van Itterbeek, Mariëns, Physica, **4,** 609 (1937).
162. Richards, Journ. Chem. Phys., **4,** 561 (1936).
163. Richards, Reid, Journ. Chem. Phys., **1,** 114 (1932).
164. Richards, Reid, Journ. Chem. Phys., **1,** 737 (1932).

165. Richards, Reid, J. A. C. S., **54,** 3014 (1932).
166. Kantrowitz, Journ. Chem. Phys., **10,** 145 (1942).
167. Kantrowitz, Journ. Chem. Phys., **14,** 150 (1946).
168. Dwyer, Journ. Chem. Phys., **7,** 40 (1939).
169. Roessler, Zs. f. Phys., **96,** 251 (1935).
170. Durand, Journ. Chem. Phys., **8,** 46 (1940).
171. Fowler, Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939 (см. перевод: Фаулер, Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949).
172. Zener, Phys. Rev., **37,** 556 (1931).
173. Zener, Proc. Cambr. Phil. Soc., **29,** 136 (1933).
174. Jackson, Mott, Proc. Roy. Soc., **137A,** 703 (1932).
175. Ландау, Теллер, Phys. Zs. Sowjetunion, **10,** 34 (1936).
176. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **158A,** 269 (1937).
177. Haber, Phys. Zs., **40,** 541 (1939).
178. Oldenburg, Phys. Rev., **37,** 1550 (1931).
179. Oldenburg, Rieke, Journ. Chem. Phys., **6,** 439 (1938).
180. Beutler, Rabinowitsch, Zs. f. phys. Chem., **8B,** 231 (1930).
181. Beutler, Rabinowitsch, Zs. f. phys. Chem., **8B,** 439 (1930).
182. Rieke, Journ. Chem. Phys., **4,** 513 (1936).
183. Rieke, Journ. Chem. Phys., **5,** 831 (1937).
184. Roy, Proc. Nat. Acad. Sci., **19,** 441 (1933).
185. Smith, Phys. Rev., **49,** 345 (1936).
186. van Itterbeek, Mariëns, Physica, **7,** 938 (1940).
187. Roy, Rose, Proc. Roy. Soc., **149A,** 511 (1935).
188*. Beaty E., Phys. Rev., **101,** 17 (1956).
189*. Коган, Перель, ЖЭТФ, **29,** № 6 (1955).
190*. Hagstrum, Phys. Rev., **104,** 309 (1956).
191*. Futh, Grant, Phys. Rev., **104,** 356 (1956).
192*. Biondi, Phys. Rev., **90,** 730 (1953).
193*. Bates, Lewis, Proc. Phys. Soc., **68A,** 173 (1955).
194*. Sheehan, Journ. Chem. Phys., **22,** 1461 (1954).
195*. Kerner, Phys. Rev., **91,** 1174 (1953).
196*. Wu Ta-Jou, Canad. Journ. Phys., **33,** 151 (1955).
197*. Schaefer, An. Real Soc. espanola fus. y. quim., **50A,** 201 (1954).

Глава 8

ПРОХОЖДЕНИЕ ПУЧКОВ МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ИЛИ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ ЧЕРЕЗ ГАЗЫ

В предыдущей главе рассматривались явления, связанные со столкновением нейтральных атомов или ионов в газах, когда удовлетворялись газокинетические условия, т. е. когда относительная энергия сталкивающихся частиц составляла только доли *эв* и не могла быть определена точно, так как при этом энергия частиц обладает максвелловским распределением, соответствующим некоторой температуре. Представляется, однако, возможным исследовать взаимодействие между тяжелыми частицами при помощи специального метода, в котором используется пучок моноэнергетических атомов или ионов, при условии, что их энергия больше нескольких *эв*. Проведение подобных экспериментов с медленными ионами является весьма трудной задачей вследствие влияния объемного заряда, контактной разности потенциалов и наличия блуждающих полей. В этой главе мы рассмотрим сам метод, а также результаты, которые получены при его применении и вносят существенные дополнения к выводам, полученным при использовании методов кинетической теории газов.

§ 1. ЭФФЕКТЫ, НАБЛЮДАЕМЫЕ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ПУЧКА МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ ГАЗ

В гл. 1 рассматривались различные виды столкновений, которые могут иметь место между атомами газа и электронами пучка. В результате этих столкновений возможны следующие процессы: упругое рассеяние, возбуждение, ионизация и излучение. При использовании пучка ионов вероятности этих процессов возрастают так же, как и вероятность процесса перезарядки, в результате которого сталкивающийся с атомом ион становится нейтральным, а рассеивающий атом ионизуется. С другой стороны, законы изменения эффективных сечений различных процессов сильно отличаются друг от друга. В частности, это относится к угловому распределению при рассеянии, а также к зависимости полного эффективного сечения от относительной скорости сталкивающихся частиц. Необходимо с самого начала достаточно ясно представить себе эти различия, так как в противном случае можно легко впасть в ошибку при объяснении результатов опытов, при проведении которых используется аппаратура, аналогичная применявшейся для исследования поведения пучков электронов.

Сущность различий в поведении пучков электронов и ионов сравнимой энергии заключается в следующем.

а) Длина волны иона значительно короче длины волны электрона и много меньше атомных размеров. Например, длина волны иона гелия с энергией 1000 *эв* составляет $4{,}52 \cdot 10^{-11}$ *см*, в то время как длина волны электрона с той же энергией составляет $3{,}86 \cdot 10^{-9}$ *см*. Из этого следуют два важных вывода.

б) При упругом рассеянии диффракционных эффектов не наблюдается. В самом деле, в большей части диапазона углов упругое рассеяние описывается классической теорией. Квантовая теория приводит к другим результатам только для очень малых углов рассеяния, когда имеют место диффракционные эффекты.

в) В большей своей части упругое рассеяние ограничено областью малых углов, так как угловое распределение падает очень круто с увеличением угла рассеяния (см. § 4, п. 3). Этот эффект уже играет важную роль при столкновениях атомов с газокинетическими скоростями (см. гл. 7, § 5), и поэтому для измерения полного эффективного сечения упругого рассеяния требуется аппаратура с высокой угловой разрешающей способностью. Для измерения полного сечения рассеяния на атомах газа положительных ионов или нейтральных атомов пучка с энергией порядка многих *эв* необходима еще более высокая разрешающая способность аппаратуры.

г) Эффективные сечения ионизации и возбуждения непрерывно возрастают при увеличении энергии ионов пучка и достигают плоского максимума при энергиях порядка нескольких тысяч *эв*, в то время как для электронов этот максимум достигается при энергии, в несколько раз меньшей (см. § 6, п. 4). Для неупругих столкновений применимо рассмотрение, приведенное в гл. 7, § 10, п. 1, согласно которому, эффективное сечение неупругого рассеяния мало, когда выполняется условие

$$\frac{a\Delta E}{hv} \gg 1, \tag{8.1}$$

где ΔE — энергия возбуждения или ионизация; a — эффективный радиус столкновения, равный по порядку величины диаметру, соответствующему газокинетической теории; v — скорость ионов.

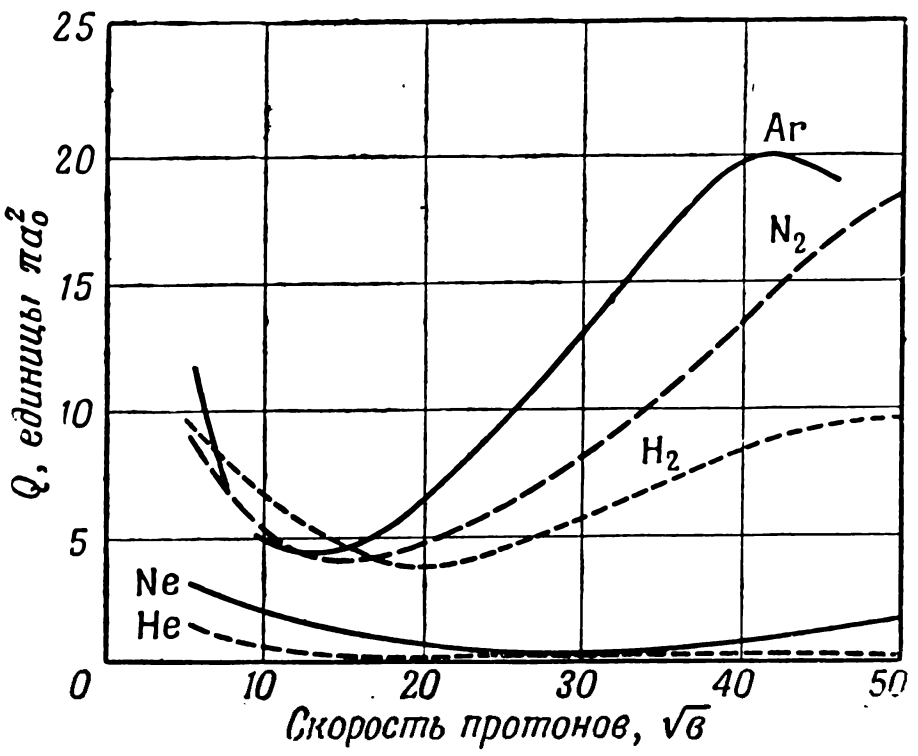
Таким образом, при ионизации водорода протонами это условие выполняется, если энергия протонов не меньше 10 *кэв* (величина a порядка 10^{-8} *см*).

Бóльшим значениям величины ΔE соответствуют бóльшие значения энергии, при которых эффективное сечение максимально. В грубом приближении максимальные значения эффективных сечений различных неупругих столкновений по порядку величины равны, так что при заданном значении скорости v, удовлетворяющем условию (8.1), большей энергии возбуждения соответствует меньшее значение эффективного сечения.

д) Из всех типов неупругих столкновений, как правило, наиболее важным является процесс перезарядки. Это происходит вследствие того, что величина ΔE для этого процесса сравнительно мала. Действительно, при прохождении ионов через атомы собственного газа величина $\Delta E = 0$. Несмотря на то, что при упругом рассеянии имеют место только очень малые отклонения рассеянных частиц от направления падающего пучка, при больших углах рассеяния наблюдается заметный ионный ток. Этот ток обусловливается в основном теми атомами, которые в результате столкновений рассеиваются главным образом под углом 90° к направлению падающего пучка, хотя вектор относительной скорости сталкивающихся частиц после столкновения составляет лишь очень малый угол с направлением пучка. Благодаря процессу перезарядки некоторые из этих атомов теряют электрон и регистрируются в виде ионов. На малые углы относительно направления падающего пучка отклоняются в основном только упруго рассеянные ионы, а ионы, создающиеся в процессе перезарядки, движутся под углом, близким к 90° к направлению пучка. Диапазоны углов рассеяния этих двух групп не перекрываются. Прямое экспериментальное подтверждение этого положения было дано в опытах Рамзауэра и Коллата по определению углового распределения рассеянных протонов (см. § 4, п. 3).

1. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ИОНОВ ПО МЕТОДУ РАМЗАУЭРА

Для иллюстрации тех различий, о которых говорилось выше, представляет интерес проанализировать результаты измерения полных эффективных сечений взаимодействия протонов с атомами разных газов. При проведении этих экспериментов использовалась аппаратура, очень сходная с той, которая с успехом применялась в исследованиях с пучками электронов (см. гл. 1, § 3).



Фиг. 206. Кажущееся „полное эффективное сечение столкновения" протонов с атомами He, Ne, H_2, N_2 и Ar, наблюденное Рамзауэром, Коллатом и Лилиенталем.

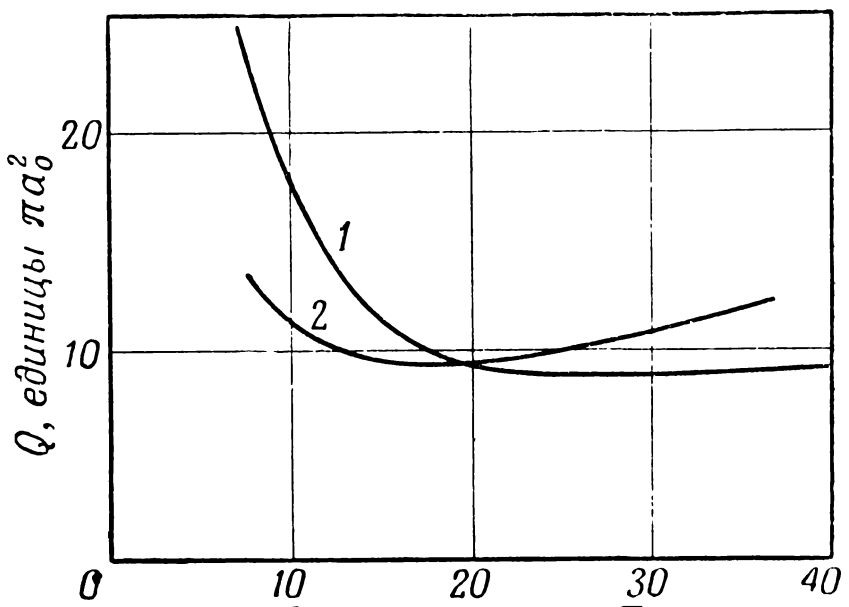
На фиг. 206 приведены кривые полного эффективного сечения взаимодействия протонов с атомами различных газов, полученные Рамзауэром, Коллатом и Лилиенталем [1] при помощи аппаратуры, подобной той, которая изображена на фиг. 1 (стр. 14). Источник протонов, применявшийся в этих экспериментах, описан в § 2, п. 2.

Наиболее характерно в этих результатах наличие кажущегося эффекта Рамзауэра — Таунсенда для Ar (ср. с фиг. 2, стр. 16). Это явление не может быть объяснено с точки зрения положений пункта „б", приведенного на стр. 413, однако может быть легко дано альтернативное объяснение. Применяемая аппаратура позволяет измерять только некоторую часть полного эффективного сечения упругого рассеяния. Более того, эта часть уменьшается с увеличением энергии протонов, так как с ростом энергии угловое распределение упругого рассеяния имеет более резкий спад. Таким образом, при измерении кажущегося полного эффективного сечения вклад, обусловленный упругим рассеянием, уменьшается с увеличением энергии. С другой стороны, полностью включаются в рассмотрение все виды неупругих столкновений. Наибольшее значение при этом имеет процесс перезарядки; эффективное сечение этого процесса монотонно возрастает при увеличении энергии протонов. Для протонов малой энергии сечение перезарядки очень мало. Это приводит к тому, что для этой области основную роль играет упругое рассеяние. Однако при более высоких энергиях преобладает процесс перезарядки. Наблюдаемый ход эффективного сечения с явно выраженным минимумом обусловлен наложением этих двух процессов.

Это объяснение находится в хорошем согласии с результатами, полученными для гелия. Значение величины ΔE в этом случае велико даже для процесса перезарядки, поэтому эффективное сечение неупругого рассеяния мало. Это обстоятельство в сочетании с очень малым вкладом от упругого рассеяния, которое, особенно для легких атомов, ограничивается областью малых углов (см. § 4, п. 1), приводит к очень малым значениям наблюденного кажущегося эффективного сечения.

При измерениях полного эффективного сечения взаимодействия важное значение имеет ширина щели, что было непосредственно доказано опытами Вольфа [2]. Он измерял кажущееся полное эффективное сечение взаимодействия ионов H_2^+ с атомами аргона, используя две различные диафрагмы, распо-

ложенные прямо перед коллектором. Результаты измерений Вольфа приведены на фиг. 207. Кривая *1* относится к измерениям, проведенным с диафрагмой диаметром 4,5 *мм*. Ионы, рассеянные в среднем на угол, больший 3,5°, не поступали на коллектор. Кривая *2* получена при использовании прямоугольной щели размерами 14×6 *мм*, расположенной прямо перед коллектором, что давало возможность исключить ионы, рассеянные под углом, большим 5°. Неясно, почему кривая *2* при высоких энергиях располагается над кривой *1*.



Фиг. 207. Влияние ширины щели на наблюденное кажущееся „полное эффективное сечение взаимодействия" ионов H_2^+ с атомами Ar.

Из предыдущего рассмотрения следует, что количественное измерение полного эффективного сечения взаимодействия сопровождается значительными трудностями, так как разрешающая способность аппаратуры для этого должна быть очень высокой. К счастью, может быть получено много интересных результатов, если при исследовании соответствующего процесса исключить упругое рассеяние, что может быть достигнуто применением сравнительно широких щелей. Таким способом измеряется полное эффективное сечение неупругого рассеяния, в которое основной вклад вносит сечение перезарядки. Экспериментальные методы измерения этих сечений описаны в § 5.

2. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ. СИСТЕМА КООРДИНАТ, СВЯЗАННАЯ С ЦЕНТРОМ МАСС, И ЛАБОРАТОРНАЯ СИСТЕМА

Оказывается возможным провести раздельные измерения эффективных сечений возбуждения, ионизации и перезарядки, а также исследовать угловое распределение упруго рассеянных ионов. Эти методы и полученные результаты мы рассмотрим в § 5 и 6. В § 2 и 3 приводится описание источников ионов и нейтральных атомов, а также тех методов, которые используются для обнаружения и регистрации частиц.

Как уже отмечалось в гл. 7, § 3, столкновение двух тяжелых частиц может быть выражено в терминах их относительного движения, т. е. движения их выделенного центра масс. При теоретическом рассмотрении удобнее описывать подобное столкновение при помощи угла рассеяния θ, т. е. угла, образованного направлениями относительного движения двух частиц до и после столкновения. При использовании ионного пучка естественно ввести угол отклонения ϑ частицы от первоначального направления пучка и считать рассеивающую частицу первоначально покоящейся. Такая система координат называется лабораторной. Приведем некоторые формулы, связывающие углы θ и ϑ, которые легко получаются из законов сохранения энергии и импульса.

Пусть E_1 — энергия падающей частицы в лабораторной системе координат, M и M' — соответственно массы падающей и рассеивающей частиц. Тогда энергия движения центра масс системы определяется выражением $ME_1/(M+M')$, а энергия относительного движения $M'E_1/(M+M')$ может расходоваться только на изменение внутренней энергии.

Если ε — та часть энергии относительного движения системы, которая при столкновении переходит в энергию внутреннего движения, то зависимость

между углами рассеяния ϑ и ϑ (в системе центра масс и в лабораторной системе соответственно) определяется следующим образом:

$$\left[E_2+\left(\frac{M}{M'+M}\right)^2 E_1-\frac{2M}{M'+M}(E_1E_2)^{1/2}\cos\vartheta\right]\sin^2\theta=E_2\sin^2\vartheta, \qquad (8.2)$$

где E_2 — энергия падающей частицы после рассеяния, определяемая из выражения

$$\cos\vartheta=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{1/2}\left(1+\frac{M'}{M}\right)+\left(\frac{E_1}{E_2}\right)^{1/2}\left(1-\frac{M'}{M}\right)+\frac{\varepsilon}{(E_1E_2)^{1/2}}\frac{M'}{M}\right]. \qquad (8.3)$$

Угол отдачи ϑ' рассеивающей частицы в лабораторной системе координат определяется следующим образом:

$$\cos\vartheta'=\frac{1}{2}\left\{\left[\left(\frac{M}{M'}\right)^{1/2}+\left(\frac{M'}{M}\right)^{1/2}\right]\left(\frac{E_2'}{E_1}\right)^{1/2}+\left(\frac{M}{M'}\right)^{1/2}\frac{\varepsilon}{(E_1E_2')^{1/2}}\right\}, \qquad (8.4)$$

где E_2' — энергия рассеивающей частицы после столкновения, равная $E_1-E_2-\varepsilon$; кроме того,

$$\left[E_2'+\frac{MM'E_1}{(M+M')^2}-\frac{2(MM')^{1/2}}{M+M'}(E_1E_2')^{1/2}\cos\vartheta'\right]\sin^2\theta=E_2'\sin^2\vartheta'. \qquad (8.5)$$

§ 2. ИСТОЧНИКИ МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУЧКОВ ИОНОВ И АТОМОВ

1. ДУГОВЫЕ ИСТОЧНИКИ

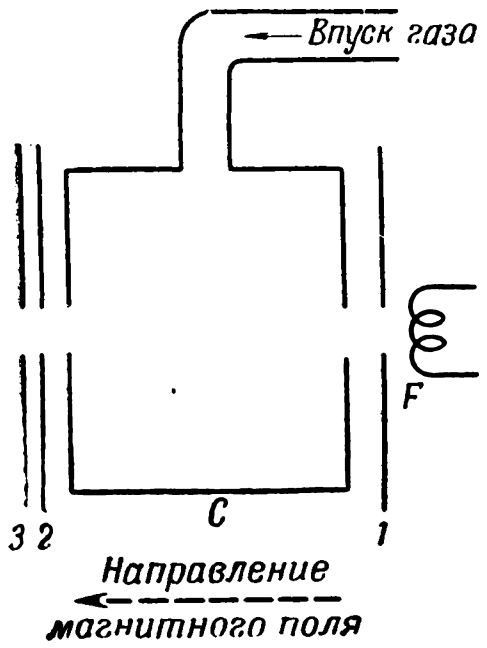
В источниках положительных ионов наиболее ранних типов использовались каналовы лучи, испускаемые обычным тлеющим разрядом. Однако ионы такого источника были не моноэнергетическими, так как энергия ионов в этом случае зависит от места их зарождения в разряде и может принимать любые значения в диапазоне от самых малых значений до энергии, соответствующей полному катодному падению. По этой причине в более поздних работах в качестве источника ионов обычно использовался дуговой разряд.

В устройстве подобного рода электроны, испускаемые нитью накала, вытягиваются к аноду с постоянным напряжением порядка 100 *в* и ионизуют газ в промежутке между анодом и нитью накала. Перфорированный катод, помещенный в полученную таким образом плазму, вытягивает положительные ионы, часть которых проходит через отверстия в катоде и в дальнейшем ускоряется. Рабочее давление низковольтного дугового разряда составляет обычно величину порядка 10^{-2} *мм рт. ст.*, что значительно ниже рабочего давления тлеющего разряда. Потенциал катода дуги составляет величину порядка нескольких сотен вольт. Вследствие низкого потенциала катода и высокой плотности ионов плазмы дуги (которая обычно бывает на несколько порядков выше ионной плотности плазмы тлеющего разряда) катодный слой, на котором практически осуществляется полное катодное падение, составляет доли *мм,* что намного меньше средней длины свободного пробега электрона в газе. Поэтому в катодном слое образуется лишь незначительное количество положительных ионов. Практически все ионы, прошедшие через отверстия в катоде, обладают энергией, соответствующей полному катодному падению, и могут быть использованы для получения пучков моноэнергетических ионов нужной энергии.

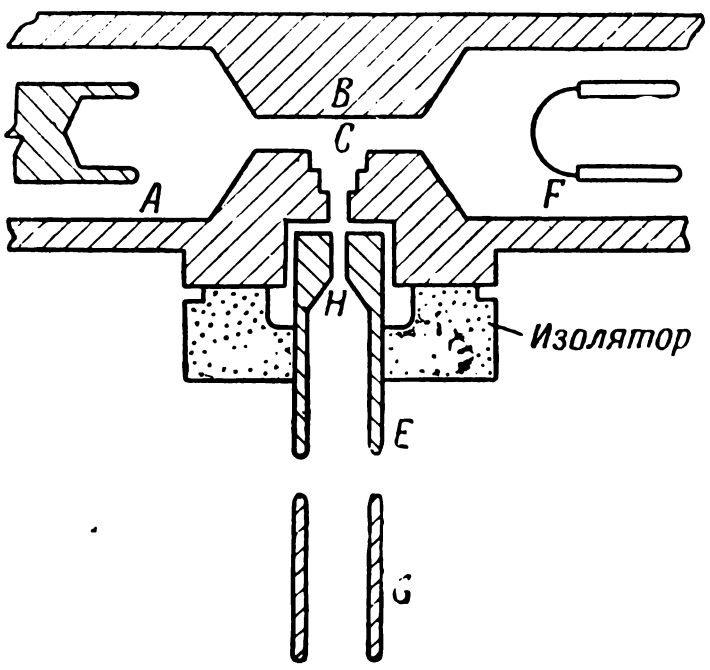
Для получения значительных ионных токов были разработаны низковольтные дуговые источники специальных типов. Подобные источники разрабатывались обычно в связи с изучением ядерных расщеплений, а также для исследования атомных и ионных столкновений.

Дуговые источники с продольным магнитным полем. Для исследования столкновений удобно использовать дуговые источники с коллимацией пучка электронов продольным магнитным полем [3]. На фиг. 208 приведено схематическое изображение одного из наиболее удачных источников подобного рода, разработанного Финкельштейном [4] и примененного Берри [5] для экспериментального исследования столкновений. Электроны, испускаемые нитью накала *F*, ускоряются при помощи электрода *1* и поступают в камеру *C*, содержащую газ, ионы которого используются. Вдоль оси источника приложено постоянное магнитное поле напряженностью в несколько сот гаусс.

Ионы вытягиваются из дуги приложенным к электроду *2* отрицательным напряжением. Пучок электронов, испускаемых нитью, отражается от этого



Фиг. 208. Источник положительных ионов Финкельштейна.



Фиг. 209. Капиллярно-дуговой источник положительных ионов.

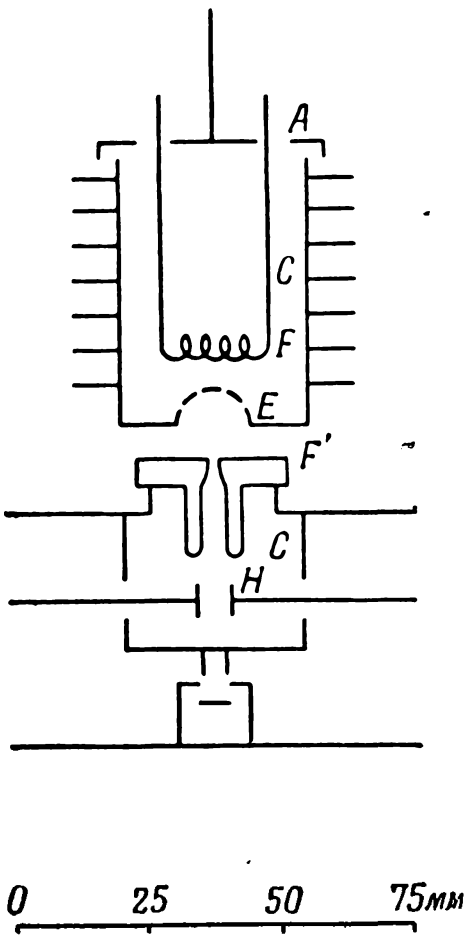
электрода. Наличие ионного объемного заряда приводит к тому, что электроны совершают ряд колебаний между электродом *2* и нитью накала, двигаясь под действием магнитного поля по спиральным траекториям вдоль силовых линий этого поля. Этот процесс длится до тех пор, пока электроны не растратят свою энергию на неупругие столкновения и не поглотятся в конце концов электродом *1* или стенками камеры *C*. Источник Финкельштейна отличается от старого источника Нира тем, что в нем электроны многократно пересекают газовую камеру, что при заданном электронном токе увеличивает плотность ионов. Высокая эффективность использования электронов пучка в источнике такого типа позволяет снизить рабочее давление (до $2\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-4}$ *мм рт. ст.* для дуги в водороде) по сравнению с обычно применяемыми давлениями в дуговых источниках других типов [1]).

Капиллярно-дуговой источник. Для получения интенсивных пучков положительных ионов можно с успехом использовать капиллярно-дуговой источник. На фиг. 209 приведено схематическое изображение капиллярно-дугового источника, который предложил Туве и др. [8] и применил Триттельвитц [9] (см. § 5, п. 2) в экспериментах со спектрами возбуждения под действием положительных ионов. В качестве капилляра используется канал диаметром несколько *мм* и длиной несколько *см,* просверленный в металлическом корпусе источника. Для размещения ниги накала *F* и анода *A* оба конца этого канала растачиваются до диаметра, равного нескольким *см.* При прохождении электронов от нити накала к аноду газ в капилляре

[1]) Аналогичный принцип использовали Арденне [6] и Хейл [7].

ионизуется, что приводит к зажиганию дуги. Ионная плотность в капилляре достигает очень высоких значений. Давление в капилляре порядка 0,1 *мм рт. ст.* Корпус *B* находится под плавающим потенциалом, промежуточным между значениями потенциала нити и анода. Из капилляра ионы вытягиваются через отверстие *H* отрицательным потенциалом, приложенным к электроду *E*, и могут быть в дальнейшем сфокусированы в пучок при помощи электрода *G*.

Дуговые источники, используемые для получения атомарных ионов высокой концентрации. В тех случаях, когда для проведения экспериментов по изучечию атомных и ионных столкновений желательно иметь очень высокую интенсивность атомарных ионов, используется источник, разработанный Ламаром и Люром [10]. Подобный источник применялся Симонсом и его сотрудниками, а также Амдуром и Пирлманом (см. § 4, п. 2).



Фиг. 210. Источник положительных ионов Ламара — Люра, использовавшийся в приборе для изучения рассеяния атомных пучков.

На фиг. 210 приведено схематическое изображение дугового источника обычной конструкции. Низковольтная дуга зажигается между нитью накала *F* и анодом *A*, к которому приложено постоянное напряжение от 50 до 75 *в*. Положительные ионы вытягиваются катодом *C*, охватывающим дугу, потенциал катода по отношению к нити составляет несколько сот вольт. Часть положительных ионов вытягивается через полусферическую сетку *E* ионной пушкой *F'*.

Для получения высокой концентрации ионов атомарного водорода катод *C* необходимо охлаждать. Имеются основания полагать, что наличие слоя адсорбированного водорода H_2 на стенках катода препятствует рекомбинации на них атомарного водорода (см. гл. 4, § 5, п. 5). Если этот слой разрушается вследствие чрезмерно высокой температуры катода или под действием слишком высокого потенциала его, то концентрация атомарного водорода заметно падает. Недостатком дугового источника Ламара — Люра является его высокое рабочее давление, которое составляет 0,23 *мм рт. ст.*

2. БЕЗЭЛЕКТРОДНЫЙ РАЗРЯД

Как указывалось ранее (см. гл. 4, § 5, п. 5), существенное влияние на концентрацию протонов при разряде в водороде оказывают условия на стенках. Установлено, что наиболее высокая относительная концентрация протонов получается при использовании безэлектродного разряда в стеклянной трубке. В таких установках контакт металла с плазмой снижен до минимума, что позволяет получить концентрацию протонов до 70% при полной ионной плотности, равной 10^{12} $см^{-3}$ [11, 12]. Несмотря на то, что при проведении экспериментов, рассмотренных в этой главе, источники подобного типа не нашли широкого применения, они могут сыграть большую роль в дальнейших исследованиях.

3. ПРОТОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ГИДРООКИСНОГО ТИПА

Металлический литий на воздухе покрывается обычно тонким слоем гидроокиси лития. При бомбардировке такой поверхности пучком электронов выделяются положительные ионы. Анализ этих ионов показал, что в

подавляющем большинстве они представляют собой протоны. Это свойство использовал Демпстер для получения источников протонов, а несколько позднее Рамзауэр, Коллат и Лилиенталь [1] применили его при проведении серии измерений, рассмотренных в § 1, п. 1. Протонные токи, получаемые при помощи источников такого типа, очень малы.

4. ТЕРМОИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Во многих ранних экспериментах с положительными ионами в качестве эмиттера ионов использовалась накаленная нить, которая обычно изготовлялась из платины. Было обнаружено, что подобная нить испускает положительные ионы щелочных металлов. Метод использования источников этого типа для получения положительных ионов различных щелочных и щелочноземельных металлов обосновал Кунсмен [13]. Он покрывал нить накала слоем смеси, состоящей из 99% окиси железа и 1% требуемого щелочного или щелочноземельного металла. В некоторых случаях эта смесь содержала также 1% окиси алюминия. Подобная смесь частично восстанавливалась в атмосфере водорода при температуре 400° С и наносилась тонким слоем на поверхность нити накала.

Кунсмен нашел, что изменение эмиссии положительных ионов в зависимости от температуры нити накала следует закону Ричардсона для термоионной эмиссии. При этом температура, требующаяся для эмиссии, была наинизшей для цезия и наивысшей для щелочноземельных металлов.

В случае использования источника Кунсмена, предназначенного для получения ионов калия, масс-спектрографический анализ частиц, испускаемых этим источником, показал, что единственным типом испускаемых ионов являются однократно ионизованные атомарные ионы щелочного (или щелочноземельного) металла [1]).

Платиновую или никелевую нить накала можно также покрывать двойными селикатами щелочных металлов и алюминия [15, 16] [2]). Так, смесь $3Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ позволяет получить большое количество ионов лития, а смесь $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ — ионов калия. Аналогичные смеси можно использовать также для получения ионов натрия и цезия.

5. ИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ С ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

Для получения положительных ионов щелочных металлов использовалось также явление поверхностной ионизации.

Струя газообразного щелочного металла падает на накаливаемую металлическую поверхность (обычно вольфрамовую). Если при этом потенциал ионизации атомов щелочного металла меньше, чем работа выхода накаливаемого металла, то значительная часть падающих атомов покидает поверхность в виде положительных ионов. Отношение числа положительных ионов N^+ к числу нейтральных атомов N, покидающих поверхность в единицу времени, определяется выражением

$$\frac{N^+}{N} = e^{-\frac{I-\varphi}{\varkappa T}},$$

где I и φ — соответственно потенциал ионизации атомов щелочного металла и работа выхода накаливаемого металла. Для вольфрама значение φ состав-

---

[1]) Это обстоятельство, однако, имеет место только в том случае, если перед использованием источника проводится его тщательная температурная тренировка [14].

[2]) В качестве источника ионов Li^+ иногда применяется минерал сподумен ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$).

ляет 4,8 *эв* и превосходит потенциал ионизации калия, рубидия и цезия. Для оксидированного вольфрама работа выхода составляет около 7 *эв*, что превышает потенциал ионизации лития и натрия. Поэтому источники подобного типа пригодны для получения пучков ионов всех щелочных металлов. Однако эти источники не могут использоваться для получения ионов других элементов, так как потенциалы ионизации последних слишком велики.

Поверлейн [17] использовал этот метод для получения пучков ионов K^+, в то время как большинство других исследователей предпочитали источники термоионного типа.

6. ИСТОЧНИКИ КОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

Очень полезным при измерениях подвижностей оказался источник, разработанный Брата [18]. Этот источник использовался для получения ионов таллия, индия и галлия.

Пучок атомов, ионы которых желательно получить, падает на находящуюся в вакууме пластину, изготовленную из окиси железа, и осаждается на ней в виде тонкого слоя. При нагреве этой пластины значительная доля атомов в результате повторного испарения покидает ее в виде ионов. Площадь поверхности окиси железа настолько велика, что мономолекулярный слой сконденсированного вещества содержит достаточно большое число атомов для обеспечения устойчивой работы источника в течение длительного времени.

Поуэлл и Меркер [19] исследовали подобные источники, используя вместо окиси железа тонкие полоски оксидированного вольфрама. При этом условия работы источника воспроизводятся наилучшим образом, однако его полезное время жизни значительно короче. Как и следовало ожидать, авторы нашли, что оптимальное значение эмиссии положительных ионов имеет место тогда, когда слой близок к мономолекулярному, а работа выхода имеет минимальное значение. Как и в случае применения термоионных источников других типов, здесь также должны быть приняты специальные меры для устранения загрязнения ионами Na^+ и K^+.

7. ИСТОЧНИКИ БЫСТРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Для получения пучков быстрых нейтральных частиц может быть использован процесс перезарядки. В § 1 было указано, что те ионы, которые в процессе перезарядки захватывают электрон и нейтрализуются, практически не изменяют после нейтрализации направления своего движения. Поэтому после того, как пучок ионов пройдет в газе небольшое расстояние, его будет сопровождать параллельный пучок нейтральных частиц почти тех же энергий. Если затем при помощи электрического поля отклонить ионы, то оставшийся пучок быстрых нейтральных частиц может быть использован для проведения экспериментов по исследованию столкновений.

На фиг. 210 приведено схематическое изображение источника подобного типа, использованного Амдуром и Пирлменом [20—22] (см. § 4, п. 2) для получения пучков нейтральных атомов гелия и водорода с энергиями от 200 до 800 *эв*. В этом приборе ионы вытягиваются сеткой *E* и ускоряются до требуемой энергии при помощи ионной пушки *F*. Проходя через область *G*, где происходит процесс перезарядки, пучок ионов смешивается с пучком нейтральных частиц. Ионы удаляются из пучка под действием разности потенциалов, равной 1500 *в* и приложенной между пластинами конденсатора *H*.

§ 3. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ИОНИЗОВАННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

1. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

Регистрация положительных ионов обычно осуществляется при помощи цилиндрического коллектора и электрометра. При проведении измерений с пучками положительных ионов основное затруднение возникает вследствие наличия вторичных электронов, появляющихся при бомбардировке поверхности ионами. При использовании цилиндрического коллектора ошибки в измерениях, обусловленные появлением этих вторичных электронов, заметно уменьшаются. Кроме того, в некоторых случаях эти ошибки можно еще уменьшить, помещая перед входным отверстием цилиндрического коллектора изолированную сетку и подавая на нее отрицательный потенциал относительно коллектора.

Удачный метод уменьшения влияния вторичных электронов при измерении тока коллектора был предложен и использован Кином [23]. Коллектор представлял собой две длинные параллельные пластины (F_1, F_2 на фиг. 217, стр. 431), изолированные друг от друга и поддерживаемые под различными потенциалами. Положительные ионы собирались отрицательно заряженной пластиной, а образовавшиеся электроны поступали на положительно заряженную пластину. Электрод F, расположенный вблизи конца коллектора, соединялся с положительно заряженной пластиной, а затем измерялся результирующий ток всей системы электродов F, F_1, F_2. Таким образом, оказалось возможным определить истинное значение тока коллектора.

В некоторых случаях для регистрации положительных ионов использовался счетчик Гейгера. Это весьма трудный метод регистрации, так как счетчик должен быть отделен от остальной аппаратуры при помощи какого-либо окна. На практике этот метод может быть использован только для регистрации сравнительно быстрых ионов с энергией, превышающей несколько тысяч *эв*.

2. БЫСТРЫЕ НЕЙТРАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Для регистрации пучков быстрых молекул использовались три метода.

При применении *ионизационного метода,* использованного, например, в экспериментах, поставленных Мейером (см. § 6, п. 2) и Вайландом (см. § 6, п. 4), молекулярный пучок поступал в цилиндрическую ионизационную камеру с изолированным аксиальным стержнем, который играл роль собирающего электрода. Под действием падающего пучка происходит ионизация газа, наполняющего камеру, и ионизационный ток аксиального электрода является мерой относительной интенсивности пучка.

При применении *теплового метода*, использованного Рудником и Бато (см. § 5, п. 1) и Амдуром и Пирлменом (см. § 4, п. 2), интенсивность молекулярного пучка определялась по нагреву термоэлемента, вызванному действием падающего на него пучка. При использовании этого метода должны быть приняты особые меры по экранировке детектора от теплового излучения нитей накала и других элементов аппаратуры, имеющих высокую температуру.

При применении метода, основанного на явлении *вторичной электронной эмиссии* и использованного Ростаньи, а также Варнеем с сотрудниками (см. § 5, п. 2), молекулярный пучок падает на металлическую поверхность, и образовавшиеся при этом вторичные электроны собираются специальным электродом, который поддерживается под положительным потенциалом по отношению к этой поверхности. Ясно, что при этом очень важно предотвратить попадание излучения на поверхность мишени, так как в противном

случае трудно избежать появления эффектов, связанных с возможностью фотоэлектронной эмиссии.

Ростаньи [24] оценил значение коэффициента вторичной электронной эмиссии для нейтральных атомов Ar, Ne и He при попадании их на поверхность мишени. Материал мишени автором не указывается. Значения соответствующих величин приведены в табл. 51.

Таблица 51

Коэффициент вторичной электронной эмиссии γ для атомных пучков, падающих на поверхность мишени

том	Энергия падающих атомов, *эв*							
	600	400	200	100	50	30	25	20
Ar	0,23	0,17	0,07	0,013	0,004	0,0002	0,0001	—
Ne	—	0,07	0,04	0,01	0,003	0,0002	—	—
He	—	0,43	0,39	0,08	0,008	0,0006	—	0,0001

Описанные выше методы регистрации пучков быстрых нейтральных молекул могут быть использованы для определения только относительных интенсивностей пучков идентичных молекул равных энергий. Подобные относительные измерения дают все необходимое для определения полного эффективного сечения молекул пучка. Оценка абсолютной интенсивности подобных пучков, которая обычно требуется для определения эффективных сечений ионизации или возбуждения, гораздо более трудна и может быть проделана только в том случае, если известно сечение перезарядки. Такие оценки абсолютной интенсивности по эффективному сечению перезарядки выполнил Ростаньи и использовал их для определения коэффициентов вторичной электронной эмиссии, значения которых приведены в табл. 51.

Следует, однако, заметить, что в этих оценках могут иметь место заметные ошибки, особенно в случае инертных газов, так как в них не учитывается вероятность образования метастабильных атомов, которые также вызывают вгоричную электронную эмиссию с металлических поверхностей, (см. гл. 9, § 6, п. 1). Эти метастабильные атомы могут возникать при столкновениях ионов с металлическими поверхностями ускоряющих систем. Этот процесс имеет наибольшее значение в случае атомов гелия (см. гл. 9, § 3).

§ 4. УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В § 1 уже указывалось, что при проведении экспериментов по измерению полного эффективного сечения столкновения с использованием пучков ионов или нейтральных атомов требуемая угловая разрешающая способность прибора должна быть исключительно высокой. Чтобы оценить значение этой величины, можно сослаться на гл. 7, § 5, п. 1, где та же самая задача рассматривалась в связи с исследованием столкновений частиц с газокинетическими скоростями. В первом приближении требуемая угловая разрешающая способность возрастает так же, как и относительная скорость. Таким образом, для получения полного эффективного сечения столкновения при столкновениях протонов с энергией 100 *эв* с атомами гелия с погрешностью в пределах $10^0/_0$ должно фиксироваться угловое отклонение с ошибкой меньше 7 *мин*. В табл. 52 приведены данные относительно углового

Таблица 52

Вычисленные значения дифференциальных и полных эффективных сечений при рассеянии протонов аргоном и гелием

Дифференциальные эффективные сечения, единицы a_0^2

Угол рассеяния (система координат, связанная с центром масс), *град*	Аргон (протоны с энергией 72 *эв*)		Гелий (протоны с энергией 110 *эв*)	
	самосогласованное поле	неэкранированное кулоново поле	самосогласованное поле	неэкранированное кулоново поле
0	$5{,}1\cdot10^4$	∞	$2{,}87\cdot10^3$	∞
12	7,0	$5{,}04\cdot10^3$	2,5	29,6
28	2,29	246	0,64	1,94
34	0,88	116,5	0,23	0,91
57	0,30	16,3	0,07	0,13
80	0,15	4,8	0,03	0,04
114	0,05	1,69	0,01	0,01
137	0,025	1,12	—	0,01
167	0,015	0,83	—	0,005

Полные эффективные сечения

Газ	Энергия протонов, *эв*	Эффективное сечение, единицы πa_0^2	Газокинетическое эффективное сечение, единицы πa_0^2
He	90	3,75	2,6
	800	2,0	—
Ar	73	16,4	7,3
	650	10,7	—

распределения и значения полных эффективных сечений, вычисленные Месси и Смитом [25] для рассеяния протонов с энергиями 110 *эв* гелием и 72 *эв* аргоном.

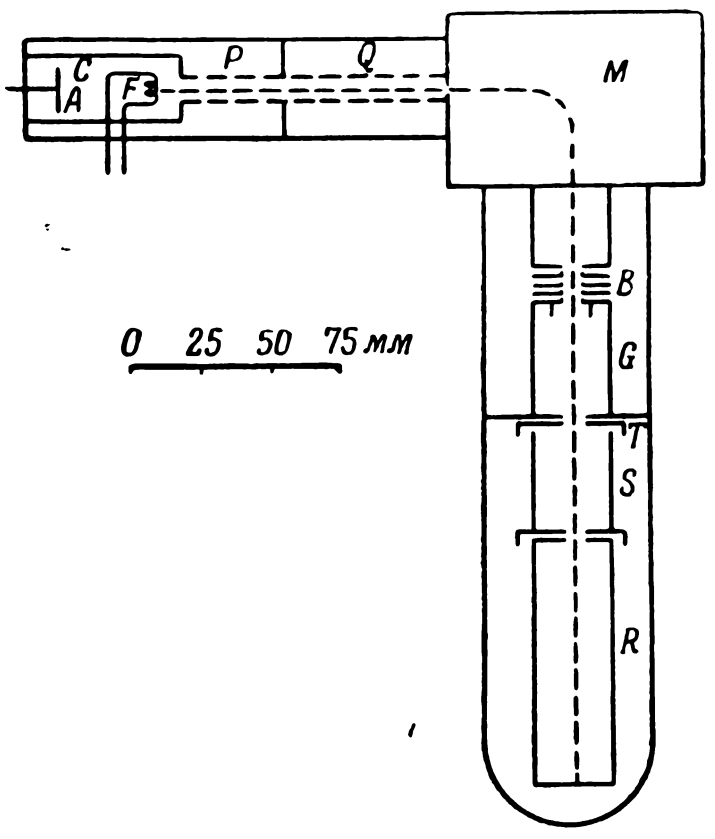
При проведении этих вычислений предполагалось, что движение протона происходит в самосогласованном поле (см. гл. 3, § 2, п. 1) соответствующего атома. При этом поляризационные эффекты не учитывались. Для всех значений углов рассеяния, за исключением нулевого, может быть использована классическая формула для рассеяния (см. гл. 7, § 3, п. 3). Диапазон углов, удовлетворяющих этой формуле, с ростом энергии ионов расширяется. Было также установлено соответствующее угловое распределение рассеяния протонов неэкранированным кулоновым полем атомного ядра. Можно заметить, что при углах рассеяния, превышающих 12°, рассеяние резко уменьшается, и полное эффективное сечение становится сравнимым с газокинетическим.

Принимая во внимание эти соображения, представляется нецелесообразным проведение измерения полного эффективного сечения упругого рассеяния. Более целесообразно ограничить подобные эксперименты определением либо углового распределения упругого рассеяния, либо эффективного сечения упругого рассеяния по углам, бо́льшим некоторого тщательно установленного и заранее известного минимального угла. Анализ результатов измерения может быть проведен исключительно в рамках классической теории. Отклонения, обусловленные квантовой теорией, становятся заметными только при таких углах рассеяния, которые сравнимы с углом, определяемым угловым разрешением прибора, необходимым для измерения полного эффектив-

ного сечения упругого рассеяния. Когда относительная энергия сталкивающихся частиц значительно выше газокинетической, что обычно имеет место в экспериментах с пучками, то анализ результатов, полученных этим путем, позволяет более отчетливо разделить данные о взаимодействии между собой как нейтральных, так и ионизованных молекул, чем при применении методов, описанных в гл. 7. Поэтому такой метод представляет особый интерес.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ПРИ УГЛАХ, ПРЕВОСХОДЯЩИХ НЕКОТОРЫЙ ОПРЕДЕЛЕННЫЙ МИНИМАЛЬНЫЙ УГОЛ

Ионные пучки. На фиг. 211 схематически изображен прибор, использованный Симонсом и сотрудниками [26 — 29] при проведении ими большой серии измерений. Буквами A, F, C соответственно обозначены анод, нить накала и катод низковольтного дугового источника Ламара — Люра (см. § 2, п. 1). Буквами P и Q обозначены системы цилиндрических электродов, т. е. та часть тщательно выполненной фокусирующей системы, которая предназначена для формирования пучка. Каждая из этих систем состоит из четырех коаксиальных цилиндров диаметром 6 *мм*. Подбирается такая длина системы, чтобы выделить тот же угол, что и угол, определяемый щелью в катоде C.



Фиг. 211. Схема прибора Симонса для исследования упругого рассеяния ионных пучков.

В магнитную камеру M поступает приблизительно четвертая часть ионов, испускаемых источником. Предварительная камера P и основная камера Q имеют раздельные и независимые вакуумные системы. Анализируемый пучок отклоняется на угол 90° при помощи электромагнита, после чего проходит фокусирующий и коллимирующий цилиндры B и G, затем поступает в рассеивающий цилиндр S и регистрируется собирающим цилиндром R, ток которого измеряется электрометрической лампой и усилителем постоянного тока. Особое внимание было обращено на выбор подходящих фланцев всех электродов, чтобы полностью заэкранировать пучок от стеклянных стенок и не допустить отклонения пучка под действием электростатического заряда на стенках колбы.

Эффективное сечение взаимодействия можно оценить, измеряя ток собирающего цилиндра в зависимости от давления газа в рассеивающем цилиндре S. Это сечение включает как сечение упругого рассеяния под углами, большими 4,1°, так и сечение перезарядки. Поправки, учитывающие влияние процесса перезарядки, будут рассмотрены ниже.

Электрод T, расположенный перед рассеивающим цилиндром и изолированный от него, поддерживается относительно этого цилиндра под небольшим отрицательным потенциалом (-4 *в*). Этот электрод улавливает медленные ионы, возникающие в процессе перезарядки, и позволяет ввести соответствующую поправку в измеренное значение эффективного сечения взаимодействия.

С помощью такого прибора проводилось исследование рассеяния протонов в H_2 и ионов H_2^+ и H_3^+ в H_2 и H_2O в области энергий от 5 до 120 *эв*. Для получения данных относительно взаимодействия ионов и исследовавшихся молекул результаты экспериментов анализировались по методу,

аналогичному описанному в гл. 7, § 5. Было принято, что это взаимодействие описывается выражением

$$V(r) = -\frac{C}{r^n}, \tag{8.6}$$

содержащим две константы C и n, которые подбираются определенным образом.. Эффективное сечение определяется выражением

$$Q' = \int_{\theta\,\min}^{\pi} I(\theta) \sin\theta\, d\theta, \tag{8.7}$$

где $I(\theta)$ дается формулой (7.23), а $\theta_{\min}$ — минимальный угол рассеяния, при отклонении на который ионы не должны попадать на коллектор.

Угол $\theta_{\min}$ зависит от положения ионного трека в рассеивающей камере при каждом акте рассеяния. В использованном Симонсом приборе длина пробега составляла 4,176 *см*. Чтобы сравнить экспериментально полученное значение Q' со значением, определяемым выражением (8.7), было проведено усреднение длин пробегов ионов в рассеивающей камере. Симонс с сотрудниками установил, что в случае взаимодействия ионов H^+ с H_2 энергия этого взаимодействия может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} V(r) &= -20{,}37\, r^{-4}\ эв \qquad (r > 1{,}74\ \text{Å}), \\ &= -7{,}72\, r^{-1{,}74}\ эв \qquad (1{,}5\ \text{Å} < r < 1{,}74\ \text{Å}) \end{aligned}$$

(где r выражено в Å), что находится в хорошем согласии с их экспериментальными результатами.

Пучки нейтральных частиц. Амдур и Пирлмен [20, 22] измерили эффективное сечение упругого рассеяния при прохождении пучка атомов водорода через молекулярный водород и пучка атомов гелия через гелий. Эти эксперименты были проведены для углов рассеяния, превышающих 2,25°. Метод получения пучков нейтральных атомов основывался на процессе перезарядки, который был описан в § 2, п. 6. Исследуемый диапазон энергий простирался от 200 до 800 *эв*. При измерениях с пучками атомов водорода имела место некоторая неопределенность, так как авторами не проводился магнитный анализ исходного пучка положительных ионов. Таким образом, пучок нейтральных частиц мог содержать не только атомы водорода H, но и молекулы H_2, а возможно, и молекулы H_3. При проведении экспериментов с пучками атомов гелия эта неопределенность отсутствовала, однако пучок мог содержать некоторую часть атомов гелия в метастабильном состоянии, возникающих при нейтрализации ионов He на поверхностях системы щелей.

В гл. 7, § 4, п. 1 рассматривались столкновения типа гелий — атом гелия, а также взаимодействие атома водорода с молекулой водорода [1]).

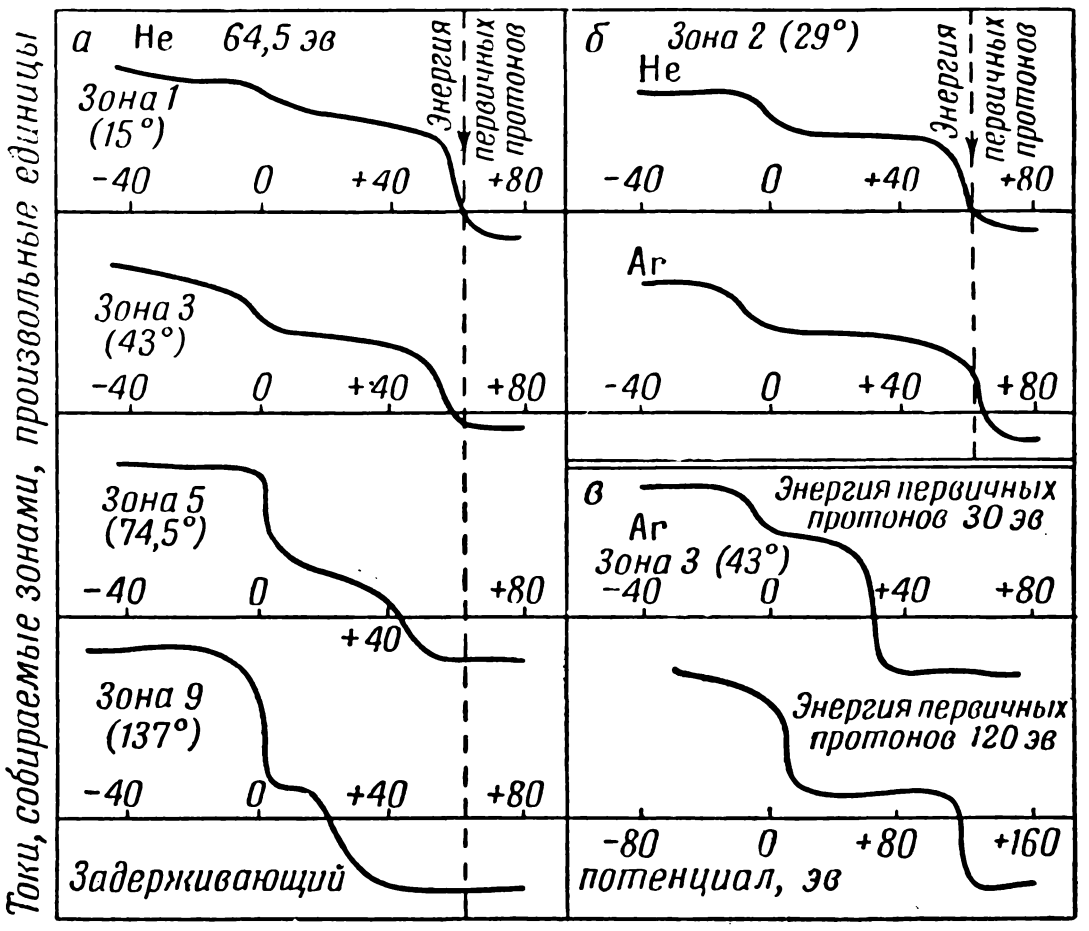
3. ИЗМЕРЕНИЕ УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ

Рамзауэр и Коллат [30] и Роуз [31] провели измерения углового распределения упруго рассеянных медленных положительных ионов в различных газах. Метод Рамзауэра и Коллата [30] представляет особый интерес, так как с его помощью можно непосредственно выяснить различие между непосредственно рассеянными ионами и ионами, образующимися в процессе перезарядки. Авторы использовали тот же прибор секторного типа, который применялся ими ранее при изучении углового распределения рассеянных электронов. Этот прибор описан в гл. 2, § 7, п. 2 (см. фиг. 43, стр. 79).

---

[1]) Исследованию рассеяния быстрых нейтральных част ц посвящена работа [118], рассеянию неона в неоне — работа [119], исследование аномально больших эффективных сечений пучка атомов K на различных газах проводится в работе [120], рассеяние кислорода в кислороде — в работах [121, 122]. — *Прим. ред.*

В этих экспериментах вместо электронов используется пучок протонов. Полученный в результате электронной бомбардировки мишени из LiOH, этот пучок протонов после отклонения магнитным полем на 90° поступает в специальную камеру для исследования взаимодействий. Рассеяние происходит в центре полой сферы, как и ранее, подразделенной на 11 зон. Каждая зона характеризует определенный угол рассеяния. Скорость рассеянных частиц определяется по методу задерживающего потенциала. Прямо перед собирающими зонами на расстоянии 1 *мм* от них помещается сетка из золотой проволоки диаметром 0,05 *мм*, с помощью которой проводятся измерения с задерживающим потенциалом.



Фиг. 212. Результаты анализа токов (собираемых различными зонами прибора Рамзауэра и Коллата при помощи задерживающих потенциалов), показывающие две группы ионов, обладающих различными скоростями.

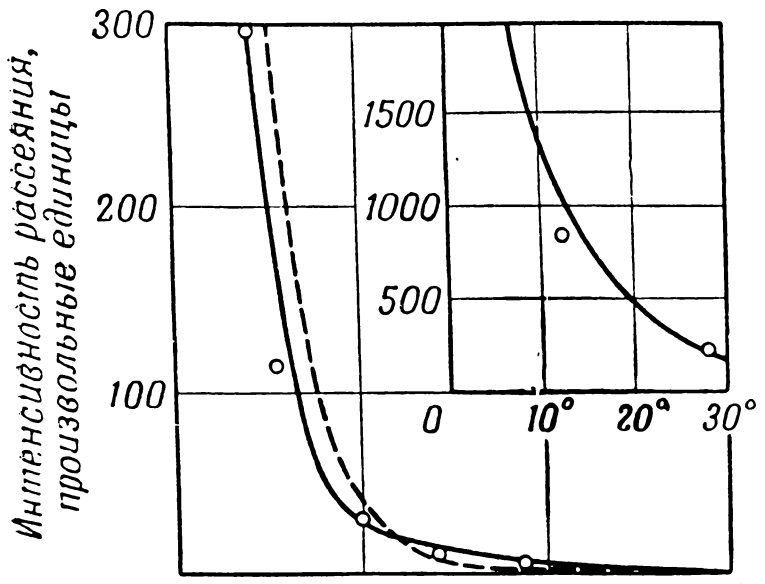
а — рассеяние протонов с энергией 64,5 *эв* в He. Эти кривые приведены для иллюстрации зависимости распределения собираемых ионов по энергиям от угла рассеяния; указаны углы рассеяния, соответствующие каждой зоне; *б* — результаты анализа тока протонов, рассеянных в He и Ar под углом 29°; *в* — результаты анализа тока протонов, рассеянных в Ar под углом 43°; энергия падающих протонов составляет в этих случаях соответственно 30 и 120 *эв*.

При помощи этого прибора Рамзауэр и Коллат исследовали рассеяние протонов с энергией 30—120 *эв* в He, Ar, H_2 и CH_4 в диапазоне углов рассеяния от 15 до 167°. Кривые задерживающего потенциала показали для He и Ar наличие отдельных групп положительных ионов (фиг. 212). При увеличении угла рассеяния в Ar и особенно в He скорость группы быстрых ионов уменьшалась. Число быстрых частиц по сравнению с числом медленных частиц уменьшалось с возрастанием энергии протонов и увеличением угла рассеяния. Группа медленных частиц безусловно представляет собой группу медленных положительных ионов, возникших в процессе перезарядки. Группа быстрых частиц содержит протоны, испытавшие упругое рассеяние.

На фиг. 213 приведены результаты, полученные при рассеянии гелием протонов с энергией 64,5 *эв*. Эти результаты сравнивались с ожидаемыми для рассеяния кулоновым полем по закону Резерфорда и с теоретически вычисленным угловым распределением, приведенным в табл. 52. Согласие с последней кривой следует признать удовлетворительным.

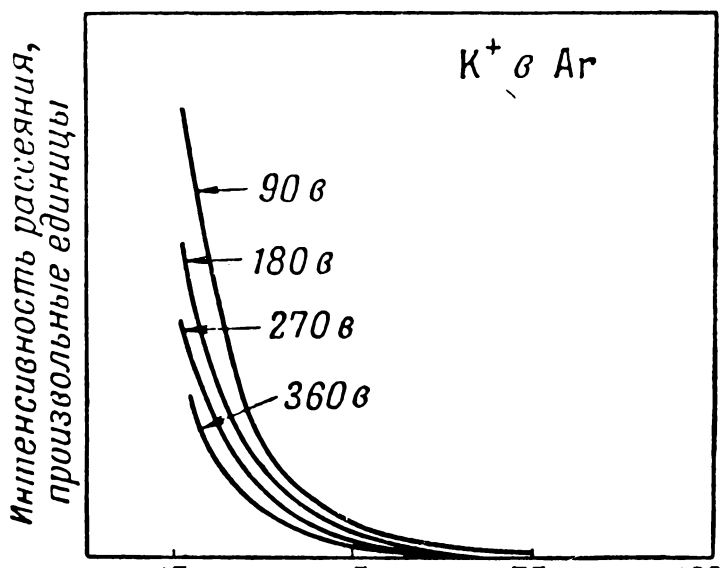
Роуз [31] измерял рассеяние ионов K^+ в Ar, Kr, Xe и парах ртути. Для получения ионов K^+ автор применял источник Кунсмена и измерял

рассеяние внутри подвижного коллектора, который можно было поворачивать, что позволяло регистрировать ионы, рассеянные под разными углами по отношению к падающему пучку. Применяемый прибор в принципе был очень похож на тот, которым пользовались Буллард и Месси при изучении рассеяния электронов и который был описан в гл. 2, § 7, п. 1. Приведенное на фиг. 214 угловое распределение ионов K^+, рассеянных аргоном, близко к ожидаемому. Интенсивность рассеяния монотонно уменьшалась с увеличением угла рассеяния. При увеличении энергии частиц падающего пучка рассеяние концентрировалось преимущественно в области малых углов. При этом общее число актов рассеяния уменьшалось. Однако при рассеянии в Kr, Xe и парах ртути наблюдалось неожиданное увеличение рассеяния при высоких энергиях и больших углах. Можно было предположить, что этот эффект являлся аппаратурным. Анализ этих результатов с целью получения сведений относительно взаимодействия ионов с атомами не проводился.



Фиг. 213. Угловое распределение рассеянных в He протонов с энергией 64,5 *эв*.

Сплошная кривая — наблюденные результаты Рамзауэра и Коллата; ***кружки*** — данные, вычисленные при помощи метода самосогласованного поля атома He; ***пунктирная*** кривая — данные, вычисленные в предположении, что поле атома He неэкранированное.



Фиг. 214. Наблюденное угловое распределение ионов K^+, рассеянных в Ar.

4. ДИФФРАКЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ

Проведение экспериментов по изучению диффракции положительных ионов на молекулах является более трудной задачей, чем в случае исследования диффракции электронов, так как длины волн положительных ионов при соответствующей энергии значительно короче. Тем не менее Ериан [32] наблюдал диффракцию протонов с энергией 17,7 *кэв* на молекулах CCl_4. Длина волны этих протонов составляла 0,00214 Å. Полученная диффракционная фотография была похожа на приведенную на фиг. 94, *а* (стр. 168).

Сравнивая значение величины $s_k = (4\pi/\lambda)\sin(\vartheta_k/2)$ для k-го кольца [см. уравнение (4.9)] с теми же значениями, найденными из диффракционных фотографий для электронов, Ериан нашел, что для $k = 3, 4, 5$ эти значения соответственно составляют $7{,}28 \cdot 10^{-8}$, $9{,}20 \cdot 10^{-8}$ и $11{,}33 \cdot 10^{-8}$ *см* для протонов и $7{,}13 \cdot 10^{-8}$, $9{,}23 \cdot 10^{-8}$ и $11{,}34 \cdot 10^{-8}$ *см* для электронов при диффракции их на молекулах CCl_4. Эти результаты и их интерпретация не вызывают сомнений. Однако вследствие трудностей, связанных с методом диффракции протонов, такой метод вряд ли окажется столь же плодотворным для исследования молекулярной структуры, как метод диффракции электронов.

§ 5. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ

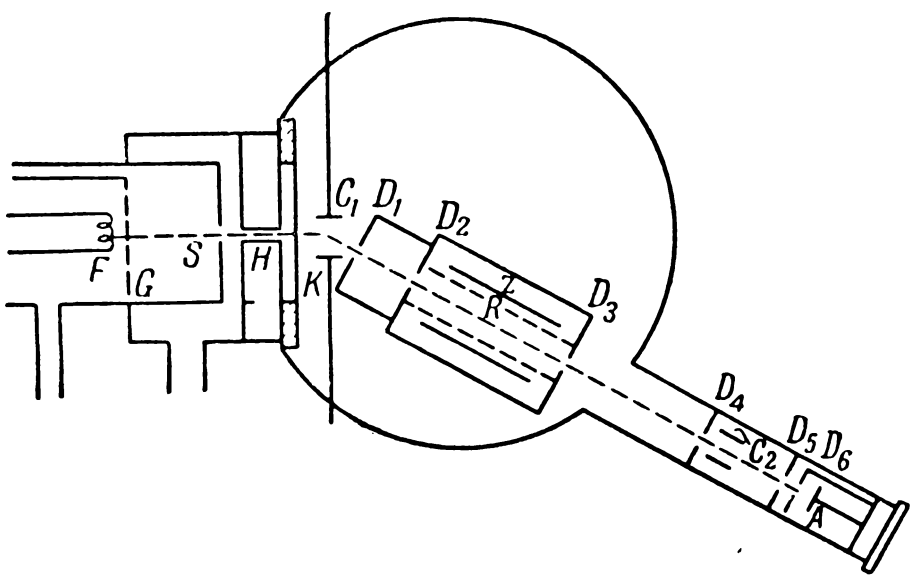
Измерение коэффициента абсорбции пучка. Эффективное сечение перезарядки может быть измерено по методу, аналогичному методу, применяемому для измерения кажущегося полного эффективного сечения под углами, превосходящими некоторый определенный минимальный угол (см. § 4, п. 2). Если угловая разрешающая способность прибора мала, то регистрируется только незначительное число актов упругого рассеяния, и наблюденное эффективное сечение обусловливается главным образом процессом перезарядки. Этот метод особенно удобен для пучков частиц сравнительно высоких энергий, когда упругое рассеяние концентрируется в области очень малых углов, а эффективные сечения ионизации и возбуждения все еще невелики. Чтобы проверить, действительно ли мал вклад от упругого рассеяния, эти измерения должны быть проведены при различных ширинах щелей. Если наблюденное эффективное сечение практически не зависит от разрешающей способности прибора, то это означает, что такой прибор измеряет эффективное сечение перезарядки.

Голдманн [33] оценил эффективные сечения перезарядки, используя метод абсорбции пучка.

Прямое измерение тока, обусловленного процессом перезарядки. Определение эффективного сечения перезарядки может быть проведено прямым методом путем измерения интенсивности потока медленных ионов, возникающих в газе при прохождении через него ионного пучка. Это достигается при помощи электрода, помещенного в специальную камеру для исследования столкновений. Электрод поддерживается относительно стенок камеры под отрицательным потенциалом в несколько вольт. При этом предполагается, что медленные ионы, появившиеся в газе, возникают в процессе перезарядки и что упругое рассеяние ионов молекулами газа происходит только под малыми углами и без значительной потери энергии, т. е. что эти упруго рассеянные ионы в основном не регистрируются. В некоторых случаях в качестве собирающего электрода может быть использована натянутая проволока. Приложенный к этой проволоке потенциал обеспечивает собирание всех медленных ионов. В других случаях в камеру для исследования столкновений помещается цилиндр, играющий роль собирающего электрода. Этот цилиндр располагается таким образом, чтобы падающий пучок двигался вдоль его оси. В этом случае на коллектор может попасть некоторое число быстрых рассеянных ионов падающего пучка. Тем не менее геометрия здесь такова, что достигнуть собирающего цилиндра может только очень небольшая доля ионов, рассеянных под сравнительно большими углами. Таким образом, ошибка в измерениях, обусловленная упруго рассеянными ионами, невелика. Эту ошибку можно было бы целиком устранить, помещая непосредственно перед собирающим цилиндром изолирующую сетку, которая дает возможность проводить анализ по скоростям собираемых ионов. Во многих экспериментах этот прибор приспосабливался для измерения эффективных сечений ионизации.

Прибор Ростаньи. Прибор подобного типа был использован Ростаньи [34, 35, 36] для определения эффективных сечений перезарядки и ионизации. Схематическое изображение этого прибора приведено на фиг. 215. Ионы, испускаемые источником S, коллимируются при прохождении через канал H длиной 1 *см* и диаметром 1 *мм* и отклоняются электрическим полем кон-

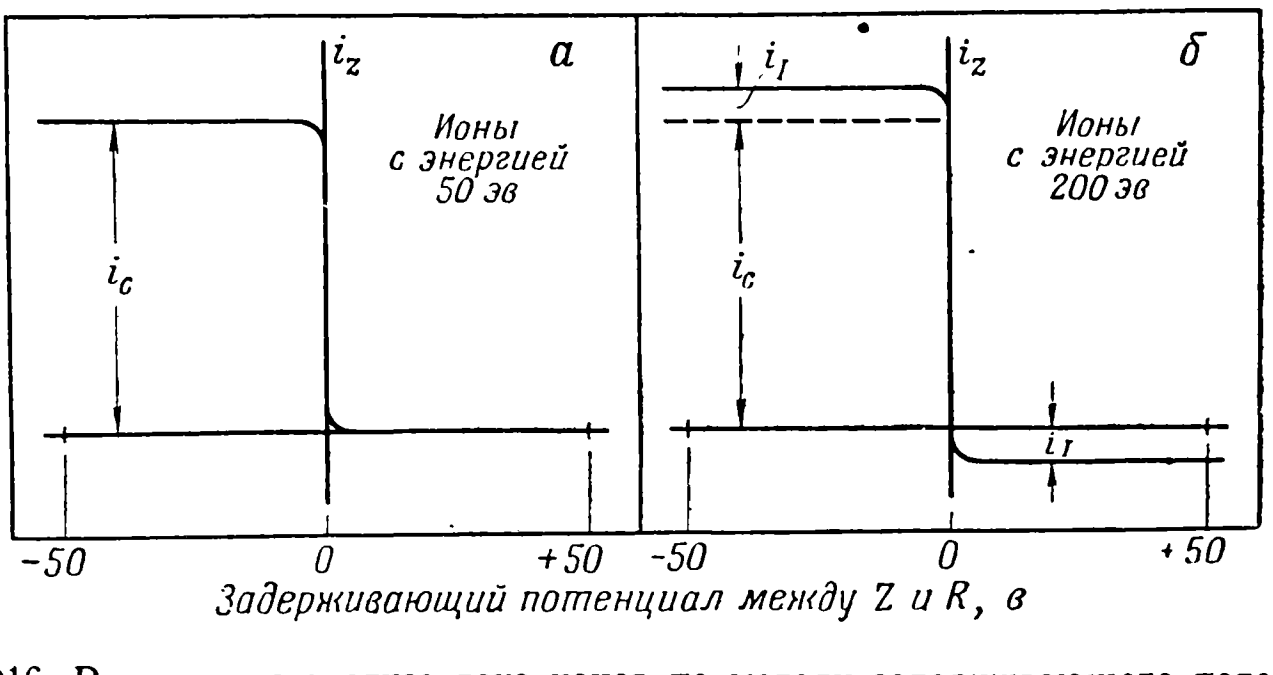
денсатора C_1 на угол 30°. Этим достигается прохождение через щель D_1 пучка моноэнергетических ионов, свободного от нейтральных атомов. Для измерения интенсивности пучка на его пути непосредственно перед щелью D_1 может быть помещен электрод, не показанный на фиг. 215. Этот электрод сконструирован таким образом, чтобы при измерении падающего тока его можно было отодвигать с пути пучка с помощью приспособления, помещенного вне прибора. Затем через диафрагму D_2 пучок поступает в камеру для исследования столкновений и проходит вдоль оси собирающего цилиндра Z. Коаксиально к этому цилиндру расположена сетка R, которая находится под тем же потенциалом, что и диафрагма D_2. Прикладывая между цилиндром Z и сеткой R соответствующее напряжение, можно собираемые ионы анализировать по скоростям. Эта сетка дает возможность также провести точное измерение ионного тока независимо от вторичной электронной эмиссии, возникающей на поверхности цилиндра Z.



Фиг. 215. Схема прибора Ростаньи для измерения сечений перезарядки.

После прохождения камеры для исследования столкновений пучок проходит через систему $D_4C_2D_5$ и D_6 и регистрируется при помощи собирающего электрода A. Эта система щелей и конденсаторов служит для центрирования пучка.

На фиг. 216 приведены полученные кривые зависимости тока, собираемого цилиндром Z, от разности потенциалов, приложенной между Z и R.



Фиг. 216. Результаты анализа тока ионов по методу задерживающего потенциала.
Кривые получены при проведении экспериментов по исследованию процесса перезарядки для падающих ионов различных энергий.

Кривая на фиг. 216, *а* получена при энергии падающих ионов, равной 50 *эв*. При отрицательной разности потенциалов между R и Z наблюдается ток насыщения i_c, который обусловлен медленными ионами, возникающими в процессе перезарядки. Если в этом случае потенциал цилиндра Z является положительным по отношению к R, то электронного тока не наблюдается вовсе. Кривая на фиг. 216, *б* получена при энергии падающих ионов 200 *эв*. Из рассмотрения этой кривой, построенной для случая прохождения ионов Ar^+ через аргон, видно, что, когда этот цилиндр находится под положительным

потенциалом по отношению к сетке R, существует отрицательный ток цилиндра Z. Это электронный ток, и возникает он при ионизации нейтральных атомов аргона падающими ионами Ar^+. Зная величину электронного тока насыщения i_+, можно вычислить эффективное сечение ионизации. В этом случае ток насыщения положительных ионов равен $i_+ + i_c$; зная ток i_+, можно определить ток i_c и вычислить эффективное сечение перезарядки. Приведенные соображения показывают, каким путем могут быть определены в одной серии измерений эффективные сечения перезарядки и ионизации положительными ионами. Ростаньи использовал пучок падающих ионов с энергией вплоть до 1000 *эв*.

Прибор Кина. Для изучения процессов перезарядки и ионизации He и H_2 под действием ионов этих газов с энергией до 35 *кэв* Кин [23] использовал прибор, в общих чертах сходный с прибором Ростаньи (см. § 5, п. 1), с тем отличием, что здесь в качестве коллектора ионов, образовавшихся в процессе перезарядки [1]), использовалась пластина, расположенная параллельно направлению падения пучка.

Измерения эффективных сечений перезарядки ионов в газах, проведенные Кином, отличаются от всех подобных измерений, проделанных до настоящего времени, наибольшей тщательностью. Принимая к тому же особые меры предосторожности для исключения эффектов, связанных с появлением вторичных электронов, Кин убедительно доказал, что медленные ионы, появляющиеся в камере для исследования столкновений, действительно создаются на пути прохождения пучка. При проведении магнитного анализа ионов, образовавшихся в процессе перезарядки, автор мог без ошибки определить истинные процессы, к которым относились измеренные им эффективные сечения. В более ранних измерениях эффективных сечений перезарядки подобных мер предосторожности не принималось. Использовавшийся Кином прибор схематически изображен на фиг. 217.

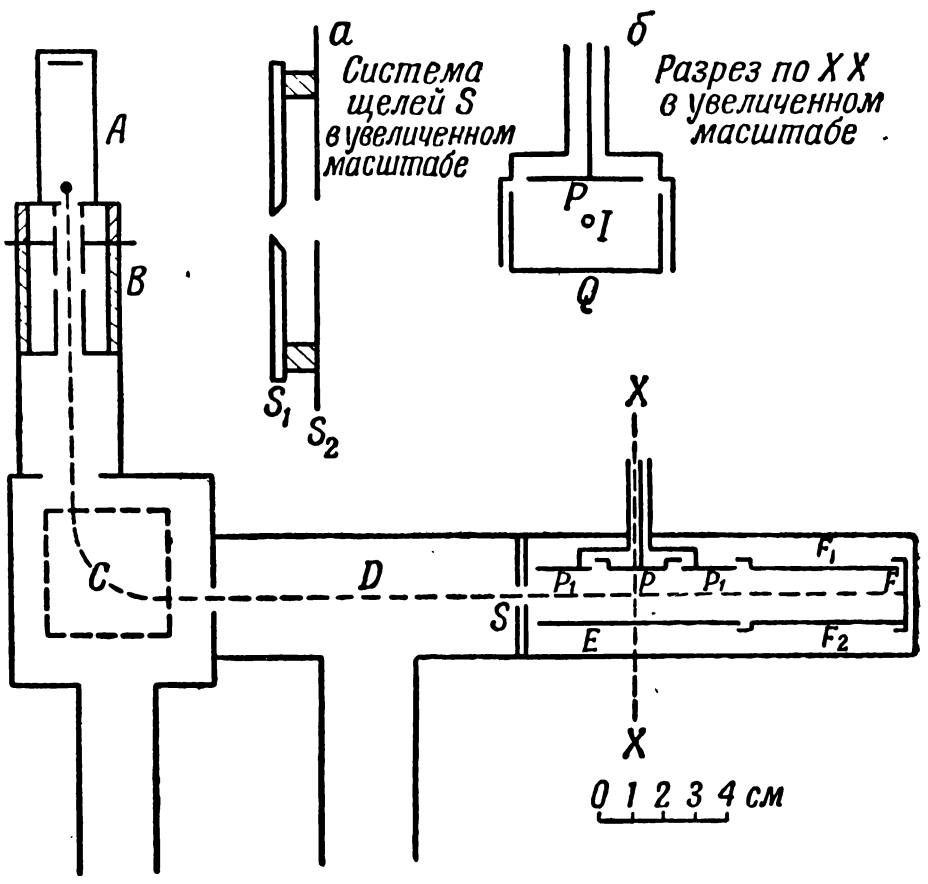
В качестве источника ионов здесь используется низковольтный дуговой источник Нира A (см. § 2, п. 1) с продольным магнитным полем. Образовавшиеся ионы вытягиваются из источника, ускоряются и при помощи фокусирующей системы B фокусируются, после чего поступают в камеру C, где проводится анализ этих ионов по скоростям путем отклонения их на 90° поперечным магнитным полем. После прохождения камеры D, в которой поддерживается низкое давление, пучок ионов поступает через щель S в камеру E, где происходят процессы ионизации и перезарядки; затем ионы регистрируются при помощи ячейки Фарадея, состоящей из трех электродов F, F_1, F_2.

При проведении этих экспериментов должны быть приняты специальные меры, чтобы исключить возможность попадания обратно в камеру D возникших в ячейке Фарадея вторичных электронов и медленных ионов, образовавшихся в процессе перезарядки. Для этой цели используется поперечное электростатическое поле, приложенное между электродами F_1 и F_2. Электрод F соединяется с электродом F_1 или F_2, находящимся под положительным потенциалом, и мерой истинного тока пучка служит полный ток всей системы F, F_1 и F_2. Система щелей S (показанная на фиг. 217, *а*), которая должна быть выполнена с особой тщательностью, предназначена для удержания вторичных электронов камеры. Эта система состоит из двух щелей S_1 и S_2, расположенных на расстоянии около 1 *см* и изолированных друг от друга. Для задержания вторичных электронов первая щель S_1, более узкая, чем щель S_2, поддерживается под положительным потенциалом в 30 *в* относительно второй щели S_2.

---

[1]) В своих более поздних работах Ростаньи использовал также описанный здесь метод поперечного поля.

Медленные ионы, возникающие в процессе перезарядки или ионизации, собираются прямоугольной пластиной P. Электростатическое поле, приложенное между пластинами P и Q, дает возможность собирать на пластину P либо электроны, либо положительные ионы. Направление поля между электродами F_1 и F_2 всегда сохраняется таким же, как и между пластинами P и Q. Чтобы пластина P собирала ионы со строго определенного участка длины пучка, предусмотрена система пластин P_1, поддерживаемых под тем же потенциалом, что и пластина P. На фиг. 217, *б* представлен разрез камеры по оси X, показывающий геометрическую форму пластин P и Q и их расположение относительно пучка ионов I.



Ф и г. 217. Схема прибора Кина для измерения эффективных сечений перезарядки и ионизации

а — система щелей, предназначенная для уменьшения влияния вторичных электронов; *б* — поперечный разрез по *XX* в увеличенном масштабе, показывающий устройство коллектора.

Анализ собираемых пластиной P ионов по скоростям, по методу задерживающего потенциала, можно осуществить заменой пластины P другой пластиной с небольшим отверстием. Следуя по этому пути, Кину удалось показать, что в е положительные ионы, собираемые пластиной P, возникают в пучке и обладают очень малой энергией.

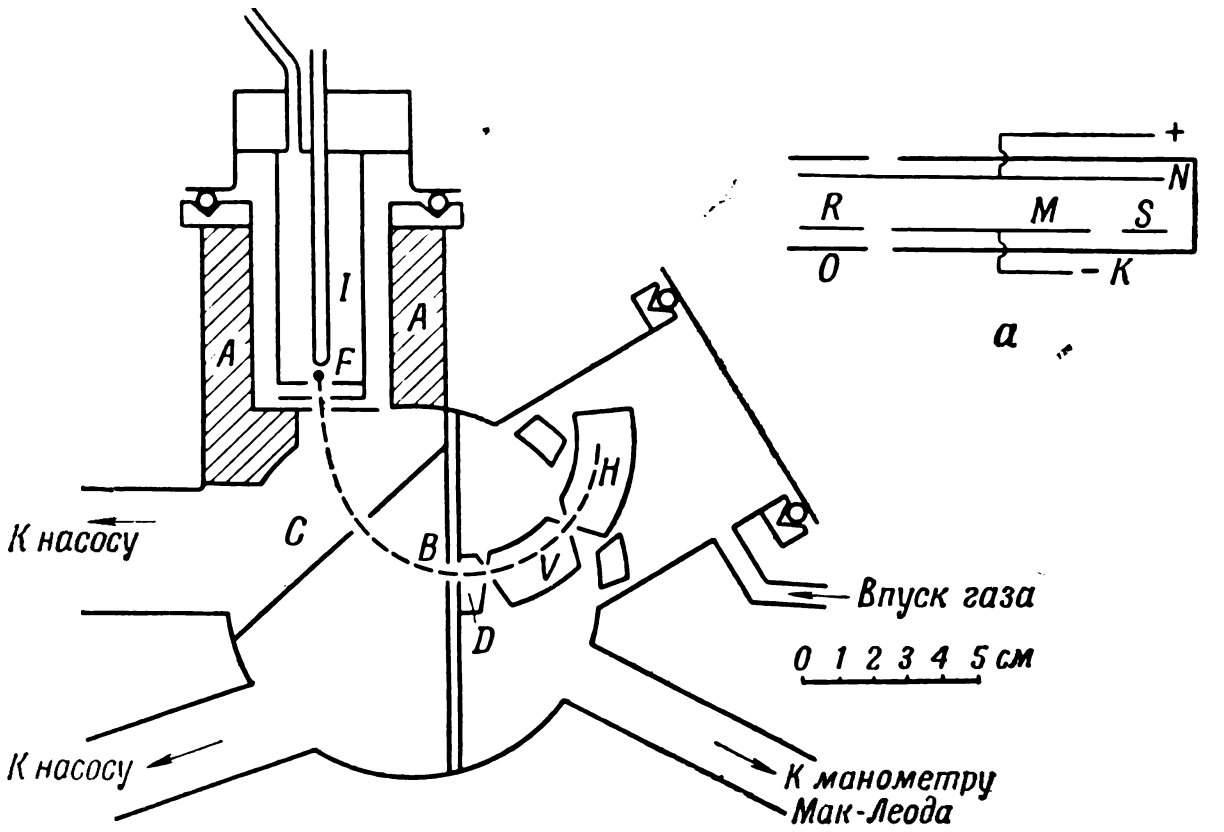
Оказалось возможным также провести магнитный анализ ионов, прошедших через малое отверстие пластины P. Подобный анализ показал, что в случае прохождения ионов He^+ через He ионы, прошедшие через это малое отверстие, были исключительно ионами He^+. В случае прохождения ионов H^+ или H_2^+ через H_2 относительное количество ионов H^+ составляло только несколько процентов от общего числа ионов H_2^+, что указывает на то обстоятельство, что эффективное сечение диссоциации мало по сравнению с эффективным сечением перезарядки.

В обширной серии исследований, посвященных эффективным сечениям перезарядки и ионизации ионов металлов, Шервин [38] использовал метод, аналогичный тому, который был применен Ростаньи и Кином. Для получения однократно и многократно заряженных ионов металла Шервин использовал высокочастотную искру между электродами, изготовленными из исследуемого металла. Разность потенциалов, приложенная между этими электродами, составляла 12 *кв*.

Прибор Вольфа. Обширную серию исследований, посвященных процессу перезарядки ионов с энергиями вплоть до 1000 *эв*, провел Вольф [39, 43]. На фиг. 218 показан прибор, которым он пользовался. В отличие от экспериментов Ростаньи и Кина Вольф проводил свои измерения в магнитном поле.

В этом приборе электроны, испускаемые нитью накала F, ионизуют газ в ионной камере I. Весь прибор, за исключением ионного источника, был помещен в магнитное поле. Источник был экранирован от воздействия этого поля железным цилиндром A. После ускорения системой щелей S, в которой последняя щель имела размер $4{,}5 \times 0{,}5$ *мм*, ионы поступали в камеру для анализа C, где они отклонялись магнитным полем на 90° и анализировались. Радиус траектории иона в магнитном поле составлял 4 *см*. Затем через диафрагму B с размером 12×3 *мм* ионы поступали в небольшую камеру O. После прохождения этой камеры и следующей за ней камеры V для исследования

столкновений ионы поступали в цилиндр Фарадея H. Вначале Вольф измерил ток i_V, собираемый камерой V, и ток i_H цилиндра Фарадея. Исследуя зависимость величины $i_H/(i_H+i_V)$ от давления газа, автор смог определить полное эффективное сечение взаимодействия. Затем Вольф заменил оба цилиндра V и H одним цилиндром K, изогнутым в соответствии с траекторией ионов в магнитном поле. Внутрь цилиндра K были введены две проволочки M и N, которые были выполнены в виде дуг окружностей радиуса, равного радиусу траектории пучка ионов. Одна из этих нитей помещалась прямо над предполагаемой траекторией пучка ионов, а вторая — под этой траекторией (см. фиг. 218, *а*). С обеих сторон от M располагались короткие проволочные



Фиг. 218. Схема прибора Вольфа для измерений эффективных сечений перезарядки и ионизации.

а — изображение собирающей системы, изготовленной из проволочных нитей.

нити R и S, изогнутые по окружности того же самого радиуса и играющие роль охранных колес для нити M. Изучая зависимость от разности потенциалов между нитями M и N тока нити M, обусловленного медленными ионами, автор нашел, что насыщение положительных ионов наступает при разности потенциалов, равной 4 *в*. Это значение достаточно мало для того, чтобы предположить, что ионный ток обусловливается непосредственно падающими ионными пучками. Вследствие этого оказалось возможным проводить измерения с очень медленными ионами.

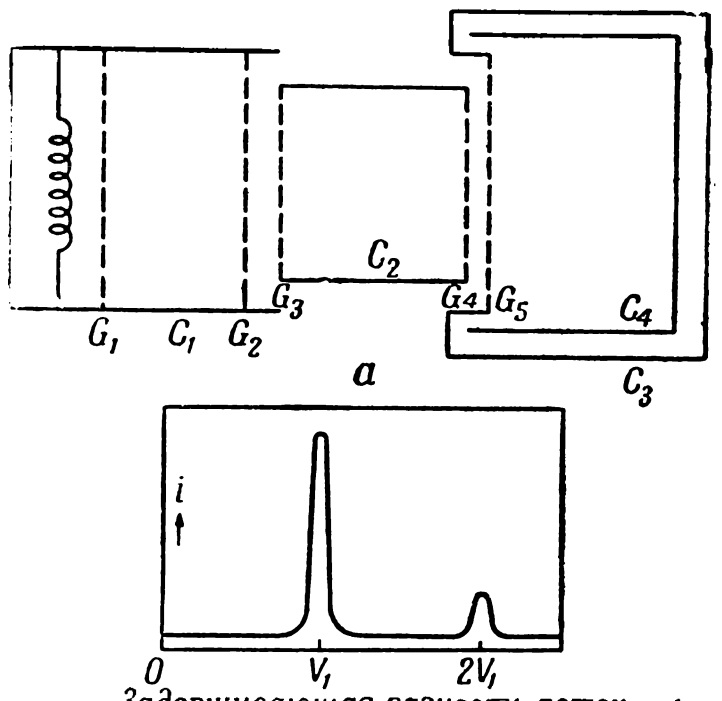
В ранних работах Вольфа такое устройство с собирающими проволочными нитями было выполнено менее симметрично, чем описанное здесь. Наблюденное при этом значение эффективного сечения перезарядки для медленных ионов оказалось ошибочным, так как некоторая часть ионов падающего пучка могла при отклонении попадать на собирающий электрод. С этой точки зрения метод Ростаньи более удачен, так как при его использовании можно поддерживать сетку, окружающую собирающий электрод, под тем же потенциалом, что и потенциал ионного пучка. Тем не менее метод Вольфа обладает тем преимуществом, что позволяет регистрировать только очень малую часть быстрых рассеянных ионов по сравнению с той, которая могла фиксироваться прибором Ростаньи.

Эффективное сечение перезарядки определяется выражением

$$Q_c = \frac{i_M}{i_K}\frac{1}{nl},$$

где l — длина проволочной нити M; i_M — ток этой нити; i_K — полный ток цилиндра; K и n — число молекул в 1 $см^3$.

Измеряя электронный ток насыщения коллектора при наличии ионизации, Вольф мог также определить эффективное сечение ионизации положительными ионами. Недавно Хастед [44] провел обширную серию тщательно поставленных экспериментов, используя метод, в некоторых деталях аналогичный методу, примененному Вольфом. При проведении этих измерений область энергий ионов была расширена в сторону более низких энергий и доходила до 25 *эв*. Эксперименты, которые провели Калман и Розен [45], Шервин [38] и Симонс, Френсиз, Мушлиц и Фрайбург [29], были также посвящены изучению процесса перезарядки.



Фиг. 219. *а* — схема прибора Арно для исследования процесса перезарядки в газах с участием дважды заряженных ионов; *б* — кривая, показывающая результаты анализа ионов, достигающих коллектора C_4, по методу задерживающего потенциала.

Пик кривой при задерживающем потенциале, равном $2V_1$, обусловлен теми ионами, которые были первоначально дважды заряжены и захватили электрон в пространстве C_2.

Перезарядка многократно заряженных ионов (метод Арно). Для изучения перезарядки многократно заряженных ионов Арно и Мак-Эван [46] и Арно и Харт [47] использовали очень остроумный метод. Однако этот метод неприменим для однократно заряженных ионов. На фиг. 219, *а* приведено схематическое изображение использованного ими прибора. Цилиндр C_1 был разделен на две части никелевой сеткой G_1. Электроны ускорялись этой сеткой и, попадая в область между сетками G_1 и G_2, где не было электрического поля, вызывали появление положительных ионов. Некоторые из этих положительных ионов диффундировали через сетку G_2 и ускорялись разностью потенциалов V_1, приложенной между сетками G_2 и G_3. Процесс перезарядки мог иметь место в области между сетками G_3 и G_4, где не было электрического поля. Между сетками G_4 и G_5 прикладывалась задерживающая разность потенциалов. Ионы регистрировались при помощи цилиндра Фарадея C_4, экранированного цилиндром C_3. Измерения заключались в определении зависимости тока i цилиндра Фарадея C_4 от задерживающей разности потенциалов V_2, приложенной между сетками G_4 и G_5. Найдено, что для того, чтобы положительные ионы не поступали на коллектор C_4, задерживающий потенциал должен быть примерно вдвое больше ускоряющего потенциала V_1. На фиг. 219, *б* приведена кривая зависимости тока i от напряжения V_2, полученная для данного распределения по энергиям ионов, прошедших через сетку G_4. Арно считал, что пик кривой при потенциале $V_2 = 2V_1$ обусловлен дважды заряженными ионами, которые, ускоряясь между сетками G_2 и G_3, приобретают кинетическую энергию, равную $2V_1$ *эв*, и, захватывая электрон при прохождении заполненного газом цилиндра C_2, тормозятся между сетками G_4 и G_5 как однократно заряженные ионы.

Это объяснение подтверждается тем фактом, что без соответствующего увеличения разности потенциалов V_0 между нитью накала F и сеткой G_1 второй пик не наблюдался. Возрастание потенциала необходимо для того, чтобы имела место двукратная ионизация атомов изучаемого газа. Зная относительные вероятности образования однократно и двукратно заряженных ионов под действием электронов данной энергии (см. гл. 2, § 2, п. 2) и зная

давление в цилиндре C_2, можно вычислить эффективное сечение захвата электрона дважды ионизованным ионом. Арно применил этот метод для исследования реакций

$$Hg^{++} + Hg \rightarrow Hg^{+} + Hg^{+}; \quad Ar^{++} + Ar \rightarrow Ar^{+} + Ar^{+};$$
$$Ne^{++} + Ne \rightarrow Ne^{+} + Ne^{+}.$$

Исследование равновесного состояния между ионной и нейтральной компонентами пучка. Эффективное сечение перезарядки было также определено путем исследования отношения числа заряженных ионов к числу нейтральных атомов, появившихся в пучке заряженных ионов после прохождения его через газ. Предположим, что первоначальный пучок состоит исключительно из положительных ионов. При прохождении этого пучка через газ может иметь место процесс перезарядки, поэтому пучок будет содержать как ионы, так и быстрые нейтральные частицы. Концентрация быстрых нейтральных атомов не будет возрастать неограниченно, так как сами нейтральные частицы ионизуются при столкновениях с молекулами газа. Таким образом, в пучке в конце концов установится равновесная концентрация, когда скорость образования нейтральных атомов в процессе перезарядки в точности будет равна скорости их распада в результате повторной ионизации.

Этот метод изучения электронного захвата был впервые применен при исследовании захвата и потери электронов α-частицами. Используя метод магнитного отклонения, Хендерсон [48] заметил, что после прохождения через вещество пучок α-частиц содержит однократно заряженные ионы гелия и нейтральные атомы. Измеряя относительные интенсивности этих пучков, Хендерсон и др. [49—51] смогли вычислить относительные длины свободных пробегов ионов He^{++} для захвата электрона и ионов He^{+} для ионизации при прохождении α-частиц через различные вещества. В работе Резерфорда, Чадвика и Аллиса [52] приведена сводка полученных результатов. Этот метод использовали Рудник [53] и Бато [54] и несколько позднее Мейер [54, 55] для других ионов с энергией вплоть до 200 *кэв*.

Пусть N_0 и N_1 — соответственно числа нейтральных и ионизованных частиц, пересекающих единицу поверхности пучка в единицу времени, а Q_{10} и Q_{01} — соответственно эффективные сечения перезарядки положительных ионов и сечение повторной ионизации нейтральных частиц. Тогда, фиксируя начальную точку в пучке и проводя измерение на расстоянии x от этой точки, следуя вдоль направления пучка, получаем

$$\frac{dN_1}{dx} = Q_{01}N_0 - Q_{10}N_1; \quad \frac{dN_0}{dx} = -\frac{dN_1}{dx}. \tag{8.8}$$

Если длина этого пути достаточна для установления равновесия, то

$$\frac{Q_{10}}{Q_{01}} = \frac{N_0}{N_1}.$$

Отсюда следует, что если будет измерено отношение N_0/N_1, когда достигнуто равновесие, то может быть определено и отношение Q_{10}/Q_{01}.

Точно так же, если доля нейтральных частиц, первоначально содержащихся в пучке, составляет F_0, а остаток $1 - F_0$ представляет собой долю ионов, то, вычисляя из уравнения (8.8) величину отношения $N_0/(N_0 + N_1)$ в точке x, можно определить долю нейтральных атомов в этой точке. Таким образом, получаем

$$F(x) = F_\infty + (F_0 - F_\infty)\, e^{-(Q_{01}+Q_{10})\, nx}, \tag{8.9}$$

где n — число молекул газа в 1 $см^3$; F_∞ — равновесная доля нейтральных молекул в пучке.

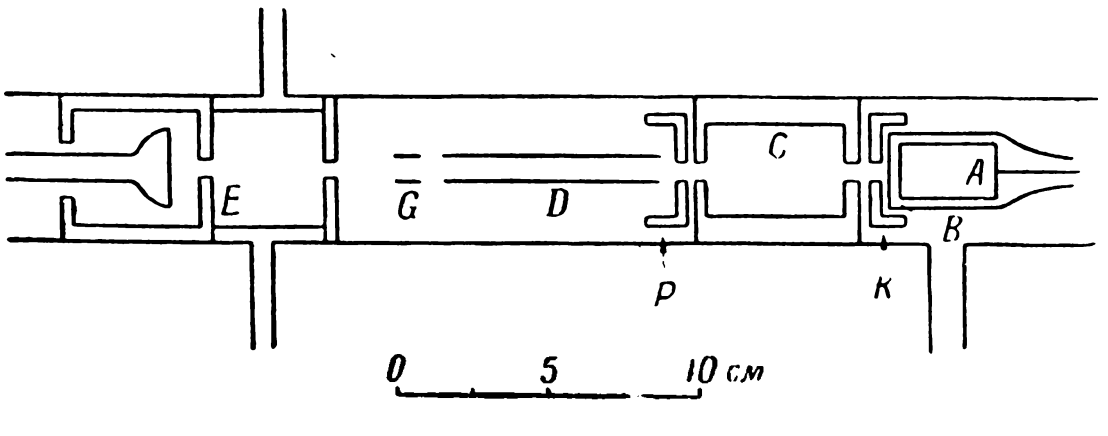
Если первоначальный пучок состоит исключительно из нейтральных атомов, а положительные ионы по мере их возникновения отсасываются электрическим полем и, следовательно, вероятность их нейтрализации очень мала, то интенсивность пучка I после прохождения им расстояния x определяется выражением

$$I = I_0 e^{-nQ_{01}x}, \tag{8.10}$$

где I_0 — начальная интенсивность пучка.

Из приведенных рассуждений ясно, что следует сделать допущение о том, что в процессе повторной ионизации нейтральные частицы не рассеиваются из пучка. Это предположение, по-видимому, подтверждается [1]).

На фиг. 220 приведено схематическое изображение прибора, основанного на этом принципе и использованного Рудником [53] и Бато [54]. В качестве



Фиг. 220. Схема прибора для определения эффективных сечений перезарядки и ионизации путем измерения относительной концентрации нейтральных атомов и ионов в пучке проходящем через газ.

источника ионов использовался низковольтный дуговой разряд (B — нить накала, A — полый анод, K — катод). Этот источник разработали Бато и Демпстер [57]. Ионы вытягиваются из области дуги и поступают в камеру C, где происходит процесс перезарядки. Выходящий из камеры C пучок представляет собой смесь ионов и нейтральных частиц. Выходу ионов из камеры C препятствует потенциал, приложенный к диафрагме P. Таким образом, если это потребуется, то в камеру D может поступать пучок, состоящий исключительно из нейтральных атомов. Затем пучок попадает в область, где происходят столкновения. Изменяя давление в камере C, можно также создать такие условия, при которых поступающий в камеру D пучок почти полностью будет состоять из положительных ионов. Пучок, попадающий в область, где происходят столкновения, проходит через два параллельных конденсатора D и G различной длины, к которым для улавливания положительных ионов может быть приложено электрическое поле. Пучок после этого поступает на детектор E, представляющий собой термопару, ограниченную узкой щелью. Таким образом может быть измерено общее число частиц, достигающих детектора. В то же время измеряемый ток детектора E позволяет определить общее число заряженных частиц, попавших на детектор.

В дальнейшем измерялось общее число частиц, достигших детектора, когда либо на конденсатор D, либо на конденсатор G напряжение не было подано, и поступающий в камеру D пучок состоял исключительно из нейтральных атомов или полностью из положительных ионов. Пусть N и N' — в обоих этих случаях полное число частиц, достигших детектора E в единицу времени.

---

[1]) Если бы это предположение не оправдывалось, то уравнения для N_0 и N_1 имели бы вид $dN_0/dx = Q_{10}N_1 - Q_{01}N_0$; $dN_1/dx = -Q_{10}N_1$ и из них следовало бы, что $d(N_0/N_1)/dx = Q_{10}[(N_1 + N_0)/N_1] - Q_{01}N_0/N_1$. Таким образом, для равновесного состояния мы получили бы $F_\infty = N_0/(N_1 + N_0) = Q_{10}/Q_{01}$ вместо предполагаемого $Q_{10}/(Q_{01} + Q_{10})$.

Теперь может быть определено число нейтральных частиц, попавших на детектор E в единицу времени при следующих условиях:

1) Пучок, поступающий в конденсатор D, состоит исключительно из нейтральных частиц; электрическое поле прикладывается к малому конденсатору G и не прикладывается к большому конденсатору D.

2) Пучок, поступающий в конденсатор D, состоит исключительно из нейтральных частиц; электрическое поле приложено к конденсатору D и не приложено к конденсатору G.

3) Пучок, поступающий в конденсатор D, состоит исключительно из положительных ионов; электрическое поле приложено к конденсатору G и не приложено к конденсатору D.

Пусть N_1, N_2 и N_3 — соответственно для этих трех случаев числа нейтральных частиц, достигших детектора E за единицу времени, а x и y — длины их траекторий в конденсаторах D и G; тогда из выражений (8.8) и (8.9) можно получить следующие соотношения:

$$N_1 = Ne^{-Q_{01}ny}\left[F_\infty + (1 - F_\infty)\, e^{-(Q_{01}+Q_{10})\,nx}\right], \tag{8.11}$$

$$N_2 = Ne^{-Q_{01}nx}\left[F_\infty + (1 - F_\infty)\, e^{-(Q_{01}+Q_{10})\,ny}\right], \tag{8.12}$$

$$N_3 = N'F_\infty\, e^{-Q_{01}ny}\left[1 - e^{-(Q_{01}+Q_{10})\,nx}\right]. \tag{8.13}$$

Из этих уравнений можно вычислить величины F_∞, Q_{01} и Q_{10}.

2. МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЮЩИЕСЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИЗАЦИИ И ВОЗБУЖДЕНИЯ ПУЧКАМИ ИОНОВ ИЛИ АТОМОВ

Вводные замечания. Экспериментальное определение точного значения эффективного сечения ионизации представляет собой задачу, решение которой связано с огромными трудностями. Ионизационные токи, использующиеся в таких экспериментах, очень малы, а электроны, собираемые для измерения ионизации, образуются при наличии большого числа медленных положительных ионов, возникающих как в результате процесса ионизации, так и главным образом в процессе перезарядки. Эти положительные ионы при их собирании на коллекторе могут сами по себе являться причиной возникновения большого числа вторичных электронов. Вторичные электроны, если не принять специальных мер для их исключения, могут полностью маскировать эффекты от электронов, возникших в процессе первичной ионизации. В качестве такой меры, например, можно покрыть все собирающие поверхности изолированной металлической сеткой, поддерживаемой по отношению к этим поверхностям под отрицательным потенциалом. Собирающая система должна быть спроектирована таким образом, чтобы электронный ток достигал насыщения и регистрировался при потенциале, более низком, чем потенциал, необходимый для ионизации данного газа электронным ударом.

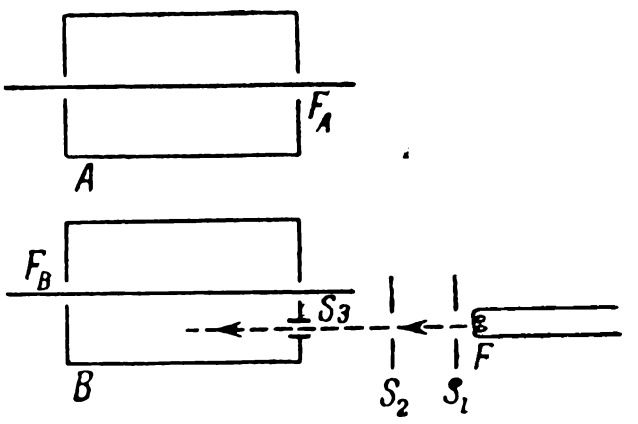
Другим возможным источником ошибок при проведении подобных экспериментов может быть наличие метастабильных атомов, попадание на поверхность которых (см. гл. 9, § 6, п. 1) вызывает испускание этой поверхностью электронов. Влияние метастабильных атомов особенно сильно проявляется при проведении измерений с атомами или ионами инертных газов, причем именно этот эффект, приводит к особо большим погрешностям.

При экспериментальном исследовании возбуждения в результате столкновений с ионами или атомами основные трудности связаны с крайне малой интенсивностью возникающих при этом эффектов. Вследствие необходимости применения методов спектрального анализа в испускаемом излучении возникают дополнительные потери, еще сильнее снижающие интенсивность. Поэтому измерения проводятся со столь низкими интенсивностями, что для регистрации возникающего излучения могут быть использованы только

интегральные методы, такие, как метод фотопластинок с последующим фотометрированием.

При изучении явлений такого типа интенсивности излучений столь низки, что часто делаются попытки их увеличения путем повышения давления газа в камере, где происходят столкновения. В этом случае необходимо особенно тщательно следить за тем, чтобы измерения проводились в такой области давлений, где интенсивности возникающих эффектов оставались бы пропорциональными давлению. При высоких давлениях могут иметь место многие другие, более сложные эффекты. Исходя из этих же соображений, необходимо также проводить измерения в области сравнительно низких значений плотности тока. Если число возникающих под действием пучка актов ионизации слишком велико, то не исключена возможность образования плазмы. В этом случае некоторые из наблюдаемых эффектов могут обусловливаться наличием процессов, характерных для плазмы. Появления этих эффектов можно избежать, если проводить измерения с такими плотностями, когда число возникающих актов ионизации или возбуждения остается точно пропорциональным величине ионного тока.

Измерение эффективных сечений ионизации. В п. 1 уже был описан прямой метод измерения сечения ионизации под действием положительных ионов, использованный Кином, Ростаньи, Вольфом, Шверином и др. Для исследования процесса ионизации Варней [58, 59] применил другой метод, который основывался на работах Герца [60][1]), посвященных изучению ионизации газа под действием электронных столкновений (см. гл. 2, § 2, п. 4), известный как метод объемного заряда. На фиг. 221 приведено схематическое изображение прибора, использованного Варнеем.



Фиг. 221. Схема метода балансирования объемного заряда для наблюдения ионизации, возникающей под действием положительных ионов.

На двух цилиндрах A и B установлены аксиальные нити накала, которые испускают электроны. Электроны вытягиваются под действием разности потенциалов, равной примерно 1 *в*, приложенной между нитью и цилиндром; при этом электронный ток на стенки ограничивается объемным зарядом. Токи обоих цилиндров сбалансированы при помощи мостиковой схемы.

Положительные ионы, испускаемые источником Кунсмена F, коллимируются диафрагмами S_1 и S_2 и через отверстие S_3 поступают в цилиндр B. Под действием этих ионов объемный заряд в цилиндре уменьшается, и условия, ограничивающие электронный ток, изменяются. Однако если энергия ионов превосходит примерно 10 *эв*, то этот эффект почти не зависит от их скорости. Если ионизующие частицы, попавшие в цилиндр B, вызывают нейтрализацию объемного заряда, то происходит резкое возрастание электронного тока нити F_B. Таким образом, для регистрации ионизации этот прибор может быть сделан весьма чувствительным[2]).

Для изучения ионизации, возникающей под действием нейтральных атомов пучка, аналогичный метод использовали Варней [62], а также Берри, Варней и Ньюбери [63]. Тем не менее сделать подобные измерения количественными, по-видимому, весьма трудно.

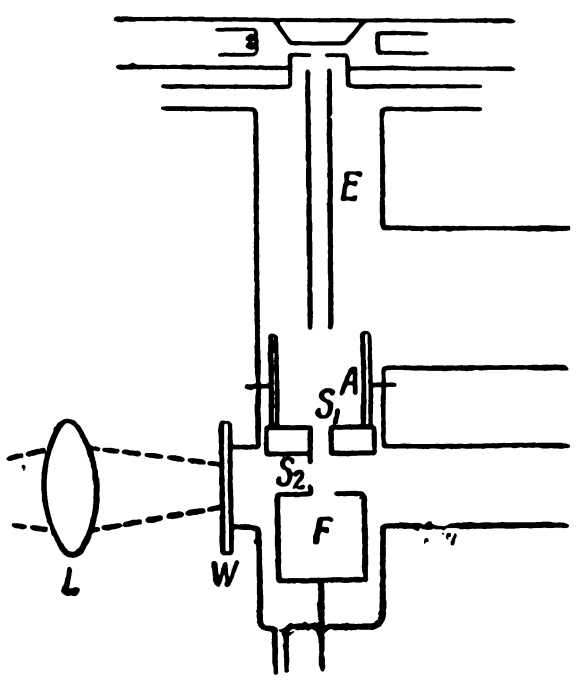
---

[1]) См. также [61].

[2]) Исследованию ионизации Ar и N α-частицами посвящена работа [123]. В работе [124] содержатся результаты исследования ионизации инертных газов ионами калия.— *Прим. ред.*

Следует заметить, что в экспериментах, подобных проведенным Берри, Варнеем и Ньюбери, и, конечно, во всех экспериментах, при проведении которых использовались пучки быстрых нейтральных атомов, эти пучки образуются при нейтрализации положительных ионов. При этом должно быть сделано независимое допущение, что нейтральные атомы имеют ту же энергию, что и положительные ионы, из которых они образуются. Из того, что было сказано ранее, ясно, что это допущение имеет разумные основания.

Исследование оптического возбуждения под действием ионов и атомов. Для измерения эффективного сечения оптического возбуждения используется аппаратура, по существу аналогичная той, которая применялась для исследования спектров возбуждения, возникающих в результате электронных столкновений, и которая была описана в гл. 2, § 4, п. 2. При этом только вместо электронного источника используется соответствующий источник ионов. На фиг. 222 приведено схематическое изображение типового экспериментального оборудования, использованного Триттельвитцом [9] для исследования оптического возбуждения, возникающего при столкновениях атомов и ионов гелия с неоном. Для получения ионов применялся капиллярно-дуговой источник Туве (см. § 2, п. 1). При помощи ускоряющего электрода E ионы вытягивались из источника и проходили между параллельными пластинами конденсатора A. Когда цель эксперимента состоит в проведении исследования процесса возбуждения под действием только нейтральных атомов, то с помощью этого конденсатора можно было удалить из пучка все ионы.



Фиг. 222. Схема прибора Триттельвитца для исследования процесса оптического возбуждения, возникающего в результате атомных и ионных столкновений.

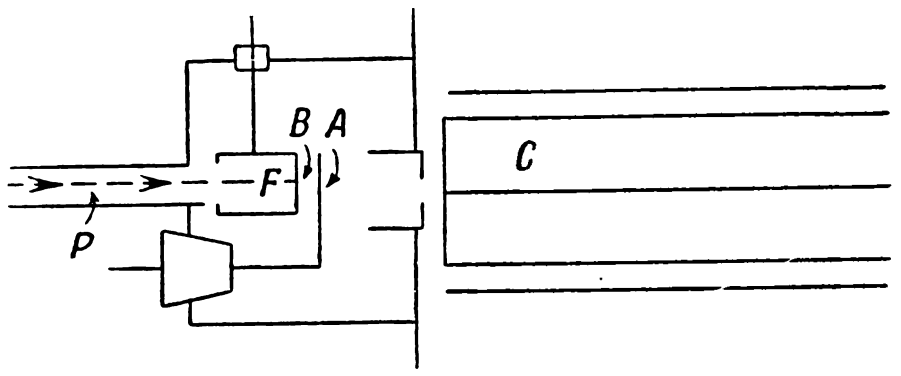
После прохождения щели S_1 пучок поступает в камеру с неоном для исследования столкновений и затем попадает в цилиндр Фарадея F. Световое излучение, возникающее в камере в результате столкновений с возбуждением, проходит через щель S_2, которая является первой щелью спектрографа, окно W и коллимирующую линзу L, после чего поступает на спектрограф. Это излучение регистрируется при помощи фотопластинки и затем его интенсивность измеряется фотометром. Вследствие того, что в исследуемом диапазоне частот интенсивность излучения очень мала, такой метод приводит ко многим ошибкам, так что измерения подобного рода очень трудно проводить с надлежащей точностью. Например, при энергии частиц падающего пучка, равной 4500 *в*, только $20^0/_0$ наблюдаемого излучения возникало в этом пучке. Соответствующая цифра для 2500 *в* составляла $10^0/_0$. В последнем случае ошибка при любом измерении могла доходить до $100^0/_0$.

При попытке различить процесс возбуждения, возникающий под действием ионов, от процесса возбуждения под действием атомов имеет место некоторая неопределенность, которая обычно проявлялась при исследовании возбуждения по методу Триттельвитца. При таких измерениях проводилось два эксперимента. В одном из них на конденсатор A подавалось напряжение, в другом это напряжение отсутствовало. Разность наблюденных результатов в обоих случаях показывает, что эффект обусловлен только ионами. Однако при проведении этих экспериментов с целью получения интенсивности излучения, достаточной для проведения измерений, давление неона оказывалось таким большим, что средняя длина свободного пробега перезарядки составляла 9 *мм*. При этом между конденсатором A и цилиндром

Фарадея F возникало очень большое число быстрых нейтральных атомов. При использовании этого метода процесс возбуждения под действием нейтральных атомов нельзя было отличить от процесса возбуждения от действия положительных ионов [1]).

Ионизация внутренних оболочек атома при столкновениях с положительными ионами. Исследованию ионизации внутренних оболочек атома под действием протонов и α-частиц было посвящено много экспериментов [64—68]. В этих исследованиях проводилось также изучение процессов возбуждения, связанных с испусканием рентгеновских лучей. На фиг. 223 приведена схема прибора Петера для исследования K-линии рентгеновского излучения, испускаемого алюминием при возбуждении быстрыми протонами.

Пучок протонов P нужной энергии (60—170 *кэв* в экспериментах Петера) падал на цилиндр Фарадея F, основанием которого являлась тонкая оболочка из алюминиевой фольги. Возникающие в этой фольге в результате столкновений рентгеновские лучи проходят через фольгу и, выходя с противоположной стороны, регистрируются счетчиком Гейгера—Мюллера C. Между мишенью и счетчиком может быть поставлена фольга, изготовленная из материала, поглощающего это излучение. При помощи этой фольги может быть определен коэффициент поглощения рентгеновского излучения, а следовательно, и длина волны.



Фиг. 223. Схема прибора Петера для измерения интенсивности K-линии Al, возникающей под действием быстрых протонов.

Как уже указывалось ранее (см. гл. 2, § 3 и гл. 6, § 3, п. 3), при интерпретации данных, относящихся к ионизации внутренних оболочек атома, необходимо ввести целый ряд поправок, чтобы быть уверенным в том, что эти данные относятся к возбуждению мишени и что она действительно тонкая. Эти поправки легче ввести в случае ионизации внутренних оболочек атома ионами, чем электронами, так как во многих случаях возникающие рентгеновские излучения не поглощаются заметно в тонком слое мишени, через который могут проходить положительные ионы.

Обозначим через dn_K число испущенных K-электронов при прохождении одного падающего иона через слой мишени толщиной dx; тогда

$$dn_K = 2NQ_i(E)\,dx = 2NQ_i(E)\frac{dx}{dE}dE,$$

где N — число частиц в единице объема мишени; Q_i — эффективное сечение испускания K-электрона. Измеряемая величина обычно пропорциональна

$$n_K = \int_{E=E_i}^{E} Q_i \frac{dx}{dE}dE, \quad \text{откуда} \quad Q_i \sim \frac{dn_K}{dE}\frac{dE}{dx}.$$

Величину dE/dx можно определить по тормозной способности различных веществ при прохождении через них заряженных атомных частиц [2]). Таким образом, может быть найдена зависимость истинного эффективного сечения ионизации внутренних оболочек от энергии падающих частиц.

Боте и Франц провели измерения рентгеновского излучения, возникающего при возбуждении ядер мишени α-частицами. При этом энергию

---

[1]) Новые результаты по исследованию оптического возбуждения H и He ионами водорода содержатся в работе [125].— *Прим. ред.*

[2]) См., например, [69, 70].

падающих частиц можно было изменять, что достигалось тем, что между источником α-частиц и мишенью ставились поглощающие фольги различной толщины и, следовательно, ионизация внутренних оболочек атома измерялась в функции остаточного пробега частиц. В этом случае истинный вид искомой зависимости от энергии положительных ионов мог быть получен путем дифференцирования экспериментальной кривой.

Кроме того, проводились измерения ионизации внутренних оболочек K, L и M атомов различных веществ под действием ионов аргона Ar^+ [71] с энергией вплоть до 420 *кэв* и ионов ртути Hg^+ [72] с энергией вплоть до 2,38 *Мэв*.

§ 6. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ. ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процессы возбуждения и ионизации атомов под действием положительных ионов существенно отличаются от аналогичных процессов, возникающих в результате электронных столкновений. Это различие в отдельных актах возбуждения [73] характеризуется величиной отношения скорости относительного движения v к орбитальной скорости атомных электронов u. Возбуждение атома электронным ударом может иметь место только тогда, когда $v^2/u^2 > 1$. Возбуждение же атома положительными ионами энергетически возможно даже, если $v^2/u^2 \ll 1$. Поэтому, рассматривая неупругие столкновения и включая в это рассмотрение атомные системы, мы будем различать две области, для которых величина отношения v^2/u^2 значительно больше и соответственно значительно меньше единицы.

В области высоких скоростей ($v^2/u^2 \gg 1$) процессы ионизации и возбуждения под действием быстрых ионов протекают совершенно так же, как и в случае ионизации и возбуждения электронами с теми же скоростями. С помощью приближения Борна [73] можно получить ту же формулу, что и приведенная в гл. 3, § 3, п. 5. При этом эффективное сечение возбуждения оптически разрешенных переходов в функции v уменьшается как $v^{-2} \lg \alpha v$. Эффективное сечение возбуждения оптически запрещенных переходов, не содержащих изменения мультиплетности, падает как v^{-2}. Эффективное сечение максимально, когда величина v^2/u^2 равна или несколько больше единицы. Это максимальное значение по порядку величины такое же, как и для электронов. Строгое экспериментальное доказательство этого положения может быть приведено с такой же точностью, с какой соответствует наблюденным данным [73] формула Бете для тормозной способности вещества при прохождении через него быстрых частиц.

Несмотря на то, что при столкновениях электронов с атомами не существует процесса, аналогичного перезарядке, тем не менее приближение Борна дает правильный ход эффективного сечения перезарядки для случая, когда $v^2/u^2 \gg 1$.

При этих условиях было найдено, что эффективное сечение очень быстро падает с возрастанием относительной скорости. Так, при захвате электрона $1s$ на уровень $1s$ это сечение падает как v^{-12} [73]. Максимальное значение эффективного сечения по порядку величины соответствует газокинетическому при условии, что не учитываются правила отбора, уменьшающие величину этого сечения.

Область низких скоростей ($v^2/u^2 \ll 1$) является почти адиабатической областью и уже рассматривалась в гл. 7, § 10. Было показано, что при

столкновении вероятность перехода с изменением внутренней энергии ΔE очень мала, если

$$\frac{a|\Delta E|}{h\upsilon} \gg 1,$$

где величина a/υ характеризует время столкновения; a — величина порядка газокинетического радиуса. Отсюда следует, что в этой области эффективные сечения различных процессов, относящихся к двум системам A и B, с возрастанием величины $a|\Delta E|/h\upsilon$ уменьшаются очень быстро. Ход этих эффективных сечений напоминает кривые, приведенные на фиг. 199, *б* (стр. 383). Даже если в каком-то частном случае система не точно такая, все же можно было бы ожидать, что этот результат будет носить более общий характер. Однако эта универсальность не имеет места, так как размер a определяется недостаточно точно и до некоторой степени по-разному зависит от природы взаимодействующих систем.

Таким образом, эффективное сечение каждого отдельного процесса возрастает с уменьшением величины $a|\Delta E|/h\upsilon$ и достигает плоского максимума, когда величина $a|\Delta E|/h\upsilon$ становится порядка единицы. При этом максимальное значение этого сечения по порядку величины равно газокинетическому, а скорость относительного движения сравнима со скоростью атомных электронов, участвующих в этих переходах. В дальнейшем эффективное сечение уменьшается, причем скорость спада зависит от природы процесса; при этом процесс перезарядки характеризуется наибольшей скоростью изменения эффективного сечения. Эти положения применимы также к рассмотрению процесса торможения многозарядных ионов в газах. Для этой цели необходимо хотя бы приблизительно знать, как в процессе торможения изменяется заряд иона при захвате им электронов атомов газа. С хорошей степенью точности можно предположить, что скорость наиболее слабо связанных электронов иона в любой точке пути равна относительной скорости иона при прохождении его через газ. Наиболее медленные электроны быстро теряются при ионизации, тогда как электронный захват особенно эффективен до тех пор, пока скорость относительного движения заметно больше скорости захватываемых электронов. Это положение является основным, например, при теоретическом исследовании тормозной способности газов при прохождении через них ядерных осколков деления [73].

Детальное рассмотрение вопросов, относящихся к области высоких скоростей, выходит за рамки настоящей книги, и поэтому в дальнейшем мы будем касаться главным образом столкновений, относящихся к почти адиабатической области, за исключением тех случаев, когда $|\Delta E|$ настолько мало, что почти адиабатическая область не простирается до высоких энергий. Это характерно также для случая, когда процесс перезарядки содержит точный резонанс, как например для $He^+ + He \rightarrow He + He^+$.

При этом не существует почти адиабатической области, и эффективное сечение процесса, согласно теории, уменьшается, так как время взаимодействия падает, т. е. в этом случае с ростом скорости относительного движения наблюдается монотонный спад эффективного сечения [1]).

Метод возмущенных стационарных состояний. Установить какие-либо общие правила, на основании которых можно было бы судить о детальном характере изменения эффективного сечения в зависимости от величин $a|\Delta E|/\upsilon$ в почти адиабатической области, не представляется возможным. Однако следует ожидать, что ход этой зависимости описывается выражением, подобным $e^{-Ca|\Delta E|/\upsilon}$, где C — константа.

---

[1]) Исследования методом задерживающего поля потери энергии пучком электронов, пропускаемым через различные газы, приводятся в работе [126]. — *Прим. ред.*

Наиболее подходящим теоретическим методом для вычисления эффективных сечений (не говоря о методе, описанном в гл. 7, § 10 и пригодном для исследования газокинетических столкновений в случае малых $|\Delta E|$) является так называемый метод возмущенных стационарных состояний [73]. При использовании этого метода делается допущение о том, что при исследовании столкновений в почти адиабатической области кинетическая энергия относительного движения рассматривается как малое возмущение. Если процесс столкновения происходит бесконечно медленно, то волновая функция атомных электронов выбирается таким образом, чтобы с ее помощью можно было описывать явления, происходящие при очень малой скорости изменения расстояния между ядрами при отсутствии каких-либо переходов. Для любого заданного расстояния между ядрами эта волновая функция может быть вычислена в предположении, что на этом расстоянии ядра неподвижны (см. гл. 4, § 4, п. 1). Так как фактически процесс столкновения происходит хотя и с малой, но конечной скоростью, то вероятность переходов становится конечной. Эти переходы могут рассматриваться как результат возмущающего действия кинетической энергии относительного движения.

Из обычной теории возмущений, которой пользуются в квантовой механике, следует, что вероятность перехода из состояния i в состояние f обусловливается энергией возмущения U и пропорциональна величине $|U_{if}|^2$, где U_{if} — значение U, усредненное по волновым функциям начального и конечного состояний. В интересующем нас случае энергией возмущения U является кинетическая энергия T относительного движения ядер, которая в квантовой теории выражается оператором $-\hbar^2\nabla^2/2M$, где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

в системе центра масс (XYZ); M — приведенная масса. Следовательно, вероятность перехода при столкновении пропорциональна величине

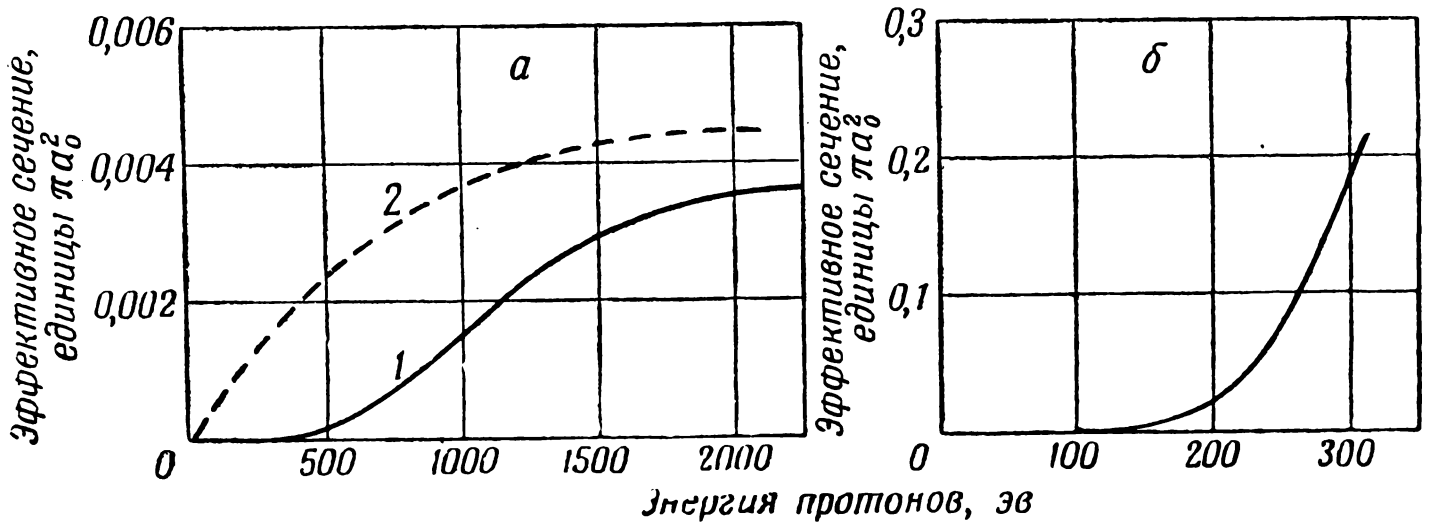
$$\left| \int\int F_i(\boldsymbol{R})\,\psi_i(\boldsymbol{r}, R)\,\nabla_R^2\,[\psi_f^*(\boldsymbol{r}, R)\,F_f^*(\boldsymbol{R})]\,d\tau d\tau_R \right|^2, \qquad (8.14)$$

где $\psi_i(\boldsymbol{r},R)$ и $\psi_f(\boldsymbol{r},R)$ — волновые функции соответственно начального и конечного состояний электронов, когда ядра находятся на расстоянии R; $\boldsymbol{r}$ — координаты электронов в системе центра масс двух ядер. Эти функции стремятся к различным предельным значениям, когда R бесконечно медленно стремится к бесконечности. Таким образом, если реакция протекает по схеме $A + B \rightarrow A' + B$, то ψ_i стремится к произведению волновых функций нормального состояния ядер A и B, а ψ_f — к произведению волновых функций нормального состояния ядра B и возбужденного состояния ядра A; F_i и F_f — соответствующие волновые функции начального и конечного состояний относительного движения взаимодействующих систем. Для наших целей эти функции могут быть представлены плоскими волнами $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$, $e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}}$, где $\boldsymbol{k} = p/\hbar$ и $\boldsymbol{k}' = p'/\hbar$, а p и p' — значения начального и конечного импульсов относительного движения.

Отсюда ясно, что эффективное сечение определяется скоростью изменения волновой функции ψ_f [или ψ_i, так как интеграл (8.14) может быть легко преобразован к виду, инвариантному относительно перестановки индексов i и f] в зависимости от расстояния между ядрами. Если эта скорость изменения очень мала, то можно показать, что выражение (8.14) сводится к приближению Борна [73]. Когда это не так, то при низких энергиях относительного движения (фиг. 225) появляется явно выраженная почти адиабатическая область.

Этот метод был использован для детального исследования только трех реакций: 1) возбуждение протонами состояния 2^1P гелия [73]; 2) захват

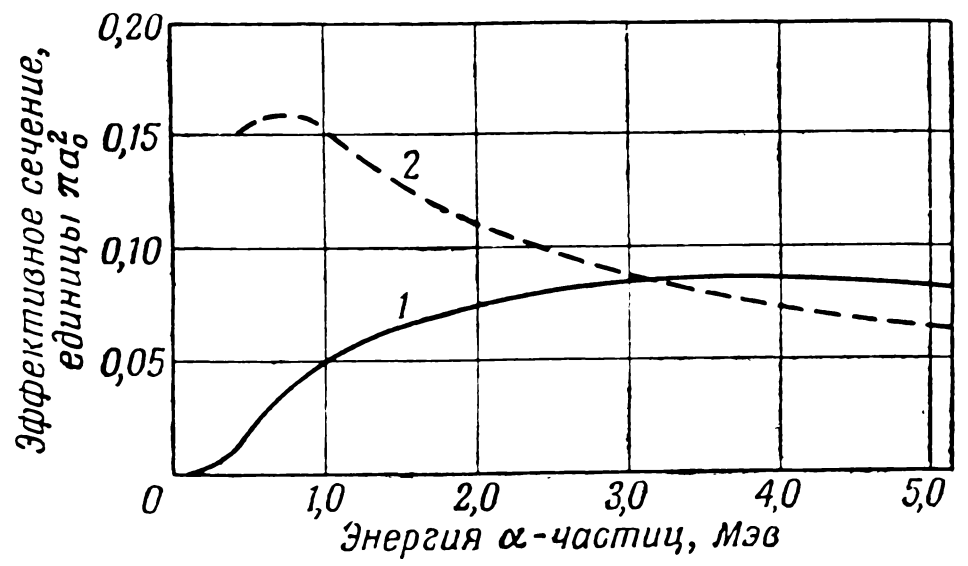
протонами электронов атомов гелия [78]; 3) возбуждение лития α-частицами [25]. На фиг. 224 и 225 показан характер полученных результатов. Сравнение этих результатов с данными, полученными при использовании приближения Борна, показывает значительное превышение последних в почти адиабатической области. Важно помнить, что если падающий ион вызывает только малое возмущение волновых функций атомных электронов, то приближение Борна дает тот же результат для возбуждения или ионизации этих электронов, что и метод возмущенных стационарных состояний. Таким образом,



Ф и г. 224. *а* — кривая возбуждения состояния ^1P гелия протонами, вычисленная Месси и Смитом; *б* — эффективное сечение перезарядки протонов в He, вычисленное при помощи метода возмущенных стационарных состояний.

1 — результаты, полученные при помощи метода возмущенных стационарных состояний; *2* — данные, вычисленные согласно приближению Борна.

возмущение K-электронов даже таких легких атомов, как кислород, под действием падающих протонов вследствие его относительно малого заряда всегда будет малым. Следовательно, приближение Борна дает удовлетворительные результаты для эффективного сечения ионизации K-электронов



Ф и г. 225. Вычисленное эффективное сечение возбуждения уровня $(1s)^2 3p$ лития α-частицами.

1 — результаты, полученные при помощи метода возмущенных стационарных состояний; *2* — данные, вычисленные согласно приближению Борна.

протонами даже в том случае, когда не удовлетворяется условие $u^2/v^2 \ll 1$ (см. п. 5)

Нельзя ожидать, чтобы с помощью приведенных выше основных положений оказалось возможным детально объяснить большое количество процессов, которые могут иметь место при прохождении пучков ионов или нейтральных атомов через газы. Если взаимодействующие системы содержат большое количество электронов с различными энергиями связи, то при попытке рассмотрения таких систем возникает целый ряд трудностей. Многие

наблюденные закономерности все еще не поддаются объяснению, что, однако, не вызывает сомнения в правильности тех идей, которые здесь обсуждаются. Очень важно было бы установить, если это возможно, эмпирические законы для определения зависимости эффективного сечения от относительной скорости и величины резонансного дефекта энергии ΔE, которые можно было бы использовать в области, где величина $a|\Delta E|/h\nu$ очень велика. В настоящее время еще не существует способа оценки величины эффективного сечения в этой области, где сечение настолько мало, что проведение экспериментальных исследований является делом исключительно сложным.

Перейдем к обсуждению экспериментальных результатов, рассматривая внутреннее соответствие наблюденных данных с теорией и отмечая все найденные эмпирические закономерности. Начнем это с рассмотрения столкновений для наиболее простого случая, когда взаимодействующие системы являются нейтральными или ионизованными атомами гелия или атомарного водорода.

2. СТОЛКНОВЕНИЯ, В КОТОРЫХ УЧАСТВУЮТ ТОЛЬКО АТОМЫ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ

В табл. 53 приведены некоторые возможные виды неупругих столкновений между такими системами, а также значения дефекта энергии ΔE. Эта последняя величина определяется той частью энергии относительного движения, которая должна быть затрачена для того, чтобы могла произойти данная реакция. В табл. 53 приведены также значения энергии E_a падающих частиц, при которых $a|\Delta E|/h\nu = 1$; значение a принимается по порядку величины равным 10^{-8} *см*. При энергиях, много меньших E_a, эффективные сечения отдельных процессов очень малы.

Таблица 53

Типичные примеры неупругих столкновений между частицам и He и H

Реакция	Вид столкновения	ΔE, *эв*	E_a*, *эв*	Литература
а) $He^+ + He \longrightarrow He + He^+$	Перезарядка	0	0	Рудник [53], Смит [75] **, Ростаньи [35], Вольф [42], Мейер [56], Кин [23]
б) $H^+ + He \longrightarrow He^+ + H$	То же	10,9	500	Голдманн [33], Смит [75], Мейер [55], Кин [23]
в) $H^+ + He \longrightarrow H^+ + He'$	Возбуждение	21,1	1 700	Дёпель [76]
г) $H + He \longrightarrow H + He'$	То же	21,1	1 700	Дёпель [76], Ганле и Юнкельманн [77—79]
д) $H + He \longrightarrow H' + He$	„	10,2	400	Дёпель [76], Ганле и Юнкельманн [77—79]
е) $He + He \longrightarrow He' + He$	„	21,1	10 000	Маурер [80]
ж) $He^+ + He \longrightarrow He^+ + He'$	„	21,1	10 000	Ганле и Лархе [37]
з) $He^+ + He \longrightarrow He'^+ + He$	„	40,8	40 000	Ганле и Лархе [37]
и) $H^+ + He \longrightarrow He^+ + He^+ + e$	Ионизация			Голдманн [33], Кин [23]
к) $H + He \longrightarrow H^+ + He + e$	То же	24,5	2 500	
л) $He^+ + He \longrightarrow He^+ + He^+ + e$	„	13,5	700	Брейсфильд [81], Ростаньи [36]
м) $He + He \longrightarrow He^+ + He + e$	„	24,5	15 000	Вольф [42], Кин [23]
		24,5	15 000	Брейсфильд [81], Мейер [56], Берри [82]
н) $He^+ + He \longrightarrow He^{++} + He + e$	„	29,6	22 000	Рудник [53], Ростаньи [36], Мейер [56]

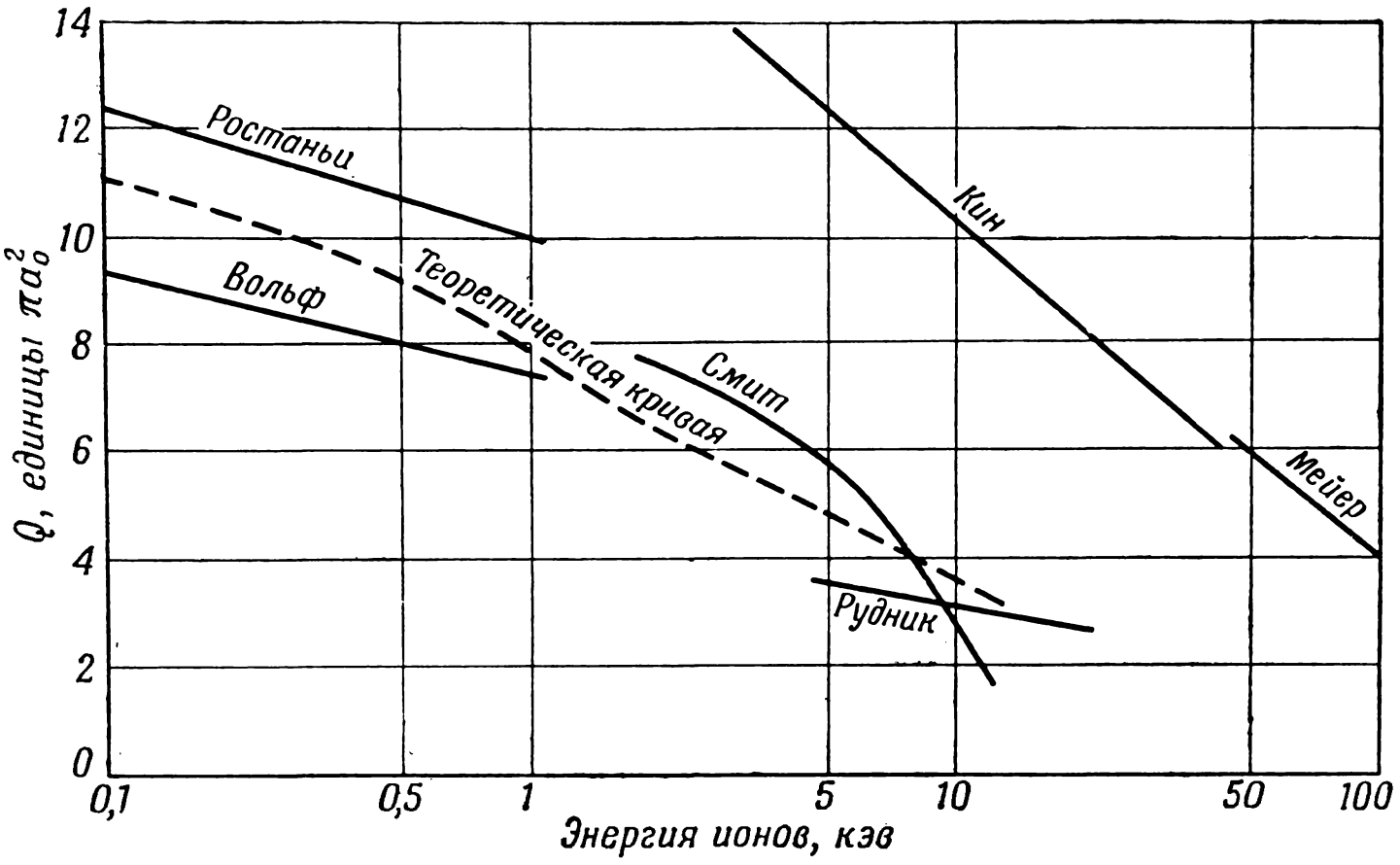
* E_a — энергия падающих частиц, при которой $a\Delta E/h\nu = 1$.

** Новые результаты по исследованию перезарядки ионов He+ и He++ при прохождении ионного пучка через газы см. в работе [127]. — *Прим. ред.*

Перезарядка и ионизация. Прежде всего рассмотрим простейшую из всех реакций — процесс резонансной перезарядки:

$$He^+ + He \rightarrow He + He^+. \qquad (8.15)$$

На фиг. 226 приведены измеренные различными авторами зависимости эффективного сечения этого процесса от относительной скорости. Эти измерения перекрывают широкий диапазон энергий, простирающийся от 20 до 100 000 *эв*. Несмотря на то, что на перекрывающихся участках диапазонов энергий результаты различных исследователей расходятся примерно вдвое, все же наблюдается некоторое общее соответствие этих экспериментальных данных, заключающееся в том, что эффективные сечения перезарядки при увеличении относительной энергии свыше 20 *эв*, при которой их значение довольно велико, медленно и непрерывно падают. Это обстоятельство согласуется с предыдущими рассуждениями. При этом дефект энергии не равен нулю, почти адиабатической области не существует и эффективное сечение возрастает с увеличением времени взаимодействия. Распространяя на область

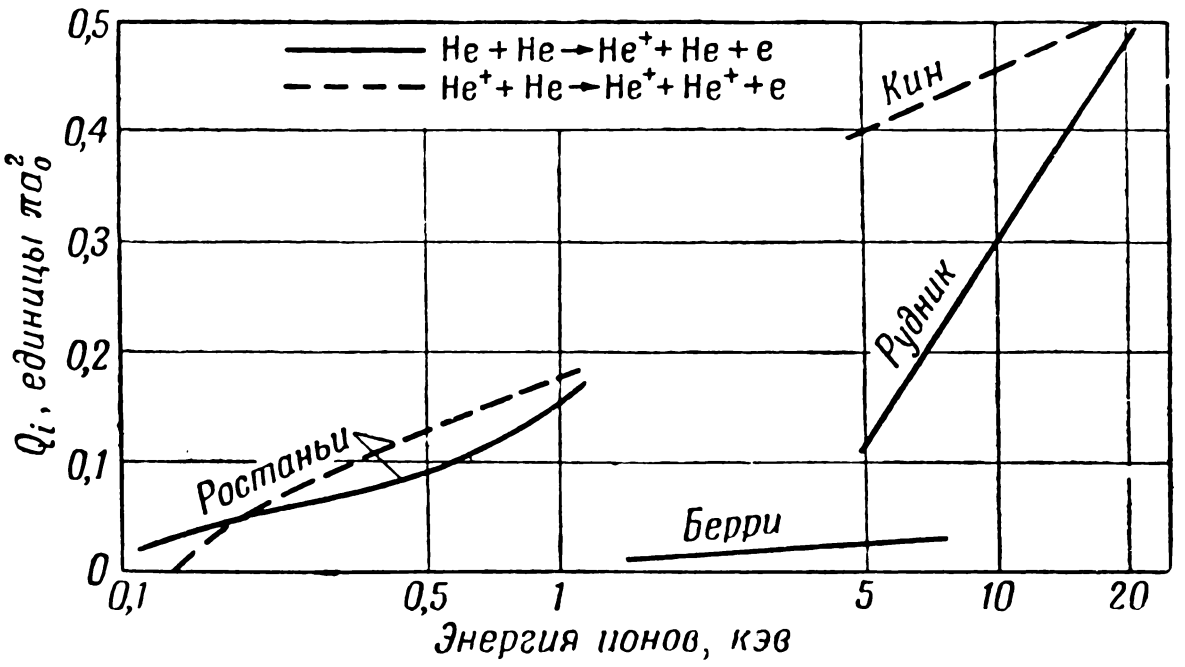


Ф и г. 226. Сравнение наблюденных эффективных сечений перезарядки ионов He^+ в He с вычисленными значениями.

более высоких энергий метод вычисления подвижностей атомов He в He, принятый для случая газокинетических скоростей (см. гл. 7, § 6, п. 5), можно вычислить и эффективное сечение перезарядки. Этот расчет выполнили Месси и Смит для области энергий от 500 до 12 000 *эв*, а также Даллапорта и Бонфилиоли [83] для области энергий от 10 до 1000 *эв*. Эти результаты также приведены на фиг. 226. Учитывая, что при этом значение сечения взаимодействия ионов гелия с атомами гелия получено в результате довольно грубой оценки, а также что имеет место некоторая неопределенность экспериментальных результатов, можно считать согласие теоретических и опытных данных достаточно хорошим. С другой стороны, заслуживает внимания то обстоятельство, что как Вольф, так и Ростаньи нашли, что когда относительная энергия становится меньше 20 *эв*, эффективное сечение начинает уменьшаться. Это обстоятельство не подтверждается более поздними измерениями, проведенными Хастедом [44], и в свете теории кажется маловероятным.

Чтобы сопоставить рассмотренный выше процесс столкновения с аналогичным процессом при достаточно высоких значениях дефекта энергии ΔE,

необходимо только обратиться к имеющимся в нашем распоряжении данным относительно эффективных сечений ионизации атомов гелия при столкновениях с ионами гелия. На фиг. 227 приведены измеренные Ростаньи и Кином зависимости этих эффективных сечений от энергии. Согласие между наблюденными данными здесь довольно посредственное, однако следует заметить, что эффективные сечения ионизации значительно ниже сечений перезарядки и что эти сечения ионизации возрастают при увеличении скорости относительного движения. Кроме того, результаты измерений, проведенных Ростаньи, показывают, что эффективные сечения становятся очень малыми при столкновениях частиц с энергиями от 100 *эв* и ниже. Этот факт в основном находится в хорошем согласии с представлениями о столкновениях в почти адиабатической области. Точно такие же результаты ожидаются в случае ионизации, возникающей при столкновениях нейтральных атомов гелия.



Фиг. 227. Измеренные эффективные сечения ионизации атомами и ионами He^+.
Сплошная кривая — ионизация атомами He; *пунктирная* — ионизация ионами He^+.

На фиг. 227 приведены также эффективные сечения процесса

$$He + He \rightarrow He^+ + He + e. \qquad (8.16)$$

Соображения, приведенные в § 3, п. 2, указывают на то, что в этих случаях очень трудно измерить абсолютное значение эффективного сечения. При этом основная трудность заключается в регистрации падающего потока нейтральных атомов гелия. Кривые, приведенные на фиг. 227, показывают, что существует значительный разброс абсолютных значений, полученных различными исследователями. Что касается наблюдений Ростаньи и Рудника, то вероятным источником расхождения их данных является различие в методах измерения падающего пучка; Ростаньи использовал для этих целей явление вторичной электронной эмиссии (см. § 5, п. 1), Рудник — термопару, причем при проведении эксперимента он измерял ионизацию только падающего пучка. В противоположность этому, Ростаньи фиксировал главным образом ионизацию атомов мишени. Оба эти метода приводят к одинаковому результату, однако вследствие того, что Ростаньи мог дополнительно фиксировать некоторое число актов ионизации падающего пучка, можно было ожидать, что измеренные им значения эффективных сечений будут выше значений, полученных Бато и Рудником. Эксперименты, проведенные Берри, принципиально отличаются от обоих этих измерений, так как для регистрации он использовал метод, основанный на явлении объемного заряда (см. § 5, п. 2).

Принимая во внимание довольно широкий диапазон экспериментальных значений, можно, по-видимому, сделать заключение о том, что величины эффективных сечений процессов в (8.16) и (8.15) очень близки. Это можно

видеть из приведенных на фиг. 227 кривых, где показаны также наблюденные Кином эффективные сечения ионизации ионами He^+. Такое заключение справедливо только в том случае, если не придавать значения измерениям Берри, что частично оправдывается тем обстоятельством, что Берри получил довольно неправдоподобные результаты при измерении по этому методу ионизации аргона нейтральными атомами (см. п. 4 и фиг. 233).

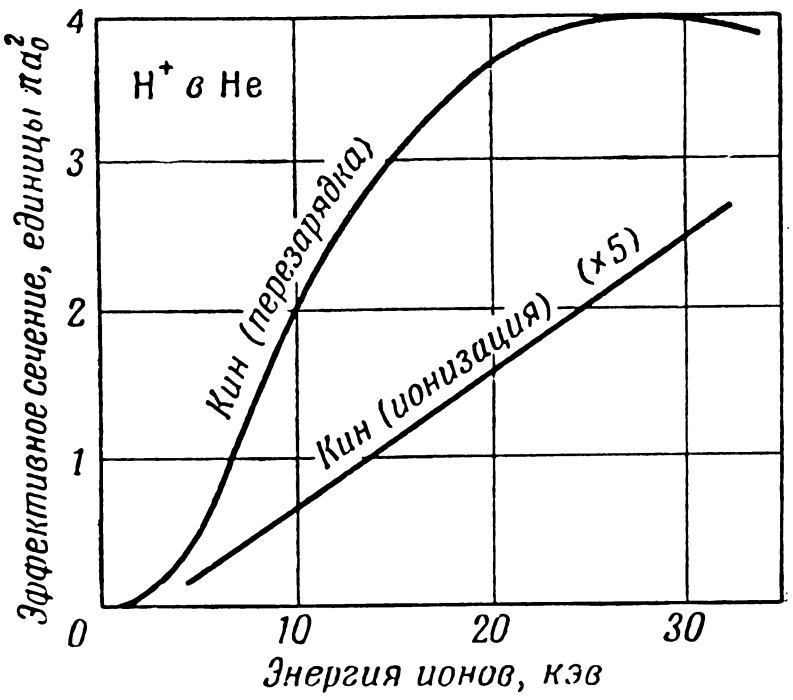
Реакции с участием протонов обладают теми же характерными особенностями. При этом как процесс перезарядки

$$H^+ + He \rightarrow He^+ + H, \tag{8.17}$$

так и процесс ионизации

$$H^+ + He \rightarrow He^+ + H^+ + e \tag{8.18}$$

характеризуются значительными дефектами энергии. Так как дефект энергии для первого процесса значительно меньше, чем для процесса ионизации, то ожидается, что в первом случае кривая эффективного сечения значительно быстрее достигнет плоского максимума (при энергии падающих частиц порядка 500 *эв* в соответствии с третьим столбцом табл. 53), чем во втором случае (максимум при энергии порядка 2500 *эв*). Результаты, полученные Кином и приведенные на фиг. 228, показывают, что в случае перезарядки максимум эффективного сечения имеет место при энергии, примерно равной 27 *кэв*, в то время как эффективное сечение ионизации при энергии, равной 32 *кэв*, все еще быстро возрастает. Существует качественное согласие этих экспериментальных данных с предсказанной теорией относительной скоростью возрастания эффективных сечений в почти адиабатической области. При этом то обстоятельство, что численному значению энергии падающих частиц E_a должно удовлетворять соотношение $a\Delta E/h\upsilon \approx 1$, не имеет особого значения.



Фиг. 228. Эффективные сечения перезарядки и ионизации, измеренные Кином при прохождении протонов через He.

Применяя метод возмущенных стационарных состояний (см. п. 1), Месси и Смит вычислили эффективное сечение процесса (8.17). При этом для функций ψ_i и ψ_f, входящих в выражение (8.14), использовалось довольно грубое приближение. Результаты Месси и Смита перекрывали только небольшой диапазон энергий от 100 до 300 *эв* и приведены на фиг. 224, *б*.

Возбуждение. Можно ожидать, что процессы столкновений, приводящие к возбуждению, имеют ряд характерных особенностей, подобных тем, которые уже были отмечены при исследовании процесса ионизации. Единственная дополнительная особенность относится к вероятности переходов с изменением мультиплетности. При этом используется правило Вигнера, рассмотренное в гл. 7, § 8, п. 2 в связи с газокинетическими столкновениями. Поэтому ожидается, что вероятность возбуждения протоном триплетного состояния атома гелия, находящегося первоначально в нормальном синглетном состоянии, очень невелика. Такой процесс может произойти только в том случае, если меняется направление спина электрона. Подобное ограничение не имеет места в случае возбуждения атомом водорода. Наличие дополнительного электрона, связанного с атомом, приводит к тому,

что при обмене электроном между сталкивающимися атомами может произойти изменение мультиплетности атома гелия. Дёпель [76] доказал это положение, установив, что эффективное сечение возбуждения относительно перехода $3^3P - 2^3S$ в 10 раз больше при возбуждении атомами водорода, чем при возбуждении протонами.

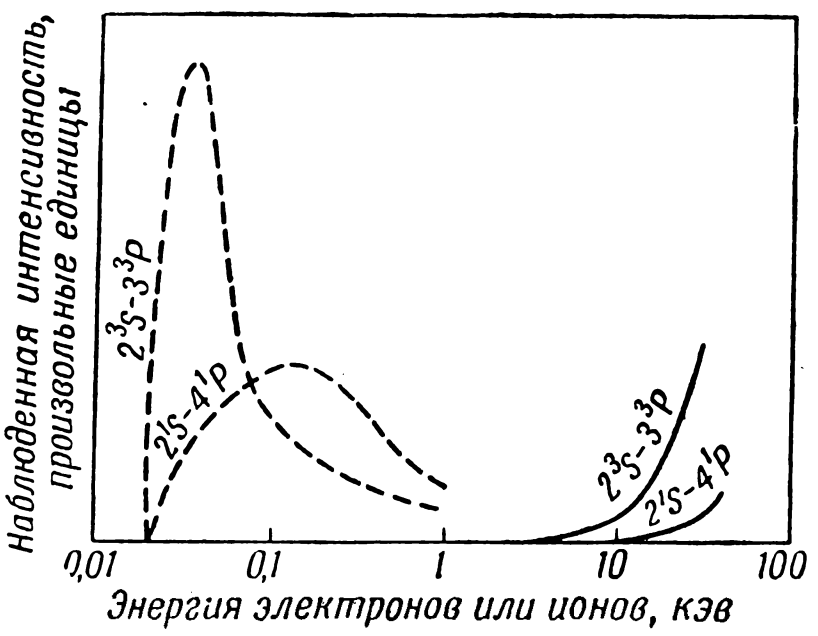
Можно ожидать также появления интересных различий между процессами возбуждения гелия ионами He^+ и атомами He. При возбуждении интеркомбинационных переходов эффективность ионов должна быть почти такой же, как и эффективность атомов водорода. При столкновении между двумя атомами гелия, находящимися в основном состоянии, не может иметь место возбуждение триплетного состояния одного из атомов без возбуждения состояния той же мультиплетности другого атома, если только не изменяется направление спина электрона. Обозначая спины электронов стрелками, можно на приведенной ниже схеме показать, что процесс обмена электроном может привести к реакции



а не к реакции



Поэтому при таких столкновениях та часть энергии относительного движения, которая затрачивается на образование возбужденного триплетного состояния, примерно вдвое больше энергии, затрачиваемой на возбуждение синглетного состояния. Следовательно, в первом случае почти адиабатическая область простирается до более высоких энергий относительного движения, чем во втором. Маурер [80] пытался наблюдать этот эффект, однако использовавшаяся им аппаратура была для этого недостаточно чувствительной.



Фиг. 229. Наблюденные функции возбуждения линий гелия $\lambda = 3964$ $(2^1S - 4^1P)$ и $\lambda = 3888$ $(2^3S - 3^3P)$ электронами и атомами H.

Масштаб по оси ординат является относительным, однако он одинаков для функций возбуждения электронами и атомами. *Пунктирная* кривая—возбуждение электронами; *сплошная* — возбуждение атомами водорода.

Имеющиеся довольно скудные экспериментальные данные, полученные при изучении процесса возбуждения, подтверждают то обстоятельство, что эти столкновения в интересующем нас диапазоне энергий являются почти адиабатическими. Так, Дёпель [76] нашел, что использованный им прибор дает возможность регистрировать процессы возбуждения водорода при прохождении через гелий пучков атомов водорода с энергией 500 *эв*. Однако процессов возбуждения гелия при этом зарегистрировать не удавалось, пока энергия пучка не доходила до 2000 *эв*. Так как в первом случае энергия возбуждения составляла 10 *эв*, а во втором — 21 *эв*, то, согласно условию (8.13), можно

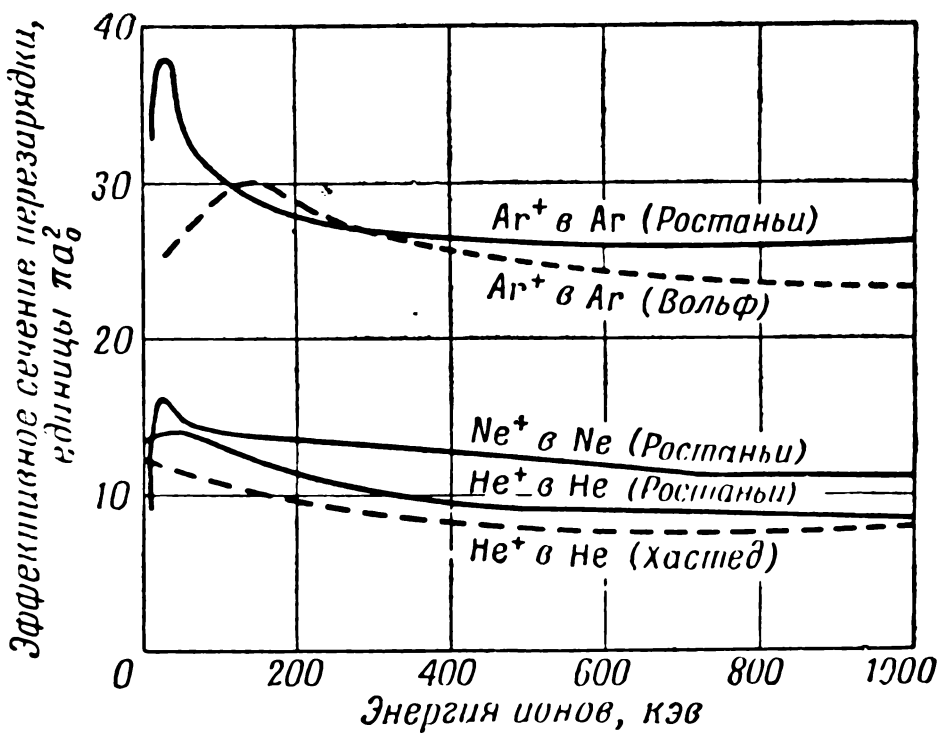
было ожидать, что в последнем случае столкновения более близки к почти адиабатическим, чем в первом.

Для вычисления эффективного сечения возбуждения состояния 2^1P гелия протонами Месси и Смит использовали метод возмущенных стационарных состояний, описанный в п. 1. На фиг. 224, *а* приведены их результаты, которые сравнивались с соответствующими данными, полученными с использованием приближения Борна. Для проверки этих расчетов в нашем распоряжении еще нет прямых экспериментальных результатов, однако, как это можно видеть на фиг. 229, где приводится сравнение с кривой возбуждения состояния 4^1P электронным ударом, существует достаточно хорошее согласие с опытными данными Дёпеля, относящимися к возбуждению состояния 4^1P. Во всяком случае, то, что эти столкновения носят почти адиабатический характер, так же, как и сам факт существования отчетливых различий в кривых зависимости эффективного сечения от энергии для ионов и электронов, можно, по-видимому, считать доказанным.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕЗАРЯДКИ ДРУГИХ АТОМОВ

В табл. 54 приведен ряд реакций перезарядки, которые были исследованы количественно, а также дефекты энергии и значения критических энергий E_a, удовлетворяющих соотношению $a\Delta E/h\nu = 1$. Кроме того, в этой таблице указаны экспериментальные методы, использовавшиеся при этих исследованиях.

В случае точного резонанса результаты, приведенные на фиг. 230, в основном подобны соответствующим результатам, полученным для гелия (см. фиг. 226). При последовательном увеличении атомного номера от He до Ar эффективные сечения возрастают. Хотя результаты Вольфа, полученные им при измерениях с Ar, и не воспроизводят в деталях острый максимум, найденный Ростаньи при низких энергиях, тем не менее обнаруженный им плоский максимум эффективного сечения при энергии падающих частиц, близкой к 100 *эв*, необъясним. Совсем недавно Хастед провел тщательные измерения этих сечений и не обнаружил каких-либо максимумов в области низких энергий.



Фиг. 230. Эффективные сечения перезарядки He, Ne и Ar в собственных газах, измеренные Ростаньи, Вольфом и Хастедом.

Наблюдаемый ход эффективного сечения некоторых процессов перезарядки, характеризуемых конечным значением дефекта энергии ΔE, в большинстве случаев соответствует теоретическим положениям, изложенным в п. 1. Тем не менее имеется много случаев, когда наблюдаемый характер изменения этих сечений остается непонятным. Различие в результатах отдельных исследователей таково, что появляется сомнение в том, что эти особенности действительно существуют. Это расхождение экспериментальных результатов, полученных разными исследователями, показано на фиг. 226. На фиг. 231 приведены также полученные различными наблюдателями зависимости эффективного сечения процесса

$$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H \qquad (8.19)$$

Таблица 54

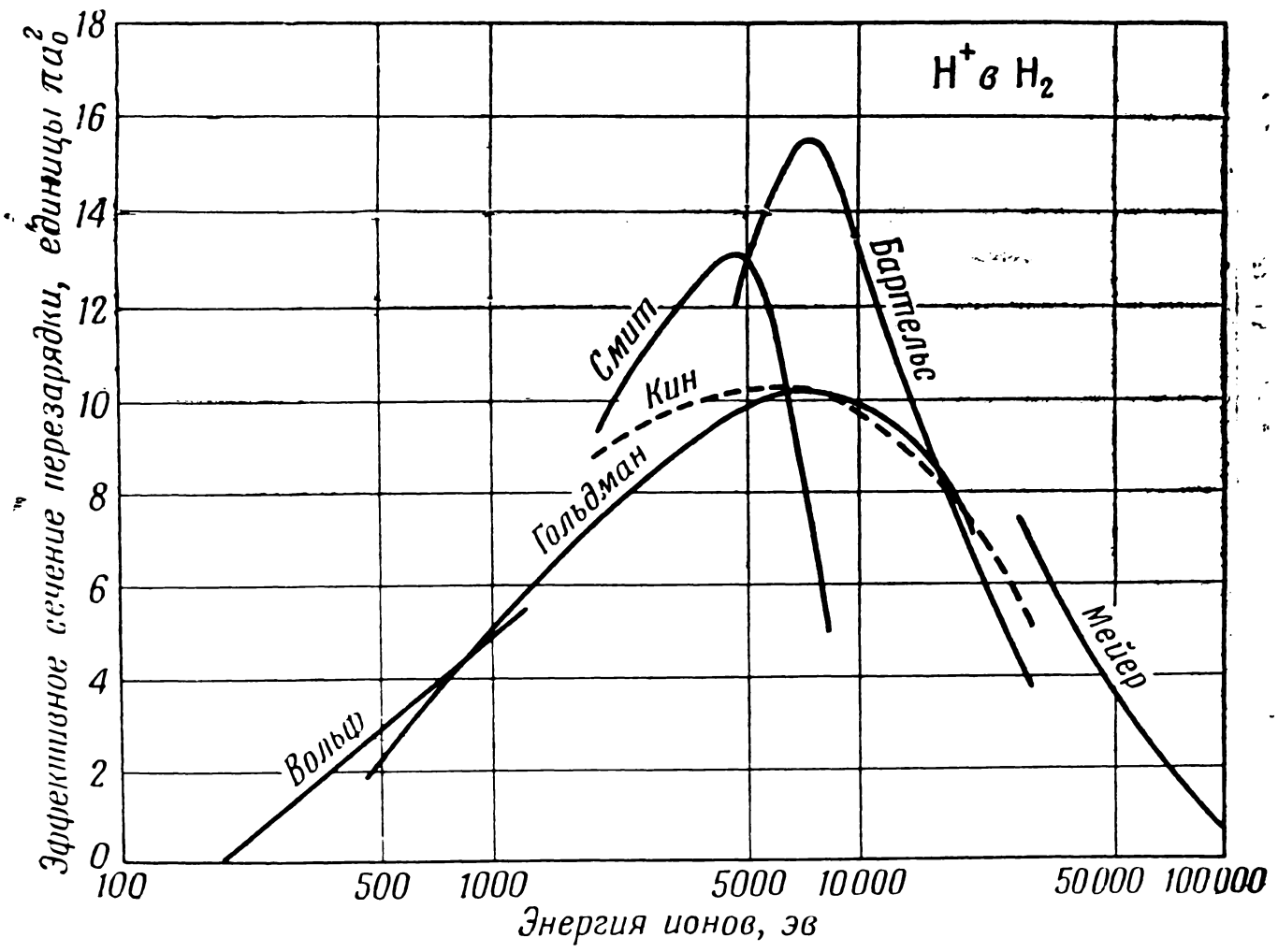
Реакции перезарядки, основные параметры которых количественно определены

Реакция	ΔE, эв	E_a, эв	Метод	Литература
H^+, He	10,9	500	I, II, III	[33, 75, 55, 29]
H^+, Ar	2,1	14	I, II	[33, 84]
D^+, Ar	2,1	28	II	[84]
He^+, He	0	0	I, II, III	[53, 75, 35, 43, 56, 23]
He^+, Ne	—3,0	140	II	[43]
He^+, Ar	—8,8	900	II	[43]
Li^+, He	19,1	14 000	II	[84]
Li^+, Ne	—16,1	8 000	II	[84]
B^{++}, He	—0,5	32	II	[38]
C^{++}, He	0,2	6	II	[38]
N^+, Ne	7,0	4 000	II	[43]
N^+, Ar	1,2	80	II	[43]
Ne^+, He	3,0	2 700	II	[43]
Ne^+, Ne	0	0	II, III	[54, 35, 43]
Ne^{++}, Ne	0	0	II	[85]
Ne^{++}, Ne	—19,4	45 000	IV	[47]
Al^{++}, Ne	5,7	21 000	II	[38]
Ar^+, Ar	0	0	II, III	[54, 35, 43]
Ar^{++}, Ar	—12,1	36 000	IV	[47]
Ar^{++}, Ar	0	0	II	[85]
K^+, He	20,1	550 000	II	[84, 38]
Fe^{++}, He	8,3	180 000	II	[38]
Fe^{+++}, He	—6,0	95 000		[38]
Cu^{++}, He	4,1	56 000		[38]
Cu^{+++}, He	—5,0	80 000		[38]
Kr^+, Kr	0	0		[54]
Hg^{++}, Hg	—8,3	85 000		[46]
H^+, H_2	1,8	15,8		[86, 33, 75, 43, 58, 32, 23]
H^+, N_2,	2,0	12,8		[87]
H^+, O_2	—1,0	3,2		[87]
H^+, CCl_4				[32]
H^+, C_2H_5OH				[32]
He^+, N_2	—9,0	1 280	II	[43]
Li^+,H_2	10,0	9 700	II	[84]
Be^+, H_2	4,2	2 700	II	[38]
B^+, H_2	5,3	6 000	II	[38]
B^{++}, H_2	—11,5	29 000	II	[38]
C^+, H_2	2,3	1 400	II	[38]
C^{++}, H_2	—10,7	31 000	II	[38]
N^+, H_2	0,9	280	II	[43]
N^+, N_2	1,1	80	II	[43]
Ne^+, N_2	—6,0	3 200	II	[43]
Al^+, H_2	7,6	70 000	II	[38]
Al^{++}, H_2	—5,2	32 000	II	[38]
Ar^+, H_2	0,3	233	II	[43]
Ar^{++}, H_2	—12,45	128 000	II	[85]
K^+, H_2	11,1	320 000	II	[84, 38]
Fe^+, H_2	5,7	160 000	II	[38]

Таблица 54 (продолжение)

Реакция	ΔE, *эв*	E_a, *эв*	Метод	Литература
Fe^{++}, H_2	—2,6	34 000	II	[38]
Fe^{+++}, H_2	—16,9	$1{,}4 \cdot 10^6$	II	[38]
Cu^{+},H_2	5,9	230 000	II	[38]
Cu^{++}, H_2	—6,8	300 000	II	[38]
Cu^{+++}, H_2	—16,0	$1{,}7 \cdot 10^6$	II	[38]
H_2^+, H_2	0	0	II	[32, 29]
H_2^+, N_2	0,1	0,07	II	[43]
H_2^+, Ne	6,1	250	II	[43]
H_2^+, CCl_4				[32]
H_2^+, C_2H_5OH				[32]
N_2^+, Ar	0,3	0,58	II	[84]
D_2^+, Ar	0,3	1,18	II	[84]
N_2^+, H_2	—0,1	0,93	II	[43]
N_2^+, He	9,0	55 000	II	[43]
N_2^+, Ne	6,0	8 000	II	[43]
N_2^+, Ar	0,2	5,9	II	[43]

Методы: I — измерение коэффициента поглощения пучка; II — прямое измерение тока перезарядки; III — метод равновесной концентрации пучка; IV — метод Арно (см. § 5, п. 1).



Фиг. 231. Эффективные сечения перезарядки H^+ в H_2, измеренные различными исследователями.

от энергии. Основной максимум, который может быть получен при учете всех этих экспериментальных данных, находится в согласии с ожидаемым; при этом, однако, имеет место значительный разброс наблюденных данных.

Ввиду недостаточной надежности имеющихся в нашем распоряжении результатов измерения последующий анализ экспериментальных данных для проверки степени корреляции их с характерной величиной $a|\Delta E|/h\upsilon$ затруднен. Это касается, в частности, зависимости эффективного сечения от энергии. Чтобы избежать возможных усложнений, обусловленных, например, возбуждением колебательных уровней, желательно сначала рассмотреть такие столкновения, в которых участвуют только атомы и атомарные ионы. По этой причине мы в первую очередь обратимся к данным, полученным Шервином и касающимся столкновений однократно и многократно заряженных ионов с атомами гелия (см. § 5, п. 1).

Целый ряд характерных особенностей в результатах, полученных Шервином [38], можно объяснить с точки зрения теории почти адиабатических процессов:

а) При проведении экспериментов в области энергий от 6 до 24 *кэв* вероятность передачи заряда иону B^+ была слишком малой, чтобы этот эффект мог быть измерен, тогда как для иона B^{++} эффективное сечение такого процесса в исследуемом диапазоне энергий увеличивалось от 1,7 до $3{,}2\cdot10^{-16}$ *см*^{2}. Это обстоятельство, несомненно, обусловлено тем, что при захвате электрона ионом B^+ дефект энергии ΔE равен 16,28 *эв*, тогда как для иона B^{++} эта величина составляет только — 0,54 *эв* и очень близка к резонансной. Поэтому в интересующем нас диапазоне энергий адиабатический параметр $a\Delta E/h\upsilon \gg 1$ для столкновений с ионами B^+ и равен или меньше единицы в случае столкновений с ионами B^{++}. Подобный результат имеет место и для углерода. В случае C^+ дефект энергии составляет 13,32 *эв*, а для C^{++} он равен 0,20 *эв*.

б) Эффективное сечение перезарядки для ионов Fe^+ ($\Delta E = 16{,}72$ *эв*) настолько мало, что не поддается измерению; для ионов Fe^{++} ($\Delta E = 8{,}34$ *эв*) это сечение может быть с трудом определено ($0{,}05\cdot10^{-16}$ *см*^{2}) при наиболее высокой энергии (18 *кэв*), тогда как для ионов Fe^{+++} ($\Delta E = -6{,}02$ *эв*) сечение перезарядки очень велико и уменьшается с увеличением энергии. Первые два результата соответствуют ожидаемым, и, по-видимому, для иона Fe^{+++} существует возбужденный уровень, на который может быть захвачен почти резонансный электрон. Таким образом, в интересном с этой точки зрения диапазоне энергий перекрывается почти вся адиабатическая область и эффективное сечение быстро падает с увеличением энергии (см. п. 1). Для меди были получены аналогичные результаты. В этом случае величина ΔE соответственно равна 16,9, 4,10, — 5,0 для ионов Cu^+, Cu^{++} и Cu^{+++}. В исследуемом диапазоне энергий (6 — 18 *кэв*) эффективное сечение для ионов Cu^{+++} уменьшается очень незначительно. Здесь также может иметь место захват на возбужденный уровень Cu^{++}.

Однако в некоторых случаях интерпретировать кривые, полученные Шервином, с точки зрения почти адиабатической теории довольно трудно.

Прекрасным доказательством применимости почти адиабатической теории для интерпретации наблюдаемой зависимости эффективного сечения перезарядки Q от энергии служат результаты Хастеда [46]. На фиг. 232 приведены кривые изменения Q в функции энергии падающих ионов для случаев взаимодействия H^+ с Kr, H^+ с Xe, D^+ с Xe, H^+ с Ar и D^+ с Ar. При этом значения энергии E_a соответственно составляют 0,41, 7, 14, 14 и 28 *эв*, тогда как соответствующие максимумы эффективных сечений имеют место при энергиях ионов, равных 100, 150, 400, 850 и 2000 *эв*.

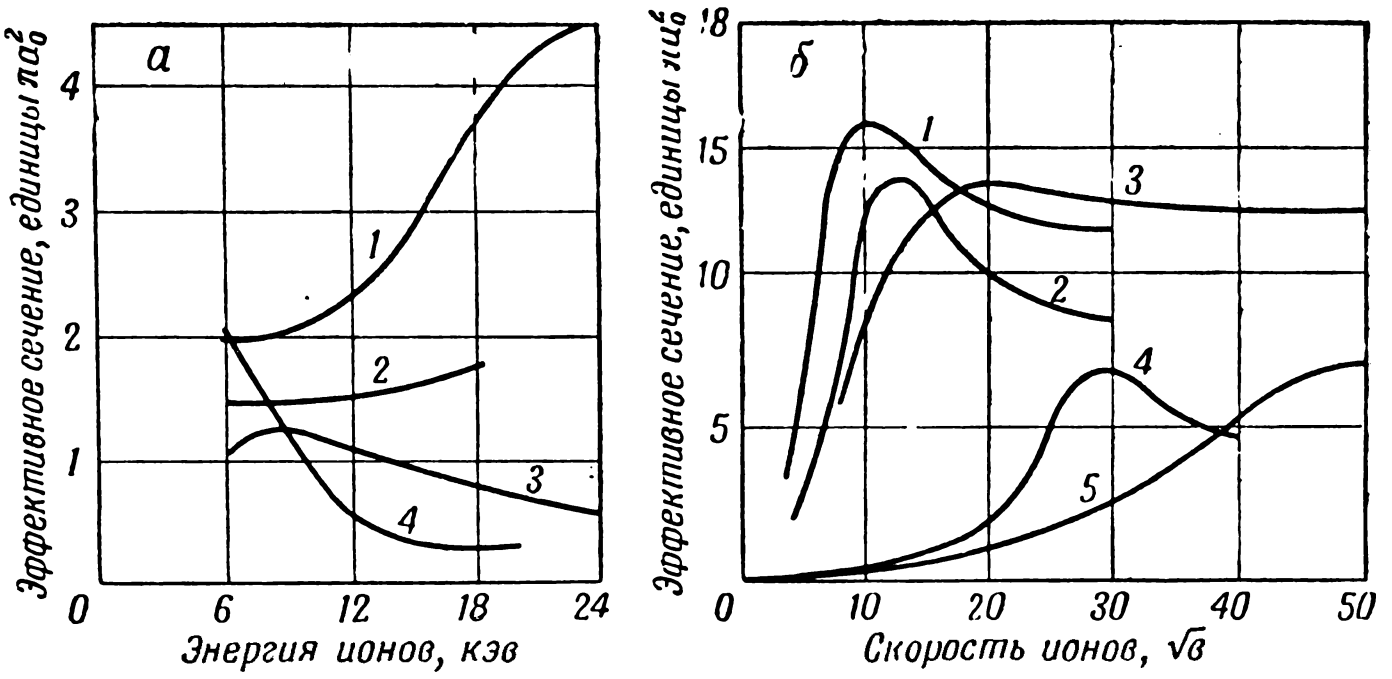
Общее впечатление, которое создается из анализа результатов Шервина и Хастеда, указывает на то, что значение адиабатического параметра $a\Delta E/h\upsilon$ является определяющим при рассмотрении относительных вероятностей столкновений между системами одинаковых или подобных пар. Однако при срав-

нении вероятностей двух процессов столкновений, содержащих существенно различные системы, этот параметр далеко не столь важен. Это обстоятельство, вероятно, обусловливается трудностью оценки эффективного радиуса столкновения a, который в любом реальном случае является, по-видимому, функцией скорости v.

При исследовании других данных, относящихся к процессам перезарядки между атомными системами, могут быть получены примерно такие же выводы. Реакции между дважды заряженными ионами инертных газов и атомами тех же газов также являются интересным примером эффективного использования адиабатического параметра. Арно и Харт [47] измеряли эффективные сечения процессов

$$\begin{aligned} Ar^{++} + Ar &\longrightarrow Ar^{+} + Ar^{+}, \\ Ne^{++} + Ne &\longrightarrow Ne^{+} + Ne^{+}, \end{aligned} \tag{8.20}$$

дефекты энергии которых соответственно равны 12,1 и 19,4 *эв*. При энергии ионов 400 *эв* авторы нашли, что эффективные сечения этих процессов малы и составляют соответственно $3{,}27 \cdot 10^{-17}$ и $7 \cdot 10^{-18}$ *см*^{2}.



Фиг. 232. *а* — результаты измерений Шервина эффективных сечений перезарядки.
1 — C^+ в H_2 (1400 *эв*); *2* — Fe^{++} в H_2 (34 000 *эв*); *3* — Al^+ в H_2 (70 000 *эв*); *4* — Fe^{+++} в He ($\times^1/_4$) (95 000 *эв*);
б — результаты измерений Хастеда эффективных сечений перезарядки атомарных ионов в моноатомных газах. Эти кривые иллюстрируют зависимость скорости иона, соответствующей максимальному значению эффективного сечения, от параметра E_a.
1 — H^+ в Kr (0,41 *эв*); *2* — H^+ в Xe (7 *эв*); *3* — D^+ в Xe (14 *эв*); *4* — H^+ в Ar (14 *эв*); *5* — D^+ в Ar (28 *эв*).

С другой стороны, Вольф [85], исследуя при тех же самых энергиях эффективные сечения перезарядки для столкновений Ar^{++} с Ar и Ne^{++} с Ne, получил значительно бóльшие значения эффективных сечений, соответственно равные 10^{-15} и $3 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}, что, возможно, объясняется тем, что его измерения относились к столкновениям, где имел место точный резонанс:

$$\begin{aligned} Ar^{++} + Ar &\longrightarrow Ar + Ar^{++}, \\ Ne^{++} + Ne &\longrightarrow Ne + Ne^{++}. \end{aligned} \tag{8.21}$$

Эксперименты Триттельвитца [9], относящиеся к возбуждению линии гелия $\lambda = 5016$ ($2^1S - 3^1P$), возникающей при столкновениях ионов He^+ с атомами Ne, являются дополнительным примером влияния величины эффективного сечения перезарядки на процессы с одинаковыми атомными системами. Эта линия должна возникать при переходе атома гелия в основное состояние из возбужденного состояния 3^1P с энергией возбуждения, равной 23,04 *эв*. Атом гелия получает эту энергию возбуждения в процессе перезарядки: $He^+ + Ne \longrightarrow He(3^1P) + Ne^+$, в котором дефект энергии $\Delta E = 20{,}04$ *эв*.

Наблюденное Триттельвитцом эффективное сечение этого процесса для ионов с энергией 4000 *эв* составляет $2{,}8 \cdot 10^{-19}$ *см*^{2}.

С другой стороны, Вольф [85] измерил эффективное сечение процесса: $He^+ + Ne \rightarrow He(1^1S) + Ne^+$, характеризуемого дефектом энергии $\Delta E = -3{,}0$ *эв*. Экстраполяция результатов Вольфа к значению энергии падающих ионов, равному 4000 *эв*, показывает, что эффективное сечение при этом должно составлять $2{,}8 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}, что в 1000 раз больше сечения процесса образования возбужденного состояния атома гелия [1]).

Поскольку здесь представляет интерес зависимость эффективного сечения перезарядки от относительной энергии, то следует заметить, что во многих экспериментах, таких, как например опыты Шервина, эффективное сечение монотонно возрастает с энергией (не говоря о двух исключениях, о которых упоминалось выше). Однако это происходит далеко не всегда, что видно из фиг. 232, на которой для ряда случаев приведены наблюденные зависимости эффективного сечения от относительной энергии. Для каждого случая в виде грубых оценок указано также значение энергий E_a, при котором адиабатический параметр $a|\Delta E|/h\nu = 1$, принимая, что $a = 10^{-8}$ *см*.

Ясно, что остается еще много сделать для отчетливого понимания достаточно важных факторов, оказывающих влияние на процесс перезарядки при столкновениях. Современный уровень знаний не позволяет удовлетворительно предсказать даже порядок величины эффективного сечения в пределах почти адиабатической области. Можно сказать по этому поводу лишь, что эффективное сечение перезарядки должно быть малым по сравнению с газокинетическим. Для создания достаточно обоснованной теории необходимо систематическое экспериментальное исследование величин эффективных сечений разнообразных процессов столкновения между атомами и атомарными ионами в возможно более широкой области значений относительных энергий [2]).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИЗАЦИИ ДРУГИХ АТОМОВ

В табл. 55 приведены имеющиеся экспериментальные данные, относящиеся к эффективным сечениям ионизации внешних оболочек атомов под действием положительных ионов и нейтральных атомов. Помимо этих результатов измерений, таблица содержит значительное количество данных, касающихся так называемых пороговых потенциалов, играющих большую роль при ионизации атомов тяжелыми частицами. Однако трудно судить о том, какое значение могут иметь эти измерения. Если исключить обычные потенциалы ионизации, то не существует определенного порогового потенциала, ниже которого вероятность ионизации становилась бы пренебрежимо малой. Однако в случае ионизации положительными ионами эффективное сечение действительно остается очень малым вплоть до энергий, значительно бóльших, чем энергия ионизации. Поэтому при помощи какого-то определенного прибора невозможно обнаружить процесс ионизации до тех пор, пока энергия ионов пучка не достигнет величины, значительно большей истинного порога. Таким образом, кажущаяся пороговая энергия определяется чувствительностью и резрешающей способностью каждого используемого прибора

---

[1]) Аналогичный эффект наблюдали Маурер и Менерт [88] в процессе перезарядки между ионами Na^+ и атомами He, приводящем к образованию возбужденного состояния атома Na.

[2]) В работе [128] приводятся результаты измерений эффективных сечений перезарядки для протонов молекулярных ионов водорода и ионов гелия в инертных газах и водороде.— *Прим. ред.*

Таблица 55

Имеющиеся данные, относящиеся к ионизации под действием пучков нейтральных атомов, атомарных ионов и молекул

Реакция	ΔE, эв	E_a, кэв	Литература
H^+, He	24,56	2,35	[33]
H^+, Ar	15,75	0,78	[33]
He, He	24,56	15,0	[53, 81, 89, 56, 82]
He^+, He	24,56	15,0	[53, 81, 39, 36, 56, 23]
Li^+, Ne	21.56	13,7	[90, 91]
Li^+, Ar	15,75	7,1	[90, 91]
Li^+, Kr	14,0	5,6	[90]
Li^+, Xe	12,1	4,3	]90]
Be^+, He	24,56	55	[38]
B^+, He	24,56	76	[38]
B^{++}, He	24,56	76	[38]
C^+, He	24,56	90	[38]
C^{++}, He	24,56	90	[38]
Ne, Ne	21,56	58	[81, 54, 36, 92]
Ne^+, Ne	21,56	58	[81]
Na^+, Ne	21,56	74	[90, 91]
Na^+, Ar	15,75	31	[90, 91]
Na^+, Kr	14,00	20	[90]
Na^+, Xe	12,13	15	[90]
Mg^{++}, Ne	21,56	77	[93]
Mg^{++}, Ar	15,75	77	[93]
Al^+, He	24,56	441	[38]
Ar, Ne	21,56	175	[92]
Ar, Ar	15,75	62,1	[81, 54, 36, 63, 82]
Ar^+, Ar	15,75	62,1	[81, 36, 42]
Ar^{++}, Ar	15,75	62,1	[85]
Ar, Kr	14,00	36	[92]
Ar, Xe	12,13	25	]92]
K^+, He	24,56	260	[94, 95, 96, 38]
K^+, Ne	21,56	200	[94, 95, 90, 91, 96]
K^+, Ar	15,75	62,1	[97, 98, 90, 91, 96, 99]
K^+, Kr	14,00	36,0	[98, 90]
K^+, Xe	12,13	25	[98, 90]
K^+, Hg	10.38	6	[96]
Fe^+, He	24,56	1600	[38]
Fe^{++}, He	24,56	1600	[38]
Fe^{+++}, He	24,56	1600	[38]
Cu^+, He	24,56	2000	[38]
Cu^{++}, He	24,56	2000	[38]
Cu^{+++}, He	24,56	2000	[38]
Kr, Kr	14,00	97,5	[54]
Rb^+, Ne	21,56	580	[90, 91]
Rb^+, Ar	15,75	186	[90, 91]
Rb^+, Kr	14,00	97,5	[90]
Rb^+, Xe	12,13	68,2	[90]
Cs^+, Ne	21,56	1500	[90, 91]
Cs^+, Ar	15,75	400	[90, 91]

Таблица 55 (продолжение)

Реакция	ΔE, эв	E_a, кэв	Литература
Cs^+, Kr	14,00	195	[90]
Cs^+, Xe	12,13	116	[90]
H^+, H_2	15,4	1,15	[33]
H^+, CCl_4			[32]
H^+, C_2H_5OH			[32]
He, H_2	15,4	11	[56, 32]
He^+, H_2	15,4	11	[56]
Be^+, H_2	15,4	35	[38]
B^+, H_2	15,4	51	[38]
B^{++}, H_2	15,4	51	[38]
C^+, H_2	15,4	64	[38]
C^{++}, H_2	15,4	64	[38]
Al^+, H_2	15,4	280	[38]
Ar^+, H_2	15,4	280	[41]
K^+, H_2	15,4	620	[96, 38]
K^+, CO			[38]
Fe^+, H_2	15,4	1190	[96]
Fe^{++}, H_2	15,4	1190	[38]
Fe^{+++}, H_2	15,4	1190	[38]
Cu^+, H_2	15,4	1550	[38]
Cu^{++}, H_2	15,4	1550	[38]
Cu^{+++}, H_2	15,4	1550	[38]
H_2^+, H_2	15,4	2,9	[42, 32, 82]
H_2^+, CCl_4			[32]
H_2^+, C_2H_5OH			[32]
H_2^+, N_2	15,6	1,6	[41]
H_2^+, Ar	15,75	1,6	[41]
N_2, N_2	15,6	42	[63, 82]
N_2^+, N_2	15,6	42	[42, 63]
N_2^+, Ar	15,75	37	[41]

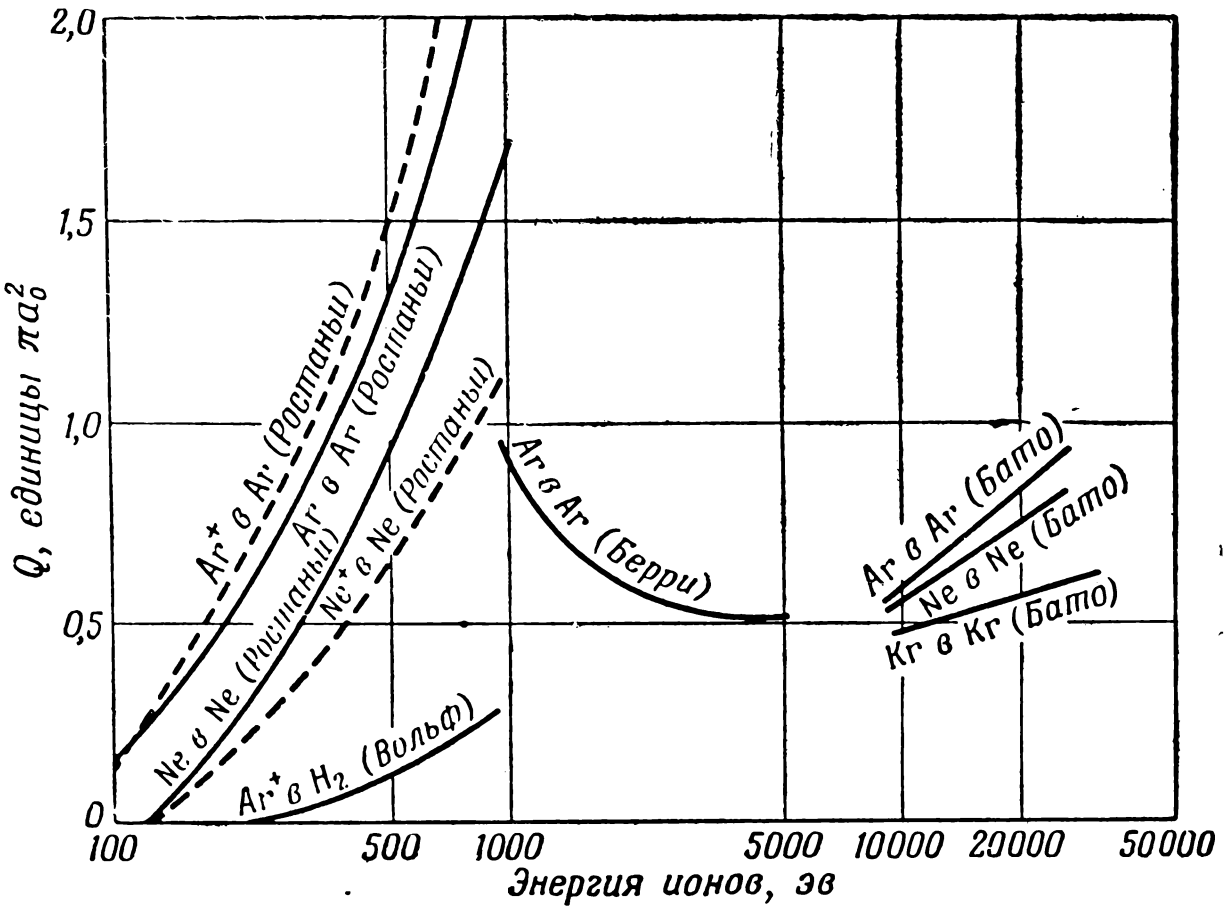
и не имеет абсолютного значения. Сравнение кажущихся пороговых энергий различных процессов ионизации, измеренных одним и тем же прибором, может иногда быть полезным для индикации степени соответствия отдельных процессов адиабатическим условиям при интересующих нас значениях энергий ионов пучка. Сравнение между собой результатов разных процессов, полученных с помощью различных приборов, не имеет большого смысла.

В общем характер наблюденного эффективного сечения ионизации соответствует ожидаемому. В исследуемом диапазоне энергий это сечение, однако, все время возрастает, оставаясь все же малым по сравнению с газокинетическим.

На фиг. 233 приведены наблюденные зависимости эффективных сечений ионизации от энергии для атомов инертных газов в случае столкновений этих атомов с ионами собственных газов. Для каждого из этих случаев ход эффективного сечения в зависимости от относительной скорости соответствует ожидаемому. С другой стороны, скорость возрастания кривой сечения для

аргона представляется, по-видимому, относительно очень большой по сравнению с этой скоростью для гелия. На основании данных, приведенных в третьем столбце табл. 55, можно сделать заключение, что почти адиабатическая область должна была бы охватывать почти в 4 раза больший диапазон энергий в случае аргона, чем в случае гелия. Однако совершенно ясно, что для аргона этот диапазон значительно меньше. Значение этого обстоятельства остается до сих пор непонятным.

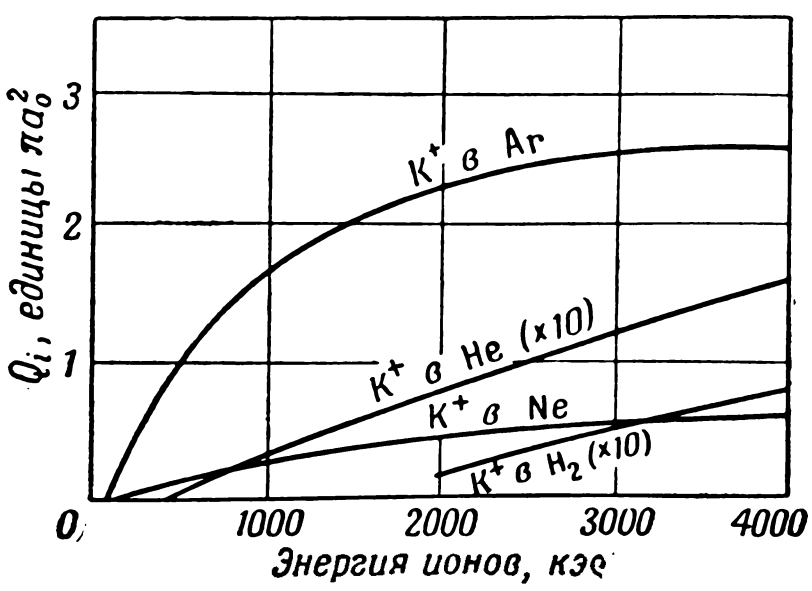
Аналогичные результаты (см. фиг. 233) были получены при измерениях ионизации атомов инертных газов под действием пучков атомов того же сорта. По той же причине, которая уже упоминалась в п. 2 в связи с



Фиг. 233. Наблюденные эффективные сечения ионизации Ar, Ne и Kr ионами и нейтральными атомами Ar, Ne и Kr, а также H_2 ионами Ar^+.

ионизацией атомов гелия под действием пучков атомов гелия, результаты различных исследователей не очень хорошо согласуются между собой. В противоположность двум другим наблюдателям Берри получил невероятный результат, заключающийся в том, что эффективное сечение ионизации атомов аргона уменьшается с увеличением относительной скорости в области энергий от 1 до 5 *кэв*.

Несмотря на расхождение абсолютных величин эффективных сечений, наблюденных Ростаньи и Бато, их результаты дают согласующийся характер зависимости эффективных сечений от относительной скорости. При этом имеет место то же расхождение результатов Ростаньи с теорией, заключающееся в относительно большей протяженности почти адиабатической области для аргона по сравнению с гелием.



Фиг. 234. Эффективные сечения ионизации Ar, He, Ne и H_2 ионами K^+, измеренные Фришом.

Любопытной особенностью наблюденных результатов является то обстоятельство, что процесс ионизации протекает, по-видимому, особенно эффективно, когда сталкивающиеся частицы обладают близкими массами [90].

Таким образом, кажется, что ионы аргона значительно эффективнее ионизуют атомы аргона, чем, скажем, молекулы водорода (см. фиг. 233). С точки зрения процесса ионизации сталкивающиеся системы в некоторых случаях ведут себя так же, как если бы их массы были одинаковы; по этой причине обращают на себя внимание эксперименты Фриша [96] по изучению ионизации ионами калия (фиг. 234). Здесь очень ясно видна эффективность ионизации атомов аргона по сравнению с Ne, He и особенно H_2. Так как при ионизации H_2 значение ΔE составляет 15,4 *эв*, а для аргона — 15,75 *эв*, то эта кажущаяся селективность не может быть объяснена с точки зрения обычных теоретических положений. Дальнейшее доказательство, подтверждающее этот эффект, получено Биком [98] и Варнеем [62] при проведении экспериментов, посвященных определению кажущихся пороговых потенциалов при ионизации атомов инертных газов ионами щелочных металлов. Так, в случае ионизации ионами Cs^+ наинизший пороговый потенциал был получен для Xe, а в случае ионов Rb^+ — для Kr. Для ионов K^+ результаты оказались менее определенными. Хотя в этом случае порог ионизации аргона был значительно ниже порогов ионизации He, Ne или Xe, тем не менее он был несколько выше, чем для Kr. Для проверки этой гипотезы проводились также эксперименты с ионами Na^+ и Li^+, которые дали, однако, неудовлетворительные результаты. До тех пор, пока не появилось дальнейших подтверждений, эта корреляция должна все еще рассматриваться как предположительная, но не достоверная. Теоретического объяснения этих явлений нет.

Ясно, что остается еще многое сделать как в области эксперимента, так и в теории для того, чтобы отчетливо представить себе зависимость величины эффективного сечения ионизации от всех основных факторов для почти адиабатической области энергии относительного движения.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ ДРУГИХ АТОМОВ [1])

Функции возбуждения. Для приведенных ниже случаев были проведены измерения оптических функций возбуждения под действием пучков ионов или нейтральных частиц (на первом месте в скобках указывается падающая частица, на втором — атом-мишень):

(H, He) [76, 101]
(D, Ar) [77—79]
(He, He) [80, 101]
(He, Ar) [101]
(Ar^+, Ar) [103, 101]
[(Li^+, He), (Na^+, He), (Li^+, Hg) [15]
(Rb^+, Hg) [15]

(H^+, He) [76]
(H^+, Hg) [104]
(He^+, He) [103]
(Ne^+, Ne) [103]
(Hg^+, Hg) [105]
(K^+, He), (Rb^+, He), (Na^+, Hg) [15]
(Cs^+, Hg) [15]

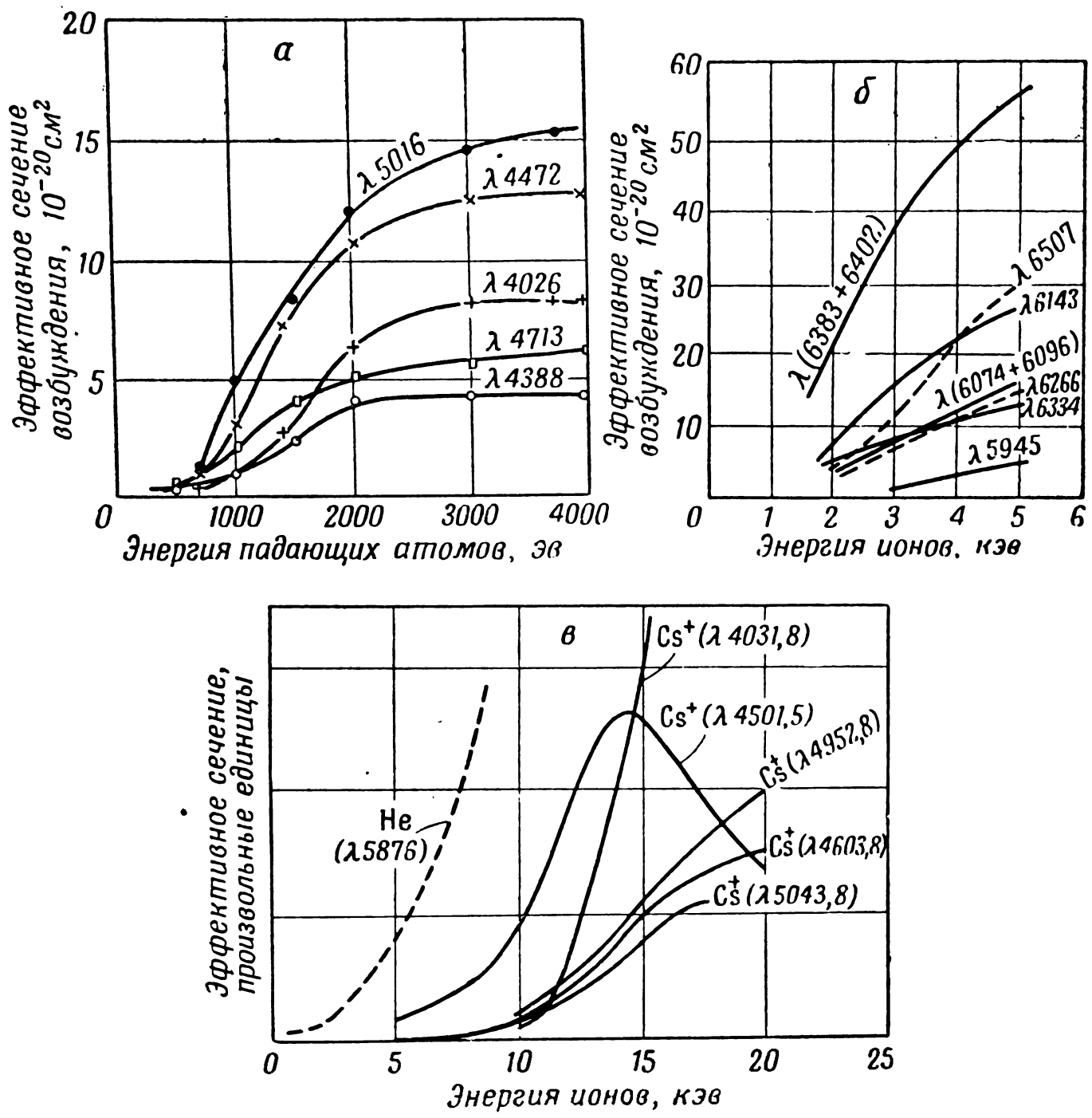
(H, Ar) [77, 106, 78, 79, 101]
(H^+, Hg) [104]
(He^+, Ne) [9]
(Ne, Ne) [101]

(Cs^+, He)] [77, 107, 108, 88]
(K^+, Hg) [15]

В целом эти данные приводят к выводам, аналогичным тем, которые были сделаны при исследовании процессов ионизации и перезарядки. Зависимость эффективного сечения возбуждения отдельной линии спектра от энергии возбуждающих частиц более или менее соответствует ожидаемой. На фиг. 235, *а* приведены результаты Нейманна [101] относительно эффективных сечений возбуждения различных линий гелия, возникающих в результате столкновений типа He — He. Для этих процессов возбуждения адиабатический параметр $a\Delta E/h\upsilon$ (принимая $a = 10^{-8}$ *см*) становится примерно

[1]) Маурер [100] составил прекрасную сводку результатов, полученных до 1939 г. включительно и относящихся к оптическому возбуждению тяжелыми частицами.

равным единице, когда энергии падающих атомов гелия достигают значения, близкого к 15 *кэв*. Эти кривые ясно указывают на то, что имеет место непрерывное возрастание эффективного сечения возбуждения вплоть до энергии падающих частиц, превосходящих на несколько тысяч вольт потенциал возбуждения. При энергии падающих частиц, равной 4000 *эв*, все кривые спрямляются, что соответствует достижению верхней границы почти адиабатической области.



Фиг. 235. Оптические функции возбуждения некоторых линий, обусловленных столкновениями атомов и положительных ионов.

а — результаты измерений Нейманна линий He — $\lambda=4026$ (2^3P-5^3D); $\lambda=4388$ (2^1P-6^1D); $\lambda=4472$ (2^3P-4^3D); $\lambda=4713$ (2^3P-4^3S) и $\lambda=5016$ (2^1S-3^1P), возбужденных при столкновениях атомов He; *б* — результаты измерений Триггельвитца линий Ne — $\lambda=5945$ ($^3P_2-^3D_3$); $\lambda=6074$ ($^1S_0-^3P_1$) + $\lambda=6096$ ($^1P_1-^3D_2$); $\lambda=6143$ ($^3P_2-^3P_2$); $\lambda=6266$ ($^3P_0-^3D_1$); $\lambda=6334$ ($^3P_2-^1D_2$); $\lambda=6383$ ($^1P_1-^3P_1$) + $\lambda=6402$ ($^1P_2-^3D_3$) и $\lambda=6507$ ($^3P_1-^1D_2$), возбужденных при столкновениях атомов Ne с ионами He+; *в* — результаты измерений Маурера линий He—$\lambda=5876$ (2^3P-3^3D) и линий Cs+ — $\lambda=4032$, $\lambda=4501$ (1_1-6_0), $\lambda=4953$, $\lambda=4604$ ($^1P_2-3_0$) и $\lambda=5044$ (1_1-5_2), возбужденных при столкновениях ионов Cs+ с атомами He (система обозначений спектральных термов эквивалентна той, которую использовали Лапорт, Миллер и Сейер [105]).

На фиг. 235, *в* приведены результаты, полученные Маурером и касающиеся относительных эффективных сечений возбуждения некоторых линий Cs^+, возникающих при столкновениях ионов Cs^+ с атомами гелия. Эти эффективные сечения с уменьшением энергии, когда она лежит внутри почти адиабатической области, быстро падают. Для таких процессов возбуждения адиабатический параметр $a\Delta E/h\upsilon$ (принимая $a=10^{-8}$ *см*) становится порядка единицы, когда энергия падающих ионов Cs^+ достигает значения, близкого $5\cdot10^6$ *эв*. Таким образом, измерения Маурера относятся к самой нижней границе энергетического уровня почти адиабатической области. С другой стороны, трудно объяснить резкий спад кривой сечения возбуждения линии $\lambda=4501{,}5$ при увеличении энергии свыше 12 *кэв*.

На фиг. 235,*б* приведены измеренные Триттельвитцом [9] эффективные сечения возбуждения различных линий Ne, появляющихся при столкновениях атомов Ne с ионами He^+. Результаты этих измерений также лежат внутри почти адиабатической области (принимая $a = 10^{-8}$ *см*, величина $a\Delta E/h\upsilon$ — порядка единицы, когда энергия падающих частиц приблизительно равна 5000 *эв*). При этом наблюдаемый рост кривой зависимости сечения от энергии соответствует теоретически ожидаемому.

При исследовании оптического возбуждения оказывается возможным провести особенно хорошую проверку применимости адиабатического параметра. Если только в почти адиабатической области относительная энергия уменьшается, то в каждом случае величина этого параметра должна была бы позволить определить, какой из возможных уровней атомов мишени или падающего иона наиболее сильно возбужден. В частности, наиболее интенсивные линии возникали бы в том случае, когда возбуждение высшего уровня соответствовало бы наименьшему значению ΔE. При использовании прибора определенной чувствительности эти линии по мере постепенного увеличения энергии частиц падающего пучка должны были бы появляться первыми. В табл. 56 приведены кажущиеся пороговые значения энергии для возбуждения атомов мишени и возбуждающих ионов. Эти данные получены Маурером при помощи специального прибора.

В каждом случае были измерены кажущиеся значения начальных потенциалов для некоторого числа спектральных линий как для падающих частиц, так и частиц мишени. При исследовании любого заданного типа столкновения было обнаружено небольшое различие между потенциалами, соответствующими любым первым появившимся спектральным линиям данных атомов или ионов. Поэтому в табл. 56 приведены ионизационные потенциалы как падающих ионов, так и атомов мишени. В первом приближении потенциалы возбуждения можно считать пропорциональными этим потенциалам.

Таблица 56

Падающие частицы	Энергия ионизации, *эв*	Частицы мишени		
		He ($\Delta E \approx 24.5$ *эв*)	Hg ($\Delta E \approx 10{,}4$ *эв*)	H_2 ($\Delta E \approx 15{,}6$ *эв*)
		кажущиеся пороговые энергии*, *эв*		
Li^+	75,3	$\ll 500$ $\gg 22 \cdot 10^4$	< 500 $\gg 9 \cdot 10^3$	— $\gg 1{,}75 \cdot 10^4$
Na^+	47,0	$\gg 2 \cdot 10^4$	< 500 $\gg 9 \cdot 10^3$	— —
K^+	31,7	< 750 1100	< 500 $> 9 \cdot 10^3$	$< 10^3$ $\approx 8 \cdot 10^3$
Rb^+	27,3	— ~ 3000	< 500 ~ 2500	$\sim 10^3$ $\approx 10^4$
Cs^+	23,4	~ 1000 7000	< 500 ~ 1400	— —

* Верхние значения соответствуют возбуждению атома мишени, нижние относятся к возбуждению падающего иона.

Во всех случаях, за исключением столкновения ионов Cs^+ с атомами He, первым возбуждается уровень, соответствующий наименьшему значению ΔE. Если резонансные дефекты, относящиеся к двум процессам возбуждения, не сильно отличаются друг от друга, то такое исключение не имеет большого значения. Другие подобные примеры можно найти в работе Дёпеля, который, как это было указано в п. 2, не мог обнаружить возбуждения

атомов гелия под действием атомов водорода до тех пор, пока энергия последних не достигла 2000 *эв*. При этом легко можно было обнаружить, что падающие атомы водорода возбуждались при энергии порядка 500 *эв*. Таким образом, было также найдено еще несколько подобных исключений, что еще раз показывает, что адиабатический параметр не всегда характеризует исследуемый процесс достаточно полно.

В п. 4 указывалось, что эффективное сечение ионизации данного атома имеет максимальное значение в том случае, когда массы падающей частицы и частицы мишени приблизительно равны. Нейманн [101] наблюдал аналогичный эффект при исследовании процессов возбуждения. Так, при возбуждении линии аргона $\lambda = 4300$ атомами He, H и Ar с энергией 4000 *эв* он получил соответственно следующие значения эффективных сечений: $1{,}2 \cdot 10^{-20}$, $2{,}4 \cdot 10^{-20}$ и $7{,}5 \cdot 10^{-20}$ $см^2$.

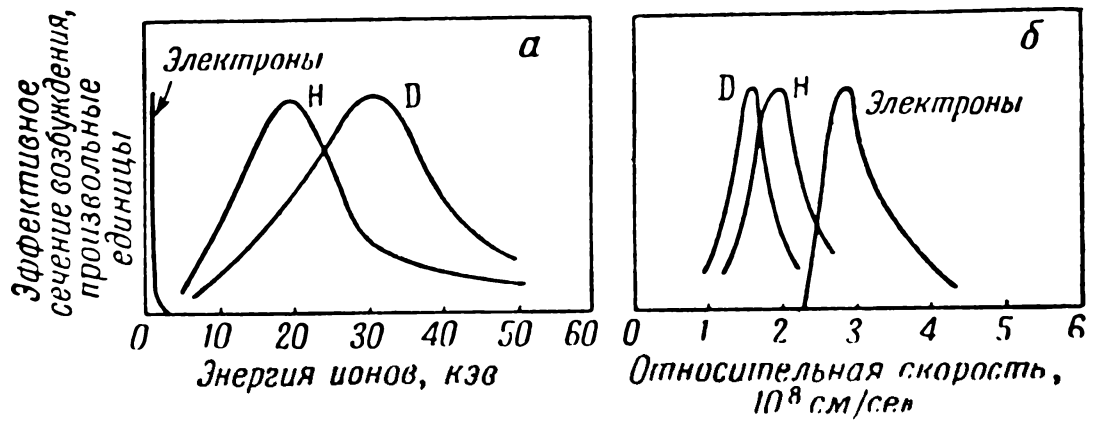
Интеркомбинационные переходы. В п. 2 рассматривались вероятности возбуждения интеркомбинационных переходов, возникающих при столкновениях атомов с атомарными ионами. Там же было показано, что при столкновении двух атомов гелия вероятность возбуждения триплетного состояния одного из атомов имеет заметную величину только в том случае, если также возбуждено триплетное состояние второго атома. Если выполняется правило Вигнера, т. е. если при столкновениях вероятность изменения направления спина электрона пренебрежимо мала, то можно было бы ожидать, что эти результаты будут справедливы и при столкновениях между собой других систем, содержащих по два валентных электрона. Дёпель и Гайлер [110—114] исследовали это явление путем рассмотрения столкновений атомов гелия с другими атомами, содержащими по два валентных электрона (Be, Mg, Ba, Sr и Hg). Однако они нашли, что во всех случаях возбуждение триплетного состояния атомов мишени осуществляется без соответствующего возбуждения триплетного состояния падающих атомов гелия. Этот результат не является неожиданным для таких тяжелых атомов, как Hg, Sr и Ba, у которых спин-орбитальное взаимодействие не так мало (см. гл. 3, § 3, п. 3 и 5), чтобы изменение направления спина стало невозможным. Однако это в высшей степени удивительно для Mg и особенно для Be. Возможное объяснение этого явления заключается в том, что падающий пучок может содержать метастабильные атомы гелия, возникающие при столкновениях ионов гелия с поверхностями металлов (см. гл. 9, § 6, п. 1). Эти атомы, уже находящиеся в триплетном состоянии, могут путем обмена электроном возбуждать триплетные состояния других систем, содержащих два валентных электрона без изменения направления спина.

При этом не было отмечено различий между функциями возбуждения синглетного и триплетного уровней гелия, возникающих при столкновениях с атомами гелия (см. фиг. 235, *а*). Это обстоятельство находится в резком противоречии с тем положением, которое было отмечено при исследовании электронных столкновений (см. фиг. 24, стр. 55).

Эффект Допплера для спектральных линий при столкновениях тяжелых частиц. Еще одной характерной особенностью процесса оптического возбуждения является эффект Допплера. При помощи этого эффекта можно оценить кинетическую энергию частиц, испускаемых источником. Поэтому эффект Допплера используется не только для того, чтобы отличить процесс возбуждения падающей системы от процесса возбуждения системы — мишени, но и для оценки величины импульса, передаваемого системе — мишени при столкновениях с возбуждением. При этом Вину [115] удалось показать, что при подобных столкновениях теряется только очень малая доля кинетической энергии. При исследовании возбуждения падающих частиц линия Допплера

имеет очень острую форму и соответствует полной скорости. Для атомов мишени эффект Допплера почти полностью отсутствует.

Сравнение функций возбуждения для электронов и тяжелых частиц. При рассмотрении фиг. 235 уже указывалось, что быстрый спад интенсивности линии Cs^+ ($\lambda = 4501$) по мере увеличения энергии сверх определенного значения, соответствующего максимуму возбуждения, с трудом поддается объяснению. Это обстоятельство отнюдь не является особенностью, свойственной только оптическому возбуждению. Так, Ганле [78, 77, 79] сравнивал функции оптического возбуждения линии Ar ($\lambda = 4259$), возникающей при электронных столкновениях, с аналогичными функциями для случая столкновений



Фиг. 236. Измеренные Ганле и Юнкельманном функции возбуждения линии гелия $\lambda = 4259$, возбужденной при столкновениях атомов He с электронами и атомами H и D.

а — зависимость эффективного сечения от энергии падающих частиц; *б* — зивисимость эффективного сечения от относительной скорости; амплитуды максимумов этих трех кривых подбирались произвольно.

с атомами водорода и дейтерия. Согласно теоретическим положениям, приведенным в п. 2, эти три функции должны были бы совпадать, когда относительные скорости атома и возбуждающей системы одинаковы и удовлетворяют соотношению $u^2/v^2 \ll 1$, т. е. в области энергий, лежащих за максимумом. Однако из кривых, приведенных на фиг. 236, видно, что это обстоятельство в действительности не имеет места. Аналогичные расхождения были найдены и в случае возбуждения линий гелия атомами водорода и дейтерия. До настоящего времени еще не было предложено удовлетворительного объяснения этому явлению.

Вообще максимальное значение эффективного сечения в случае возбуждения электронами или тяжелыми частицами должно быть, по-видимому, того же порядка величины, что и ожидаемое согласно теории; однако это

Таблица 57

Эффективные сечения возбуждения линий Ne (единицы 10^{-20} $см^2$)

Линия	Переход	Эффективное сечение возбуждения электронами с энергией 125 *эв*	Эффективное сечение возбуждения ионами He^+ с энергией 4000 *эв*	Эффективное сечение возбуждения атомами Ne с энергией 4050 *эв*
5945	$^3P_2 - {}^3D_2$	0,96	3,30	28,7
6074 }	$^1S_1 - {}^3P_1$	2,19	10,8	43,2
6096 }	$^3P_1 - {}^3D_2$	—	—	—
6143	$^3P_2 - {}^3P_2$	2,48	21,1	30,2
6266	$^3P_0 - {}^3D_1$	1,18	10,7	24,2
6334	$^3P_2 - {}^1D_2$	1,61	9,9	18,9
6383 }	$^3P_1 - {}^1P_1$	3,94	48,5	64,8
6402 }	$^3P_2 - {}^3D_2$	—	—	—
6507	$^3P_1 - {}^1D_2$	2,87	21,7	24,0

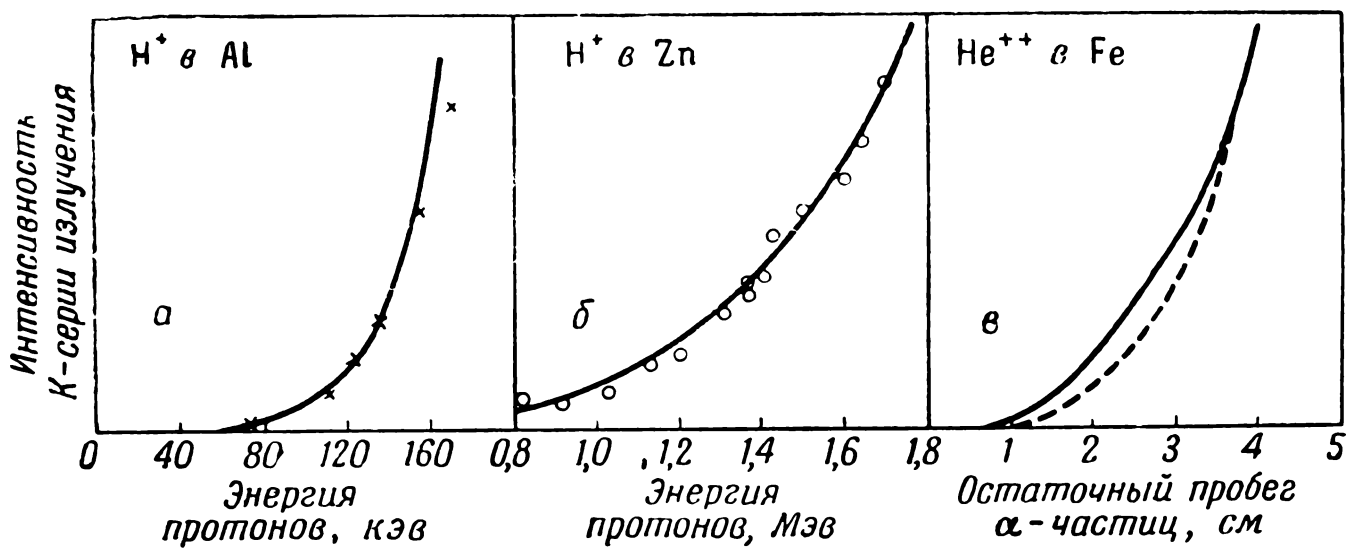
положение допускает ряд исключений. Например, эффективное сечение возбуждения линии Ne должно быть, по-видимому, больше при возбуждении как заряженными, так и незаряженными тяжелыми частицами, чем в случае возбуждения электронами.

В табл. 57 приведены измеренные Германном [116] эффективные сечения возбуждения ряда линий Ne электронами с энергией 125 *эв*, которые сравниваются с измеренными Триттельвитцом [9] сечениями возбуждения этих же линий, возникающих в результате столкновения с ионами He^+ с энергией 4000 *эв* и атомами Ne с энергией 4050 *эв* (данные Нейманна [101]). При электронных столкновениях эффективное сечение возбуждения при энергии 125 *эв* близко к максимальному значению, в то время как для других случаев это сечение все еще возрастает при энергиях порядка 4000 *эв*.

Нейманн [101] нашел, что эффективное сечение возбуждения линий Ar нейтральными атомами Ar с энергией 4000 *эв* составляет от $^1/_2$ до $^1/_3$ максимального значения этого сечения, измеренного для электронных столкновений, а эффективное сечение возбуждения линий He нейтральными атомами He с энергией 4000 *эв* составляет только 1% наблюденного максимального значения этого сечения для электронных столкновений. Этот последний результат является неожиданным, так как из кривых фиг. 235, *а* следует, что при энергии 4000 *эв* значение эффективного сечения возбуждения линий гелия близко к максимальному.

6. ИОНИЗАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК В РЕЗУЛЬТАТЕ СТОЛКНОВЕНИЙ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Возбуждение рентгеновского излучения при столкновениях с протонами представляет особый интерес, так как в этом случае (см. п. 1) для вычисления эффективных сечений ионизации внутренних оболочек может использоваться приближение Борна. Это приближение применимо даже тогда, когда не выполняется условие $u^2/v^2 \ll 1$, так как вследствие того, что заряд протона мал по сравнению с эффективным ядерным зарядом вблизи K-орбиты, возмущение может рассматриваться как малая величина.



Фиг. 237. Сравнение наблюденных и вычисленных зависимостей от энергии эффективных сечений ионизации с внутренних оболочек под действием положительных ионов.

а — излучение K-линии Al под действием протонов; *крестики* — наблюденные относительные эффективные сечения; *сплошная* кривая — вычисленные значения относительных эффективных сечений; точка согласования этих кривых соответствовала энергии 130 *кэв*; *б* — излучение K-линии Zn под действием протонов; *кружки* — наблюденные относительные эффективные сечения; *сплошная* кривая — вычисленные значения; точка согласования кривых соответствовала энергии 1,37 *Мэв*; *в* — излучение K-линии Fe под действием α-частиц; *сплошная* кривая — наблюденные данные; *пунктирная* — вычисленные.

На фиг. 237, *а* приведены для сравнения расчетные данные Хеннеберга [117], относящиеся к ионизации K-оболочки алюминия, и кривая возбуждения K-линии алюминия, полученная Петером [66] при исследовании возбуждения тонкой алюминиевой фольги протонами.

Согласие этих результатов очень хорошее, если учесть, что масштаб выбран в значительной мере произвольно, чтобы при энергии, равной 130 *кэв*, кривые совпадали. Из оценки Петера следует, что при энергии протонов 132 *кэв* каждый протон вызывает появление $1{,}55 \cdot 10^{-4}$ атомов с ионизованной *K*-оболочкой. Та же величина, оцененная по данным Петера с использованием расчетного метода Хеннеберга, составляет $3{,}27 \cdot 10^{-4}$.

На фиг. 237, *б* приведена для сравнения с теорией экспериментальная кривая, полученная Ливингстоном и др. [67], относящаяся к *K*-ионизации цинка протонами с энергиями от 0,7 до 1,8 *Мэв*.

Боте и Франц [64] исследовали ионизацию под действием α-частиц, испускаемых Po (энергия вплоть до 5,25 *Мэв*) *K*-оболочек Mg, Al, S, Ca, Fe, Zn и Se и *L*-оболочек Se, Mo, Pd, Sn, Sb, Ta, Ir, Au и Bi. На фиг. 237, *в* приведены результаты этих исследователей, относящиеся к *K*-ионизации железа, которые сравниваются с расчетными данными Хеннеберга.

Во всех этих случаях согласие результатов очень хорошее. Измерение зависимости эффективного сечения ионизации внутренних оболочек от атомного номера также дало хорошее согласие наблюденных результатов с выводами теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsauer, Kollath, Lilienthal, Ann. d. Phys., **8,** 709 (1930).
2. Wolf, Ann. d. Phys., **25,** 737 (1936)
3. Nier, Phys. Rev., **50,** 1041 (1936).
4. Finkelstein, Rev. Sci. Instr., **11,** 94 (1940).
5. Berry, Phys. Rev., **75,** 913 (1949).
6. Ardenne, Phys. Zs., **43,** 91 (1942).
7. Heil, Zs. f. Phys., **120,** 212 (1944).
8. Tuve, Dahl, Hafstad, Phys. Rev., **48,** 241 (1935).
9. Trittelvitz, Ann. d. Phys., **40,** 131 (1941).
10. Lamar, Luhr, Phys. Rev., **46,** 87 (1934).
11. Thonemann, Nature, **158,** 61 (1946).
12. Rutherglen, Cole, Nature, **160,** 545 (1947).
13. Kunsman, Science, **62,** 269 (1925).
14. Powell, Brata, Proc. Roy. Soc., **141A,** 463 (1933).
15. Jones, Phys. Rev., **44,** 707 (1933).
16. Blewett, Jones, Phys. Rev., **50,** 404 (1936).
17. Poeverlein, Ann. d. Phys., **42,** 1 (1942).
18. Brata, Proc. Roy. Soc., **141A,** 463 (1933).
19. Powell, Mercer, Phil. Trans. Roy. Soc., **235A,** 101 (1935).
20. Amdur, Pearlman, Journ. Chem. Phys., **8,** 7 (1940).
21. Amdur, Pearlman, Journ. Chem. Phys., **9,** 503 (1941).
22. Amdur, Pearlman, Journ. Chem. Phys., **11,** 157 (1943).
23. Keene, Phil. Mag., **40,** 369 (1949).
24. Rostagni, Nuovo Cimento, **11,** 99 (1934).
25. Massey, Smith, Proc. Roy. Soc., **142A,** 142 (1933).
26. Simons, Francis, Fontana, Jackson, Rev. Sci. Instr., **13,** 419 (1942).
27. Simons, Fontana, Muschlitz, Jackson, Journ. Chem. Phys., **11,** 307 (1943).
28. Simons, Fontana, Francis, Unger, Journ. Chem. Phys., **11,** 312 (1943).
29. Simons, Francis, Muschlitz, Fryburg, Journ. Chem. Phys., **11,** 316 (1943).
30. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **16,** 570 (1933).
31. Rouse, Phys. Rev., **52,** 1238 (1937).
32. Yearian, Journ. Chem. Phys., **8,** 24 (1940).
33. Goldmann, Ann. d. Phys., **10,** 460 (1931).
34. Rostagni, Zs. f. Phys., **88,** 55 (1934).

35. Rostagni, Nuovo Cimento, **12,** 134 (1935).
36. Rostagni, Nuovo Cimento, **13,** 389 (1936).
37. Hanle, Larche, Ann. d. Phys., **16,** 1 (1933).
38. Sherwin, Phys. Rev., **57,** 814 (1940).
39. Wolf, Ann. d. Phys., **23,** 285, 627 (1935).
40. Wolf, Ann. d. Phys., **25,** 527, 737 (1936).
41. Wolf, Ann. d. Phys., **27,** 543 (1936).
42. Wolf, Ann. d. Phys., **29,** 33 (1937).
43. Wolf, Ann. d. Phys., **30,** 313 (1937).
44. Hasted, Proc. Roy. Soc., **205A,** 421 (1951).
45. Kallman, Rosen, Zs. f. Phys., **64,** 806 (1930).
46. Arnot, McEwen, Proc. Roy. Soc., **169A,** 437 (1939).
47. Arnot, Hart, Proc. Roy. Soc., **171,** 383 (1939).
48. Henderson, Proc. Roy. Soc., **102A,** 496 (1922).
49. Henderson, Proc. Roy. Soc., **109A,** 157 (1925).
50. Briggs, Proc. Roy. Soc., **114A,** 341 (1927).
51. Jacobsen, Nature, **117, 858** (1927).
52. Rutherword, Chadwick, Ellis, Radiation from Radioactive Substances, Cambridge, 1930.
53. Rudnick, Phys. Rev., **38,** 1342 (1931).
54. Batho, Phys. Rev., **42,** 753 (1932).
55. Meyer, Ann. d. Phys., **30,** 635 (1937).
56. Meyer, Ann. d. Phys., **37,** 69 (1940).
57. Batho, Dempster, Appl. Journ., **75,** 34 (1932).
58. Varney, Phys. Rev., **47,** 483 (1935).
59. Varney, Phys. Rev., **53,** 732 (1938).
60. Hertz, Zs. f. Phys., **18,** 307 (1923).
61. Kingdon, Phys. Rev., **21,** 408 (1923).
62. Varney, Phys. Rev., **50,** 159 (1936).
63. Berry, Varney, Newberg, Phys. Rev., **61,** 63 (1942).
64. Bothe, Franz, Zs. f. Phys., **52,** 466 (1928).
65. Gerthsen, Reusse, Phys. Zs., **34,** 478 (1933).
66. Peter, Ann. d. Phys., **27,** 299 (1936).
67. Livingston, Genevese, Konopinski, Phys. Rev., **51,** 835 (1937).
68. Hoffmann, Phys. Zs., **37,** 694 (1936).
69. Bethe, Livingston, Rev. Mod. Phys., **9,** 245 (1937).
70. Bätzner, Ann. d. Phys., **25,** 233 (1936).
71. Tanaka, Nonaka, Proc. Phys. Mod. Soc. Japan, **20,** 33 (1938).
72. Coates, Phys. Rev., **46,** 542 (1934).
73. Mott, Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, 1944 (см. перевод: Мотт и Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951).
74. Frame, Proc. Cambr. Phil. Soc., **33,** 115 (1937).
75. Smith, Proc. Cambr. Phil. Soc., **30,** 514 (1934).
76. Döpel, Ann. d. Phys., **16,** 1 (1933).
77. Hanle, Junkelmann, Phys. Zs., **37,** 593 (1936).
78. Hanle, Junkelmann, Phys. Zs., **38,** 995 (1937).
79. Hanle, Junkelmann, Zs. f. Phys., **107,** 561 (1937).
80. Maurer, Zs. f. Phys., **96,** 489 (1935).
81. Brasefield, Phys. Rev., **42,** 11 (1932).
82. Berry, Phys. Rev., **62,** 378 (1942).
83. Dallaporta, Bonfiglioli, Comm. Pontif. Acad. Sci., **7,** 141 (1943).
84. Wolf, Ann. d. Phys., **28,** 361 (1937).
85. Wolf, Ann. d. Phys., **34,** 341 (1939).
86. Bartels, Ann. d. Phys., **6,** 957 (1930).
87. Bartels, Ann. d. Phys., **13,** 373 (1932).

88. Maurer, Mehnert, Zs. f. Phys., **106**, 453 (1937).
89. Rostagni, Nuovo Cimento, **11**, 621 (1934).
90. Beeck, Mouzon, Ann. d. Phys., **11**, 737, 858 (1931).
91. Mouzon, Phys. Rev., **41**, 605 (1932).
92. Wayland, Phys. Rev., **52**, 31 (1937).
93. Mouzon, Smith, Phys. Rev., **48**, 420 (1935).
94. Sutton, Mouzon, Phys. Rev., **35**, 694 (1930).
95. Sutton, Mouzon, Phys. Rev., **37**, 379 (1931).
96. Frische, Phys. Rev., **43**, 160 (1933).
97. Sutton, Phys. Rev., **33**, 364 (1929).
98. Beeck, Ann. d. Phys., **6**, 1001 (1930).
99. Nordmeyer, Ann. d. Phys., **16**, 697 (1933).
100. Maurer, Phys. Zs., **40**, 161 (1939).
101. Neumann, Ann. d. Phys., **34**, 603 (1939).
102. Beeck, Wayland, Ann. d. Phys., **19**, 129 (1934).
103. Hanle, Larche, Phys. Zs., **33**, 884 (1932).
104. Gailer, Ann. d. Phys., **24**, 421 (1935).
105. Moser, Ann. d. Phys., **28**, 97 (1937).
106. Lutze, Zs. f. Phys., **105**, 445 (1937).
107. Bumann, Zs. f. Phys., **101**, 1 (1936).
108. Maurer, Zs. f. Phys., **101**, 323 (1936).
109. Laporte, Miller, Sawyer, Phys. Rev., **39**, 458 (1932).
110. Döpel, Gailer, Phys. Zs., **34**, 827 (1933).
111. Gailer, Wigner, Phys. Zs., **35**, 336 (1934).
112. Gailer, Zs. f. Phys., **103**, 303 (1936).
113. Gailer, Zs. f. Phys., **108**, 580 (1938).
114. Gailer, Phys. Zs., **39**, 407 (1938).
115. Wien, Ann. d. Phys., **43**, 955 (1914).
116. Herrmann, Ann. d. Phys., **25**, 143 (1936).
117. Henneberg, Zs. f. Phys., **86**, 592 (1933).
118*. Amdur, Mason, Journ. Chem. Phys. **22**, № 4 (1954); **23**, № 3 (1955).
119*. Berry, Phys. Rev., **99**, 553 (1955).
120*. Jawtusch, Schuster, Jaeckel, Zs. f. Phys., **141**, 146 (1955).
121*. Reynolds, Zucker, Phys. Rev., **102**, 1378 (1956).
122*. Porter, Phys. Rev., **103**, 674 (1956).
123*. Bertolini, Bettoni, Bisi, Nuovo Cimento, **10**, 299 (1953).
124*. Moe, Phys. Rev., **104**, 694 (1956).
125*. Dieterich, Phys. Rev., **103**, 632 (1956).
126*. Philips, Phys. Rev., **90**, 532 (1954).
127*. Allison, Cuevas, Murphy, Phys. Rev., **102**, 1041 (1956).
128*. Stedeford, Proc. Roy. Soc. **A227**, 466 (1955).

Глава 9

СТОЛКНОВЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЯМИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

При падении пучка положительных ионов на поверхность твердого тела возникает множество самых разнообразных явлений.

В первую очередь может иметь место вторичная электронная эмиссия. При этом вторичные электроны так же, как и в случае падения пучков электронов на поверхности, испускаются преимущественно в направлении, обратном направлению первоначального пучка. Поэтому вторичная электронная эмиссия не может обусловливаться только прямым взаимодействием между падающими ионами и электронами металла; необходимо также ввести в рассмотрение и взаимодействие с кристаллической решеткой.

В случае падения очень медленных ионов процесс испускания электронов может быть расчленен на две стадии. В первой стадии этого процесса электрон металла захватывается на возбужденный уровень иона. Вторая стадия соответствует переходу образовавшегося атома из возбужденного состояния в основное. Этот переход не сопровождается излучением, и высвободившаяся энергия возбуждения затрачивается на испускание из металла другого электрона.

При бомбардировке ионами тонкой металлической фольги вторичные электроны появляются также и со стороны, противоположной той, на которую падает первоначальный пучок. Эти вторичные электроны могут, конечно, возникать и в результате прямого испускания электронов из металла, однако кажется более вероятным, что появление большинства подобных электронов обусловлено процессом, включающим взаимодействие с кристаллической решеткой.

Столкновения положительных ионов с поверхностью твердого тела приводят также к процессу распыления. В результате таких столкновений поверхностью испускаются отдельные атомы или целые группы атомов. По-видимому, эти распыленные частицы являются медленными и иногда, но далеко не всегда, заряженными.

Многие положительные ионы при столкновении с поверхностью твердого тела рассеиваются назад, теряя часть своей энергии. Эти „отраженные“ положительные ионы наблюдаются при всех углах отражения, несмотря на то, что имеются некоторые доказательства, указывающие, что наиболее вероятным является отражение под зеркальным углом. Энергия отраженных ионов зависит от угла отражения.

Дополнительным процессом, который может происходить при падении положительного иона на поверхность, является захват электрона с этой поверхности. Создавшийся таким образом нейтральный атом может быть либо адсорбирован поверхностью, либо отражен ею. В этом случае появляется быстрый нейтральный атом.

Механизм этого процесса тесно связан с механизмом возникновения отрицательных ионов при столкновении положительных ионов с поверхностью, состоящей из атомов того же вещества. В этом процессе, который был

особенно тщательно исследован для ртути, было обнаружено, что положительный ион захватывает два электрона с поверхности и покидает ее в виде отрицательного иона.

Практическим важным следствием бомбардировки поверхности положительными ионами является выделение газов, адсорбированных тонким слоем этой поверхности. При проведении любых экспериментальных исследований, касающихся взаимодействия положительных ионов с поверхностями, необходимо принимать во внимание это явление. Адсорбированный газ может выделяться с поверхности в виде отрицательных ионов. Подобный процесс образования отрицательных ионов при столкновениях положительных ионов с поверхностью отличается от процесса, отмеченного выше, тем, что данный положительный ион не обязательно образует отрицательный ион того же вещества.

Столкновения нейтральных атомов с поверхностями также приводят ко многим интересным явлениям.

Как уже отмечалось, возбужденные атомы, возникшие при нейтрализации положительных ионов на поверхности твердого тела, при переходе на более низкий уровень могут вызывать испускание с поверхности электронов. Подобное явление может, в частности, иметь место также при наличии метастабильных атомов. Этот эффект иногда может иметь важное значение, так как метастабильные атомы обычно содержатся в заметном количестве среди ионов инертных газов.

Атомы, падающие на поверхность с газокинетическими скоростями, могут поглощаться, образуя адсорбированный слой, или испытывать диффракцию, если поверхность обладает достаточно правильной структурой. Обмен энергиями между твердым телом и окружающими атомами газа зависит от вероятности перехода энергии колебательных уровней атомов решетки в энергию поступательного движения атомов газа или наоборот. Вероятность такого процесса определяется для атомов данного газа так называемыми коэффициентами аккомодации поверхности.

Эти разнообразные явления мы рассмотрим несколько подробнее в последующих параграфах.

§ 2. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БОМБАРДИРОВКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Большое количество ранних работ, посвященных изучению вторичной электронной эмиссии твердого тела, было выполнено с использованием α-частиц, которые играли роль падающих положительных ионов [1]).

Коэффициент вторичной эмиссии γ определяется числом испускаемых электронов под действием одного падающего иона. Найдено, что для частиц различных энергий значения γ изменяются от 3 до 30, увеличиваясь по мере уменьшения энергии α-частиц. Эта зависимость до некоторой степени напоминает кривую ионизации Брэгга.

Хотя Мак-Леннан и Паунд [2] обнаружили, что наличие адсорбированного слоя газа заметно влияет на величину γ, тем не менее эта величина, по-видимому, не сильно зависит от природы поверхности твердого тела. В более поздних работах было показано, что в случае обезгаженной поверхности коэффициент γ все же зависит от материала поверхности.

Количественные результаты более ранних работ, при проведении которых для получения медленных положительных ионов использовались искусствен-

[1]) В статье Гейгера [1] приведен обзор более ранних работ, посвященных вторичной эмиссии твердого тела под действием α-частиц.

ные методы[1]), не представляли большой ценности, так как при этом не применялся магнитный анализ и обычно имела место неопределенность, относящаяся к природе ионов падающего пучка. Например, при проведении многих экспериментов в качестве ионного источника использовалась платиновая проволока, покрытая фосфатом алюминия; при этом предполагалось, что полученные таким образом ионы являются ионами водорода. Позднее было показано, что многие положительные ионы, испускаемые источниками подобного типа, в действительности были ионами натрия и калия [4] (см. гл. 8, § 2, п. 4).

Для исследования этих явлений Пеннинг [5, 6] и Олифант [7] применили поистине совершенную вакуумную технику.

Величина γ представляет интерес также и с другой точки зрения. В своей оригинальной теории, посвященной пробою в газах, Таунсенд приписывал определенную вероятность ионизации молекул газа в результате столкновений с положительными ионами. В качестве меры эффективности положительных ионов в таких процессах был введен так называемый „второй коэффициент Таунсенда“. Однако Холст и Остерхьюз [8] предположили, что появление электронов под действием положительных ионов более вероятно как следствие бомбардировки катода этими ионами. Если этот процесс является преобладающим, то второй коэффициент Таунсенда практически совпадает с коэффициентом вторичной эмиссии.

В настоящее время известно, что очень слабая ионизация, имеющая место в пределах темного пятна обычного тлеющего разряда, действительно может быть обусловлена столкновениями с положительными ионами, так как энергия падающих ионов очень мала (см. гл. 8, § 6). Поэтому механизм, постулированный Холстом и Остерхьюзом, можно считать почти доказанным. Это явление позволяет проводить исследование вторичной электронной эмиссии самыми различными методами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ

Прямые измерения коэффициента вторичной эмиссии γ. Основной принцип этого метода исследования аналогичен тому, который был уже описан при изучении вторичной эмиссии под действием электронной бомбардировки (см. гл. 5, § 2, п. 1). Пучок положительных ионов вытягивается из разрядной трубки или из термоионного источника и падает на мишень, материал которой подвергается исследованию. Для собирания испускаемых мишенью вторичных электронов служит другой электрод. Ток этого электрода измеряется в зависимости от потенциалов, значение которых может быть как выше, так и ниже потенциала мишени. На фиг. 238 схематически изображено типичное устройство такого рода, использованное Олифантом [7].

В качестве источника ионов используется низковольтный дуговой разряд (см. гл. 8, § 2, п. 1). Положительные ионы под действием отрицательного потенциала порядка 1500 *в* вытягиваются через отверстие C из области разряда. В зазоре между электродами D и E они замедляются до нужного значения. Таким образом, может быть получен пучок ионов с энергией, не зависящей от величины вытягивающего потенциала, приложенного к электроду C.

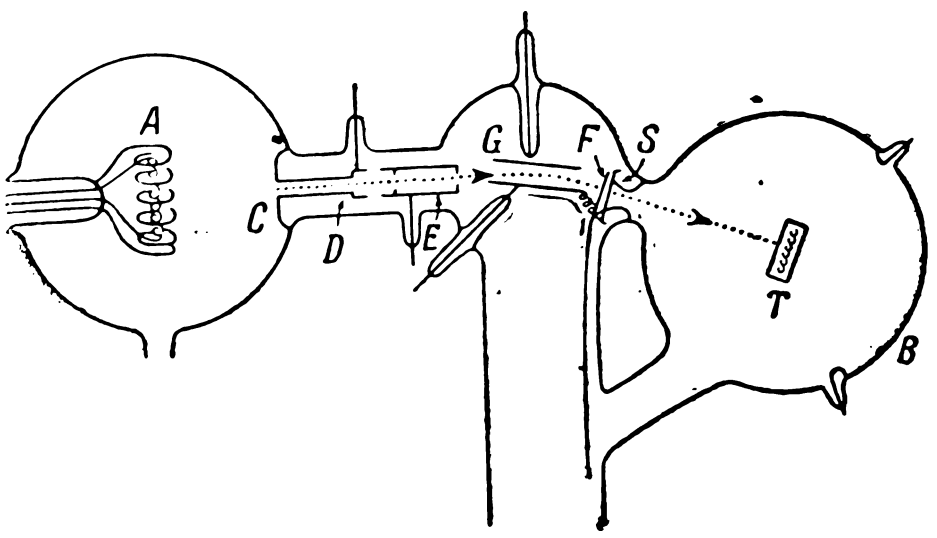
Поскольку из результатов более ранних экспериментов с положительными ионами было установлено, что пучок, выходящий из цилиндра E, содержит быстрые нейтральные атомы, то необходимо отделить заряженные атомы от нейтральных,— это осуществлялось электростатическим отклонением при помощи электрода G.

---

[1]) Сводка этих работ приведена в статье Рюхарда [3].

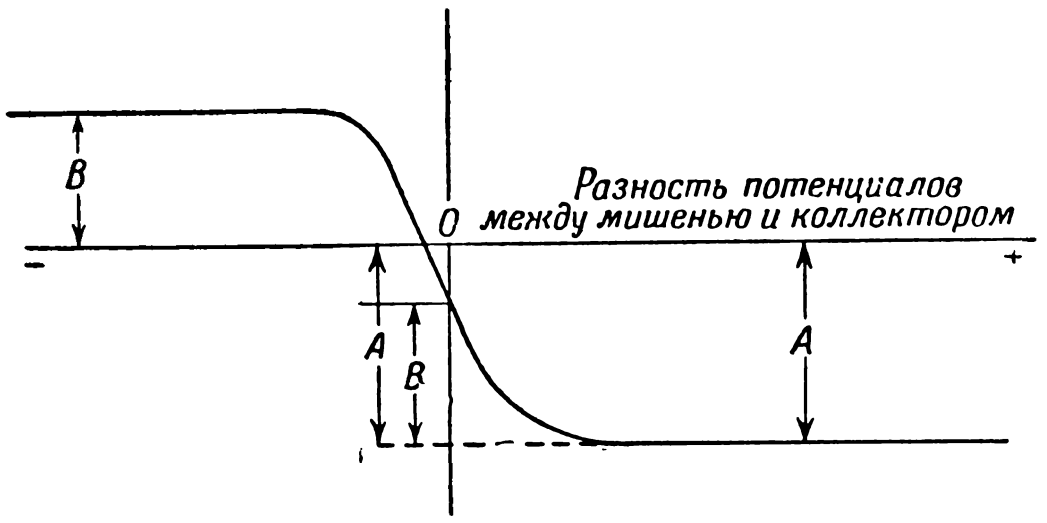
После отклонения электродом G положительные ионы проходили через щель S и поступали на мишень T. Щель S можно было перекрывать затвором F, приводимым в действие магнитом, находящимся вне сосуда.

Мишень T, изготовленная в виде пустотелой призмы, обезгаживалась при нагревании вольфрамовой нитью накала до температуры примерно 1200°С. Мишень располагалась в центре стеклянной колбы B, покрытой проводящим платиновым слоем, который осаждался при испарении в вакууме. Контакт с этим слоем осуществлялся с помощью нескольких проволочек, пропущенных через стенку вакуумной колбы. Между мишенью и платиновым слоем колбы могли быть приложены различные потенциалы, и в зависимости от этой разности потенциалов измерялись токи мишени и колбы.



Фиг. 238. Схема прибора Олифанта для исследования вторичной электронной эмиссии с поверхности при бомбардировке ее положительными ионами.

Если при проведении таких экспериментов определялась зависимость тока колбы от этой разности потенциалов, то получалась кривая, аналогичная приведенной на фиг. 239. При этом наблюдались токи насыщения как при достаточно больших положительных, так и отрицательных потенциалах, приложенных к коллектору (относительно мишени). Это обстоятельство позволяло собирать соответственно вторичные электроны и отраженные ионы.



Фиг. 239. Типичная кривая зависимости отражения электронов и вторичной электронной эмиссии от задерживающей разности потенциалов, полученная при бомбардировке поверхности положительными ионами.

Таким образом, эти измерения позволяли определить общий коэффициент отражения положительных ионов в той же мере, что и коэффициент вторичной электронной эмиссии.

Анализ этой кривой, полученной при небольших отрицательных разностях потенциалов между коллектором и мишенью, позволил установить распределение испускаемых электронов по энергиям. Единственная трудность в определении этого распределения заключалась в том, что наличие контактной разности потенциалов между мишенью и коллектором приводило к некоторой неопределенности при измерении истинной разности потенциалов.

Пятов и Вальхер [9] установили истинное положение нуля на этой кривой, исходя из следующих соображений: в нулевом положении ток коллектора должен быть в точности равен разности токов насыщения вторичных электронов и отраженных ионов. Это соответствует точке O на фиг. 239.

Некоторые исследователи [7, 10] определяли распределение испускаемых электронов по энергиям путем отклонения их в магнитном поле. Олифант получил хорошее качественное согласие результатов таких измерений с результатами, полученными по методу задерживающего потенциала.

За некоторыми исключениями, при проведении подобных экспериментов мало внимания обращали на то, чтобы состав пучка падающих ионов был вполне определенным. Для определения состава падающего пучка Хилл, Бюхнер, Кларк и Фиск [11] в своих экспериментах с быстрыми ионами использовали магнитное разрешение, а Кох [12] и Пятов и Вальхер [9] для получения пучка частиц, однородных по энергии, применяли электростатическую фокусировку.

Калориметрический метод. При экспериментальном определении коэффициента γ особенно трудно измерять истинное значение тока падающих положительных ионов из-за примеси вторичных электронов. При проведении этих измерений в некоторых экспериментах использовался калориметрический метод. Так, Гюнтершульце и др. [13—15] при проведении серии исследований использовали в качестве катода тлеющего разряда основание полого цилиндрического сосуда, который мог заполняться водой. Измеряя скорость возрастания температуры воды в сосуде при протекании разряда, авторы определили скорость H поглощения тепла катодом. Если i — измеренное значение тока катода, а V — катодное падение, то коэффициент γ определяется как

$$\gamma = \frac{iV - H}{H}. \tag{9.1}$$

При установлении этого соотношения предполагается, что все ионы, достигающие катода, обладают полной энергией, соответствующей потенциалу катодного падения, что возможно только в том случае, когда эти ионы не испытывают столкновений в пределах темного катодного пятна. Тем не менее Гюнтершульце показал, что в темном пятне в результате процесса перезарядки будут возникать быстрые нейтральные атомы, попадающие на катод. Поэтому поглощенная катодом энергия будет равна энергии, которую перенесли бы ионы, достигшие катода с полной энергией, соответствующей катодному падению, и не испытавшие каких-либо столкновений. При наличии столкновений ионы, достигающие катода, уже не будут моноэнергетическими, и измеренное значение γ будет соответствовать пучку ионов со средней энергией меньшей полного катодного падения.

Измерения, проведенные Олифантом [16], основывались до некоторой степени на аналогичном принципе. Автор измерял энергию, поглощаемую зондом Ленгмюра, поддерживаемым под отрицательным потенциалом по отношению к плазме. В одном случае этот зонд представлял собой кусок тонкой проволоки, в другом — небольшой медный цилиндр. В каждом из этих случаев зонды поддерживались при постоянной температуре путем нагрева электрическим током. Разность энергий, затрачиваемых на нагрев для поддержания зондов при постоянной температуре при наличии и в отсутствие разряда равна энергии бомбардирующих зонд положительных ионов. Таким образом определяется истинное значение тока положительных ионов. Проведение этих измерений сопровождалось определенными трудностями, обусловленными изменением поверхностных условий проволочного зонда под действием бомбардировки его положительными ионами. Эти изменения оказывали определенное влияние на значение коэффициента тепловой аккомодации (см. § 10, п. 3) между газом и проволочным зондом, а следовательно, и на потерю энергии этим зондом.

В общем можно сказать, что результаты измерений величины γ, проделанные по калориметрическому методу, значительно уступают в точности тем разультатам, которые были получены с помощью прямого метода.

Метод усиления тока. Кингдон и Томсон [17] нашли, что фотоэлектронные токи сложного кислородно-цезиевого катода на серебряной подложке резко увеличиваются при заполнении фотоэлемента аргоном до давления, равного нескольким долям *мм рт. ст.*, и при приложении электрического поля в нескольких сот *в/см*. Это усиление обусловливается двумя факторами: 1) ионизацией газа под действием испускаемых фотоэлектронов; 2) вторичной электронной эмиссией катода, возникающей в результате его бомбардировки положительными ионами, которые движутся к катоду под действием электрического поля.

Теория Таунсенда ионизации при столкновениях дает для тока i, текущего между двумя электродами, расположенными на расстоянии x, выражение

$$i = \frac{i_0 e^{\alpha(x-\delta)}}{1-\gamma\,[e^{\alpha(x-\delta)}-1[}, \tag{9.2}$$

где i_0 — фотоэлектронный ток при отсутствии газа; δ — то расстояние, которое должны пройти электроны, прежде чем они начнут ионизовать газ; α и γ — соответственно первый (см. гл. 2, § 4, п. 5) и второй коэффициенты Таунсенда. Для положительных ионов, падающих на катод, коэффициент γ почти полностью идентичен коэффициенту вторичной электронной эмиссии.

Значения α и γ можно вычислить по результатам измерений усиления тока при данном поле между электродами для различных межэлектродных расстояний x. Измерения подобного рода проводились многими исследователями [21 — 23]. Однако этот метод страдает тем недостатком, что коэффициент γ определяется в функции напряженности поля между электродами, а не в функции энергии, с которой ионы падают на поверхность. В действительности результат каждого измерения коэффициента γ по сути представляет некоторое среднее значение, соответствующее довольно широкой области значений энергий положительных ионов.

Определение величины γ путем измерения в газе пробивного напряжения между двумя электродами. Хаксфорд также определял коэффициент γ для катода, измеряя минимальное напряжение пробоя между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии x (прибор был защищен от падающего света). Согласно теории Таунсенда, пробой наступает тогда, когда знаменатель выражения (9.2) становится равным нулю, так что отношение i/i_0 неограниченно возрастает. Таким образом, условие пробоя имеет вид

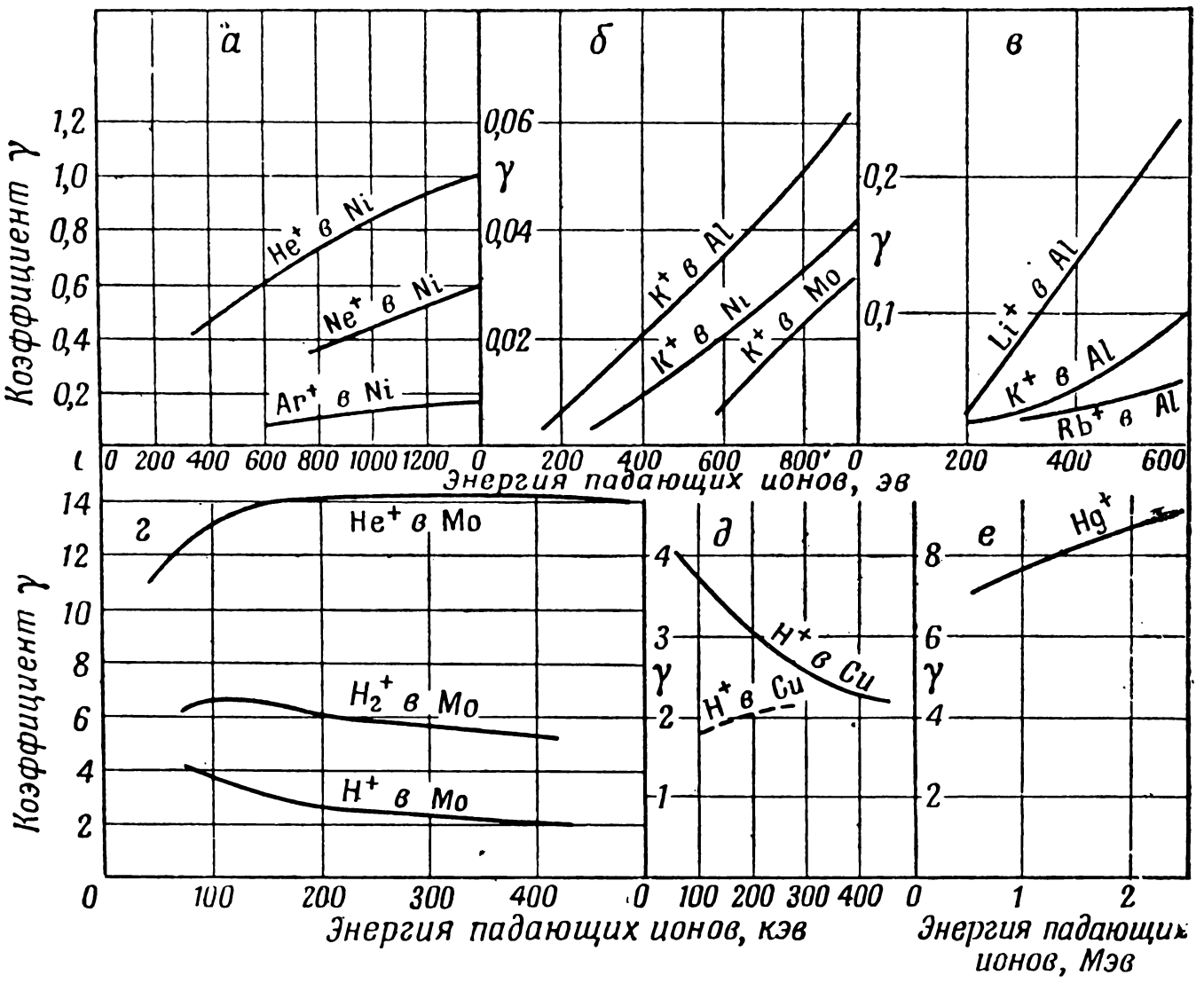
$$1 + \gamma - \gamma e^{\alpha(x-\delta)} = 0.$$

Если известны напряжение пробоя и значение α для соответствующей величины F/p, то может быть определен и коэффициент γ [18—20]. Этот метод характеризуется тем же недостатком, что и метод усиления тока, так как при любом данном измерении на катод поступают ионы с энергиями, распределенными в широком диапазоне значений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА γ

В Приложении III указаны материалы мишеней и ионы, для которых были проведены измерения коэффициента γ. Значения γ, полученные различными исследователями при проведении экспериментов с одинаковыми ионами и оди-

наковыми материалами мишени, значительно расходятся между собой. Эти расхождения, несомненно, обусловливаются главным образом наличием адсорбированных слоев на поверхности. Существует общее мнение, что величина γ крайне чувствительна к условиям на поверхности. Так как при проведении различных экспериментов применялись многочисленные и самые разнообразные методы обезгаживания поверхности, то при оценке результатов отдельных исследователей трудно определить, насколько эффективны были эти методы.



Фиг. 240. Зависимости коэффициента γ от энергии падающих ионов.
а — He^+, Ne^+ и Ar^+ на Ni (Хили и Гутерманс); *б* — K^+ на Al, Ni, Mo (Джексон); *в* — Li^+, K^+ и Rb^+ на Al (Ченей); *г* — H^+, H_2^+, He^+ на Mo (Хилл, Бюхнер, Кларк и Фиск); *д* — H^+ на Cu (Хилл, Бюхнер, Кларк и Фиск, Аллен); *е* — Hg^+ на Ni, Cu, Sn, Na, Mo, Al, W, Ag, Mg и Cd (Линфорд).

В Приложении III приводятся результаты измерений величины γ по методу, при использовании которого определяется и второй коэффициент Таунсенда. Как было уже указано в п. 2, при использовании этого метода коэффициент γ определяется величиной F/p, а не энергией иона и соответствует значению энергии падающих ионов, усредненному по широкому диапазону значений.

Эти методы особенно важны для изучения явлений тлеющего разряда. Однако вследствие трудности сопоставления результатов таких методов с данными прямых измерений при обсуждении зависимости величины γ от различных факторов мы будем основываться исключительно на результатах измерений прямым методом.

Наблюденные значения γ лежат в пределах от очень малых значений для медленных ионов вплоть до значений, соответствующих столкновениям очень быстрых ионов Hg^+ с поверхностями натрия и калия, при которых γ становится больше 20.

Зависимость величины γ от энергии падающих ионов. На фиг. 240 приведены зависимости величины γ от энергии, полученные при проведении различных экспериментов и перекрывающие широкий диапазон энергий падающих ионов. Эти кривые были построены для падающих ионов различных атомов и разных материалов мишеней. Можно заметить, что во всех случаях при

увеличении энергии ионов вплоть до нескольких тысяч *эв* величина γ возрастает. Это увеличение является обычно линейным. В некоторых случаях при экстраполяции линейной зависимости в область малых энергий кривая пересекает ординату с положительной стороны относительно начала координат (см. фиг. 240, *а* для падения ионов He^+ на поверхность никеля). Однако значение γ для медленных ионов обычно очень мало[1]). При высоких энергиях возрастание величины γ в зависимости от энергии ионов становится менее быстрым и в широком диапазоне значений энергии остается практически неизменным (см. фиг. 240, *г*). При еще более высоких энергиях коэффициент γ с возрастанием энергии ионов медленно уменьшается (см. фиг. 240, *д*).

Обращаясь к фиг. 233 и 234, можно заметить, что зависимость коэффициента вторичной эмиссии γ от энергии бомбардирующих ионов похожа на кривую эффективного сечения ионизации атома при столкновении с положительным ионом, т. е. при высоких энергиях ионов наблюдается довольно пологий максимум с последующим постепенным снижением при дальнейшем росте энергии и значительно более быстрым спадом в область низких энергий, так что ионы с энергией, скажем, 100 *эв* почти не дают эффекта[2]).

В значениях γ, найденных различными исследователями для одних и тех же ионов и материалов мишени, наблюдаются значительные расхождения. Это обстоятельство становится ясным, например, из рассмотрения фиг. 240, *д*, которая показывает, что значение γ, найденное Алленом для протонов с энергией 100 *кэв*, бомбардирующих медную поверхность, составляет примерно половину значения, найденного при таких же условиях Хиллом, Бюхнером, Кларком и Фиском. Обычно серия результатов, полученная каждым из исследователей, внутренне согласуется, но эти результаты могут отличаться по абсолютной величине от данных других исследователей. Эти различия зависят от того, насколько успешно удается удалить слой адсорбированного газа с поверхности мишени.

Зависимость величины γ от природы поверхности. Чрезвычайно трудно извлечь из экспериментов сколько-нибудь определенные выводы относительно влияния материала мишени на измеренные значения коэффициента γ. Некоторые исследователи нашли, что при бомбардировке поверхностей разных металлов ионами тех же металлов значения γ для различных поверхностей меняются сравнительно мало. Значения же γ, измеренные отдельными исследователями, при экспериментах с разными ионами, действующими на различные поверхности, часто значительно отличаются друг от друга. При этом не исключена возможность, что эти значения обусловливаются слоями, адсорбированными поверхностью, а не истинными свойствами данных металлов. Для легко окисляющихся веществ некоторые исследователи получили более высокие значения γ, что дает основание предположить, что эти высокие значения обусловливаются наличием слоя окисла. Например, Линфорд [24] нашел, что при падении ионов Hg^+ очень высокой энергии на мишени из Na, Cu, Mo, Ar, W, Ag, Sn, Mg, Ca (см. фиг. 240, *е*) значения γ совпадают, однако при использовании мишеней из K и Na эти значения оказываются значительно больше. Точно так же Аллен [25] нашел, что мишени из C, Cu, Ni и Pt дают сравнимые значения γ в широком диапазоне энергий падающих ионов, в то время как для мишени из Be значение γ было много выше.

---

[1]) Кажущаяся вторичная эмиссия под действием медленных ионов обусловлена, по-видимому, метастабильными атомами, присутствующими в пучке (см. § 6, п. 1).

[2]) Исключением является случай инертных газов, когда может возникнуть вторичная эмиссия при низких энергиях, обусловленная наличием метастабильных атомов, связанных с пучком (см. § 6, п. 1). [Результаты исследований выхода электронов из металла под действием медленных ионов приводятся в работе [128].— *Прим. ред.*]

В некоторых случаях, касающихся в основном столкновений с ионами щелочных металлов, можно, по-видимому, найти некоторые доказательства того, что величина γ уменьшается с увеличением атомного номера материала мишени. На фиг. 240, *б* приведены зависимости коэффициента γ от энергии ионов для бомбардировки ионами K^+ мишеней из Al, Ni и Mo [26].

Зависимость величины γ от природы ионов. Для бомбардирующих ионов, структура которых подобна, а следовательно, подобны и их внешние поля, существует, по-видимому, тенденция к уменьшению величины γ по мере возрастания массы иона. Так, на фиг. 240, *а* приведены кривые, полученные Хили и Гутермансом [27] при столкновениях ионов инертных газов с мишенью из Ni. Результаты, которые получил Ченей [28] для столкновений ионов щелочных металлов с мишенью из Al, имеют аналогичный характер, как это можно видеть из кривых фиг. 240, *в*. Однако подобных простых зависимостей для несходных ионов не было найдено.

Для ионов очень высоких энергий масса иона оказывает, по-видимому, заметное влияние, противоположное, однако, тому, которое имело место в области малых энергий. Так, Хилл, Бюхнер, Кларк и Фиск [11] бомбардировали мишень из Mo ионами H^+, H_2^+ и He^+ высоких энергий. Результаты этих исследований приведены на фиг. 240, *г*. Можно заметить, что при этих энергиях значение γ почти точно пропорционально массе иона. Также кажется, что кривая зависимости γ от энергии падающих ионов при высоких энергиях ионов проходит через очень пологий максимум и затем падает. Однако при увеличении массы иона положение этого максимума сдвигается в область более высоких энергий.

На фиг. 240, *е* приведены результаты, полученные Линфордом [24] при бомбардировке ионами Hg^+ очень больших энергий поверхности молибдена. Видно, что при энергии ионов до 3 *Мэв* величина γ все еще возрастает [1].

Влияние адсорбированного слоя на коэффициент γ. Из изложенного ясно, что все исследователи обнаружили, что адсорбированный слой оказывает заметное влияние на процесс вторичной эмиссии с поверхности при бомбардировке ее положительными ионами. Это влияние здесь более заметно, чем в случае вторичной эмиссии под действием электронов, когда изменения, вносимые мономолекулярным слоем поверхности металла, можно было объяснить изменением работы выхода (см. гл. 5, § 4).

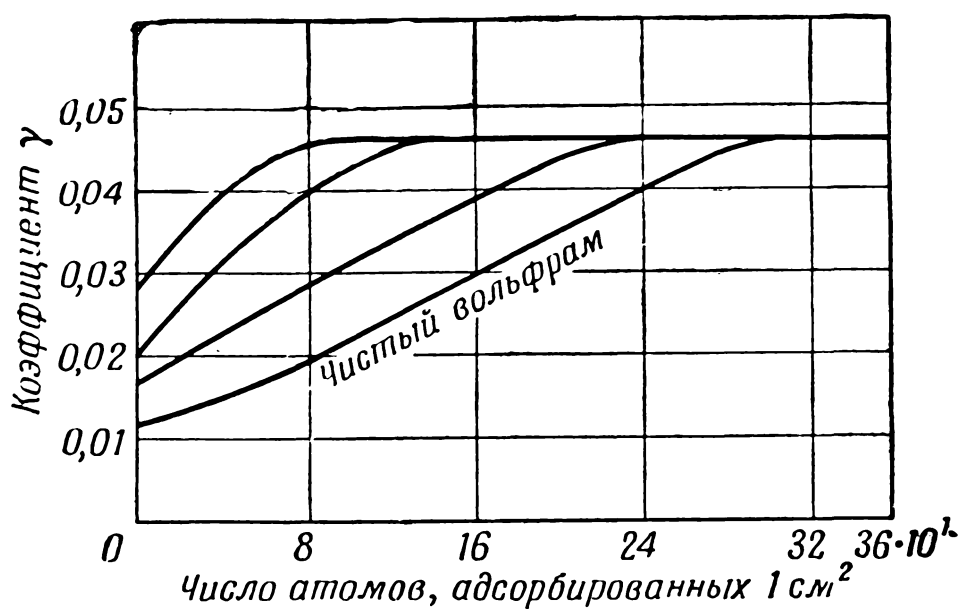
Пятов и Вальхер [9] провели детальное изучение влияния адсорбированного слоя. При этом использовались ионы Cs^+. Проводя сначала измерения с вольфрамовой мишенью, с которой адсорбированный слой кислорода был удален лишь частично, авторы обнаружили, что с течением времени величина γ возрастает и через некоторое время достигает постоянного значения. Для вольфрамовой мишени, с которой при помощи предварительной температурной тренировки слой кислорода был полностью удален, начальное значение γ оказалось значительно меньшим; однако после ионной бомбардировки оно достигало той же величины, что и в конце процесса в предыдущем случае. На фиг. 241 приведен ряд кривых (характеризующих подобный процесс), полученных для вольфрамовых мишеней и соответствующих различной степени удаления слоя кислорода с поверхностей. Все кривые получены при одной и той же энергии падающих ионов (500 *эв*). На фиг. 241 по оси абсцисс отложено число атомов Cs, поглощенных 1 $см^2$ поверхности вольфрамовой мишени. Зная ток ионов Cs^+, время бомбардировки и долю ионов, отраженных поверхностью, эту величину можно легко вычислить.

---

[1]) Экспериментальному исследованию вторичной эмиссии металлической мишени под действием многозарядных ионов посвящена работа [129].— *Прим. ред.*

В случае чистой поверхности вольфрама γ достигает значения, соответствующего насыщению и равного 0,046 при плотности адсорбированной на поверхности пленки, равной $3 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$, что в точности соответствует концентрации, необходимой для образования мономолекулярного слоя.

Пятов и Вальхер пришли к выводу, что если перед началом эксперимента слой кислорода удаляется с поверхности не полностью, то образуется пленка сложного состава (Cs + O), и величина γ достигает значения, соответствующего насыщению при толщине этой пленки, равной одному мономолекулярному слою. Так как работы выхода цезия и кислорода резко отличаются друг от друга, то можно ожидать, что электронная эмиссия не будет сильно зависеть от работы выхода адсорбированного слоя, и отдельные электроны только в виде исключения могут самостоятельно покидать этот слой.



Фиг. 241. Увеличение коэффициента γ в зависимости от времени бомбардировки поверхности вольфрама ионами Cs^+.

Время бомбардировки выражено полным числом ионов Cs^+, падающих на 1 $см^2$ поверхности. Концентрация атомов, равная $30 \cdot 10^{23}$ $см^{-2}$, соответствует одноатомному слою. Кривые (кроме нижней) соответствуют различной степени удаления слоя окисла с поверхности.

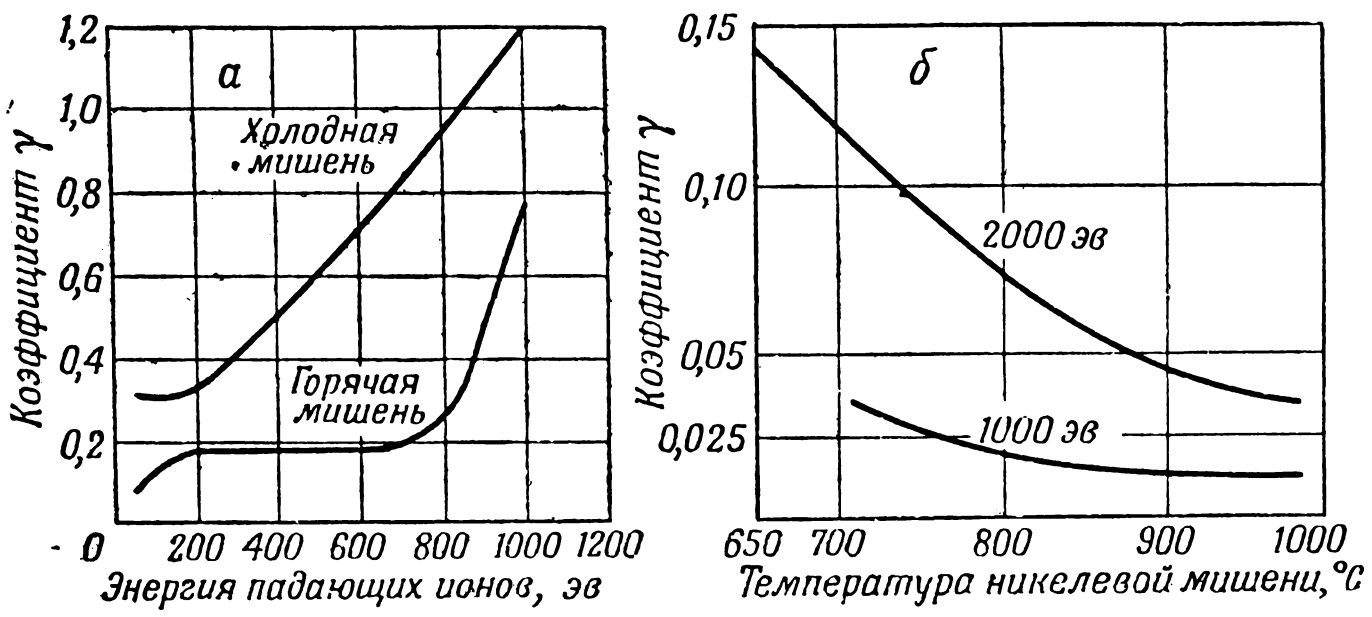
Пятов и Вальхер измерили также значение γ для вольфрамовой мишени, покрытой адсорбированным мономолекулярным слоем калия и водорода. Из трех комбинаций W + Cs, W + K, W + H последняя характеризуется наименьшим значением работы выхода, и если влияние адсорбированного слоя на процесс вторичной эмиссии обусловливается различием в работах выхода, то можно было бы ожидать, что коэффициент γ для этой поверхности наибольший. В действительности значения γ для этих трех случаев соответственно равны 0,046, 0,049 и 0,018, т. е. наименьшему значению γ соответствует самое низкое значение работы выхода. Пятов и Вальхер считали, что очень низкое значение γ для мишени W + H в этом случае обусловливается сравнительно малой плотностью электронов [1]).

Влияние на коэффициент γ температуры поверхности. Измеренное значение γ, по-видимому, заметно зависит от температуры поверхности мишени. На фиг. 242, *а* приведены кривые зависимости величины γ от энергии ионов, полученные Олифантом [7] при бомбардировке ионами He^+ мишени из Mo — сначала холодной, а затем нагретой до красного каления. Кроме того, уменьшение величины γ с увеличением температуры мишени наблюдал Мун [29] для ионов Cs^+, падающих на мишень из Ni (см. фиг. 242, *б*). Подобные явления связаны, вероятно, с адсорбированным слоем на поверхности, однако это обстоятельство точно не установлено.

Зависимость коэффициента γ от угла падения первичных ионов. Исследование зависимости величины γ от угла падения первичных ионов на металлическую мишень провели Олифант [7] для медленных ионов He^+, поступающих на хорошо отполированную поверхность мишени из Mo и на грубо обработанную поверхность мишени из Ni, и Аллен [25] для

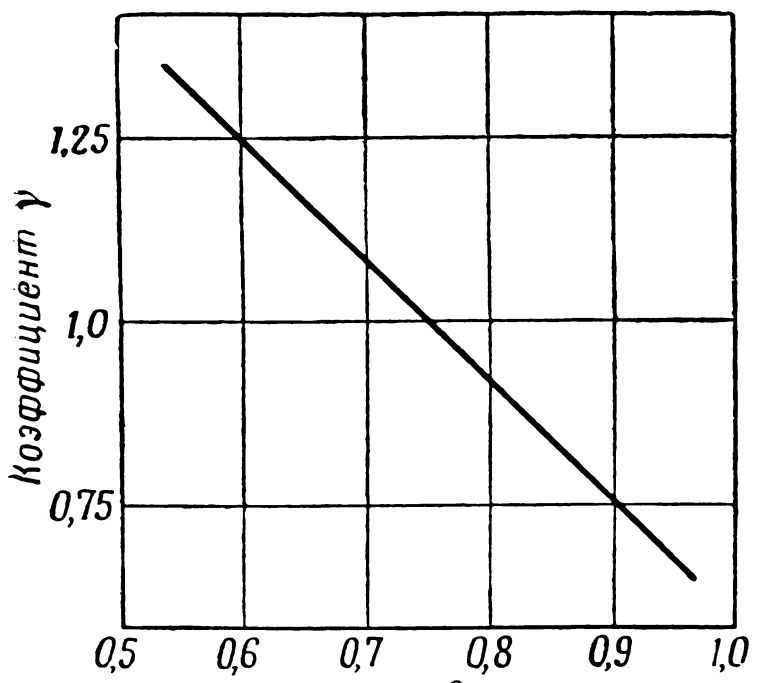
[1]) Исследования эмиссии электронов под действием медленных положительных ионов с энергией 10 *эв* при взаимодействии их с поверхностью тантала и платины приводятся в работе [130].— *Прим. ред.*

быстрых протонов, падающих на мишени из Be, C, Cu, Ni и Pt. Аллен нашел что величина γ, соответствующая ионам, падающим под углом θ к нормали к поверхности в грубом приближении, пропорциональна $\sec\theta$. На фиг. 243 приведена кривая, полученная Олифантом для ионов с энергией 1000 *эв*, падающих на мишень из Ni. Им же была получена зависимость между γ и θ в форме $(a - b\cos\theta)$, где a и b — константы. В действительности, однако, результаты Олифанта (в области энергий, для которой им были

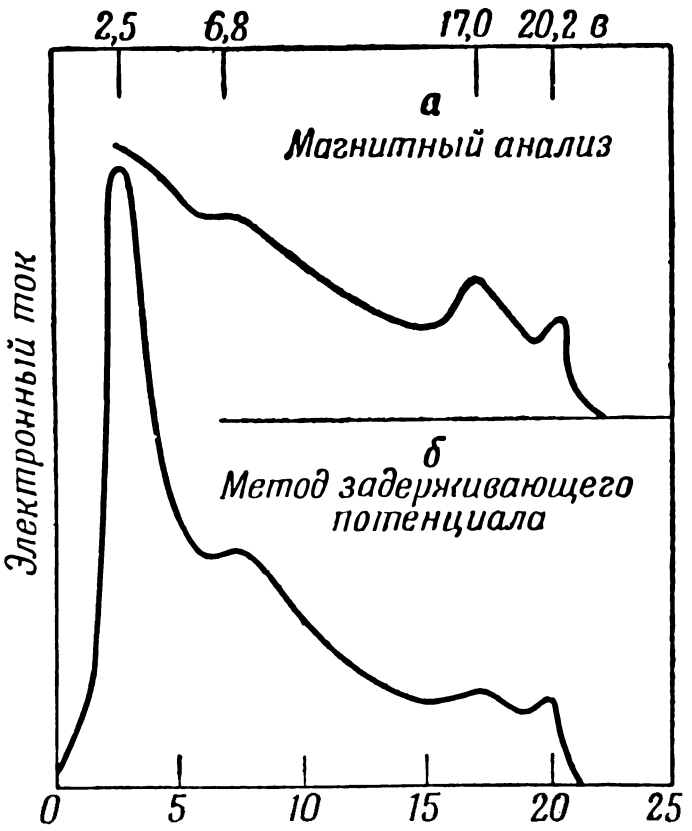


Ф и г. 242. *а* — зависимость коэффициента γ от энергии падающих ионов He^+ для горячей и холодной поверхности Ni; *б* — зависимость коэффициента γ от температуры для ионов Cs^+ с энергией 1000 и 2000 *эв*, падающих на поверхность Ni.

получены значения γ, приведенные в его работе) не сильно отклоняются от пропорциональности $\sec\theta$, которая была установлена Алленом при проведении измерений с ионами значительно большей энергии.



Фиг. 243. Зависимость коэффициента γ от угла падения ионов He^+ на Ni.



Ф и г. 244. Распределение по энергиям вторичных электронов, испускаемых мишенью из Mo под действием ионов He^+.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИСПУСКАЕМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

Большинство вторичных электронов, испускаемых при бомбардировке положительными ионами, обладает очень малыми энергиями. В 1913 г. Байервальд [30] исследовал электроны, возникающие при падении на

различные мишени каналовых лучей, испускаемых разрядом в водороде. При разности потенциалов 24 000 *в*, приложенной к разряду, измеренная максимальная энергия вторичных электронов составляла всего 22 *эв*.

Более поздние исследователи обнаружили, что распределение вторичных электронов по энергиям зависит от состояния поверхности. Вторичные электроны с очень малыми энергиями наблюдались значительно более отчетливо, когда поверхность не была тщательно обезгажена, чем после полного обезгаживания. На фиг. 244 приведены типичные кривые распределения электронов по энергиям, полученные Олифантом [7] для столкновений с обезгаженной поверхностью молибденовой мишени ионов He^+ с энергией 400 *эв*. Тонкая структура этой кривой оказалась хорошо воспроизводимой. Для мишеней из Ni, Mo и W Олифант нашел такое же распределение электронов по энергиям с максимумами, соответствующими с точностью до долей вольта тем же значениям энергии.

Вейт [31] исследовал распределение по энергиям вторичных электронов, возникающих при столкновениях ионов K^+ с обезгаженной платиновой мишенью. Он нашел, что вторичные электроны можно по энергиям разбить на две группы:

а) группа малых скоростей, которая характеризуется тем, что при всех энергиях первичных ионов энергии вторичных электронов лежат в пределах от 1 до 3 *эв*;

б) группа более высоких скоростей, которая характеризуется тем, что энергия вторичных электронов этой группы лежит в сравнительно узких пределах и зависит от энергии первичных ионов.

Таблица 58

Диапазоны энергий быстрой группы вторичных электронов, наблюденные Вейтом при падении ионов K^+ на мишень из Pt

Энергии первичных ионов, *эв*	Диапазон энергий группы вторичных электронов, *эв*
280	16—19
440	17—20
560	19—23
720	23—28
900	35—42
1140	52—58

В табл. 58 приведены диапазоны энергий электронов этой второй группы для различных энергий первичных ионов.

Вейт нашел, что диапазон энергий быстрой группы вторичных электронов зависит от природы материала мишени. Он обнаружил, что для ионов K^+ с энергией 560 *эв*, падающих на алюминиевую мишень, энергия электронов быстрой группы равна примерно 50 *эв*.

Распределение по энергиям вторичных электронов, испускаемых под действием положительных ионов очень больших энергий, изучали Хилл, Бюхнер, Кларк и Фиск [11], которые обнаружили, что даже для ионов He^+ с энергией 300 *кэв* энергия основной массы испускаемых электронов меньше 30 *эв*.

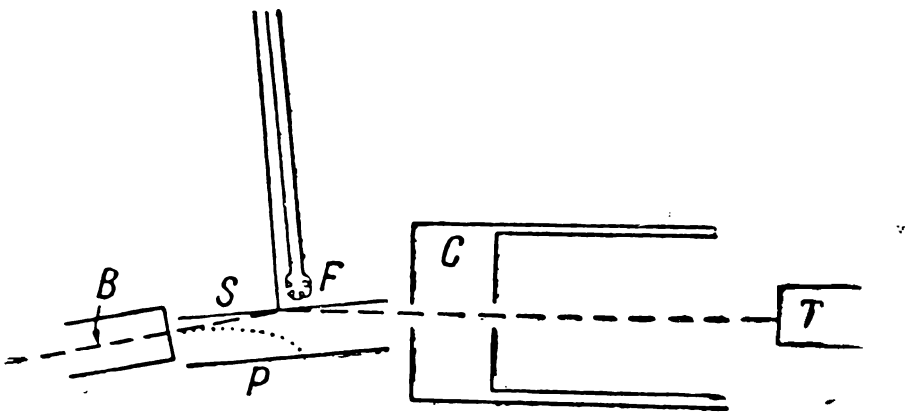
5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Ясно, что вопросы, рассмотренные в этом разделе, еще требуют дополнительных надежных экспериментальных данных. Существуют большие расхождения между результатами различных исследователей. Было проведено очень мало экспериментов по исследованию вторичной электронной эмиссии с неметаллических мишеней, и во многих случаях мало заботились о том, чтобы поверхность мишени из исследуемых материалов была достаточно чистой и обезгаженной. По-видимому, не было проведено измерений, относящихся к угловому распределению испускаемых электронов.

Изучение этих процессов позволяет лучше понять механизм взаимодействия положительных ионов с поверхностями и имеет важное практическое значение в широкой области применения пучков быстрых ионов для расщепления ядер и понимания механизма тлеющего разряда.

§ 3. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

Проводя измерения вторичной электронной эмиссии, возникающей при падении ионов He^+ на металлическую мишень, Олифант [32] сумел показать, что многие наблюденные им эффекты обусловливались метастабильными атомами гелия, возникающими между источником и мишенью при нейтрализации ионов He^+ в результате столкновений с другими атомами газа или со стенками канала, который ограничивает пучок. Олифант установил, что подобные столкновения с поверхностью твердого тела могут вызвать значительное увеличение интенсивности метастабильных атомов и что в результатах более ранних работ Пеннинга (см. § 2, п. 3), посвященных вторичной электронной эмиссии под действием ионов Ne^+, должен содержаться некоторый вклад, обусловленный метастабильными атомами Ne.



Фиг. 245. Схема прибора, использованного Олифантом для исследования образования метастабильных атомов He при столкновениях ионов He^+ с поверхностью металла.

На фиг. 245 приведена схема прибора, которым пользовался Олифант. При проведении экспериментов с помощью этого прибора было показано, что ионы He^+ могут вырывать электроны из металлической мишени, а это в свою очередь приводит к возникновению метастабильных атомов. Пучок B, состоящий из смеси ионов He^+ и метастабильных атомов He, падает на поверхность металла S [1]), которая обезгаживается нагреванием при помощи нити накала F. После рассеяния поверхностью S пучок поступает в собирающую систему C и падает на мишень T. При этом может измеряться как полный ток положительных ионов, поступающих на коллектор, так и ток вторичных электронов, испускаемых мишенью T. Ток, обусловленный вторичной электронной эмиссией, более чем в 3 раза превосходил ток падающих положительных ионов. Энергия ионов падающего пучка была порядка 1000 *эв*; под действием ионов с такой энергией (см. § 2, п. 3) нельзя было ожидать столь большого значения тока вторичных электронов. Олифант сделал вывод, что на коллектор поступают не только положительные ионы, но и метастабильные атомы. Для исследования этого вопроса в дальнейшем между пластинами конденсатора S и P было приложено электрическое поле. Напряженность этого поля была достаточной для предотвращения попадания ионов на пластину S. При этом ионы двигались по криволинейной траектории, показанной на фиг. 245 пунктиром. В этих условиях вторичная электронная эмиссия уменьшалась на 40%. Зная значение γ, можно сделать оценку, которая показывает, что положительный ионный ток ответственен

---

[1]) В работе Олифанта материал мишени не указывается.

за снижение вторичной эмиссии не более чем на 15%. Отсюда делается вывод, что оставшаяся часть обусловлена метастабильными атомами, возникающими при падении положительных ионов на поверхность S (см. § 6, п. 1).

Когда на конденсатор приложено напряжение, наблюдается электронная эмиссия коллектора, которая, очевидно, возникает в результате отражения метастабильных атомов от поверхности S.

Ростаньи [33] пытался обнаружить нейтральные атомы, возникающие при скользящих ударах о стенки узкого канала ионов Ar^+ и H_2^+ с энергиями от 100 до 600 *эв*. Для регистрации испускаемых при этом электронов автор использовал медные мишени. Однако в этом случае Ростаньи не удалось получить каких-либо доказательств существования нейтральных атомов. При этом он утверждал, что мог регистрировать токи нейтральных атомов в пучке, выходящем из этого канала только в 10^{-4} раз меньше, чем ионные токи. После исследования Олифанта было, по-видимому, проделано небольшое число работ по систематическому изучению образования метастабильных атомов при столкновениях положительных ионов с поверхностями. Вследствие значительной вероятности вырывания электронов с поверхности при падении на нее метастабильных атомов этот процесс должен играть большую роль в явлениях газового разряда.

§ 4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

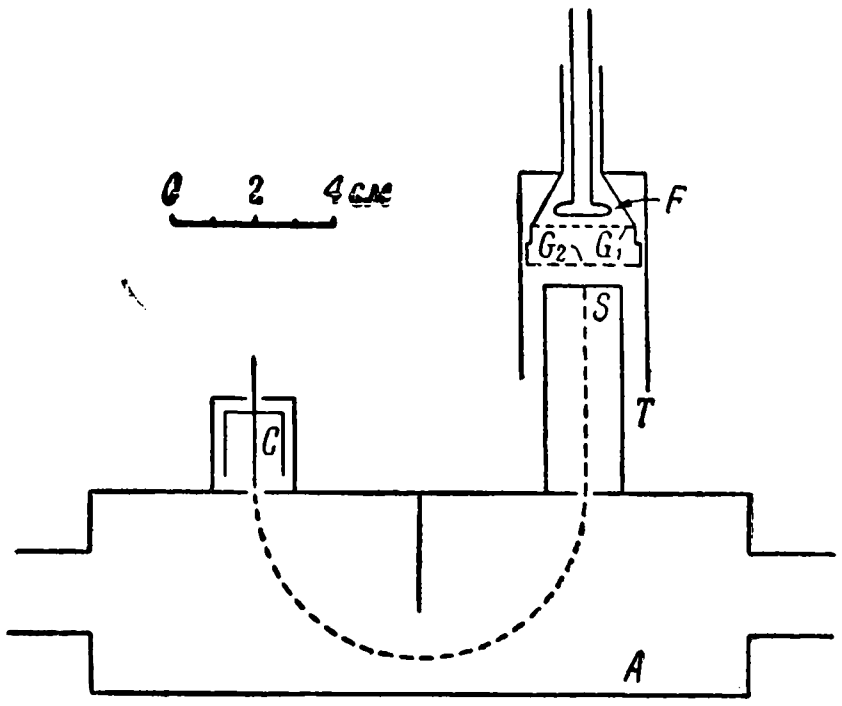
Как это наблюдали Арно и его сотрудники [34, 35], столкновения положительных ионов с поверхностью металла также являются причиной возникновения отрицательных ионов. Эти исследователи обнаружили, что многие отрицательные ионы, возникающие в результате таких процессов, являются ионами тех же атомов, что и положительные бомбардирующие ионы. В частности, в результате столкновений положительных ионов ртути и водорода с никелевой мишенью появились и были обнаружены отрицательные ионы этих элементов. Однако Слоан и Пресс [36], использовавшие прибор, в котором мишень могла быть полностью обезгажена, не смогли получить доказательств, свидетельствующих о возникновении ионов Hg^- в результате столкновений ионов Hg^+ с поверхностью мишени из сплава никеля и хрома. Эти исследователи установили, однако, существование ионов CO^- и $C_3H_3^-$, которое ими было приписано наличию адсорбированного слоя на поверхности никелевой мишени. Арно и Беккетт [34, 35] также получили некоторые доказательства, свидетельствующие о появлении легких отрицательных ионов при столкновениях положительных ионов с адсорбированными слоями. Однако эти авторы интерпретируют полученный ими спектр масс отрицательных ионов иначе, чем Слоан и Пресс.

Работы в этом направлении были недавно продолжены Слоаном и Ваттом [37], которые исследовали отрицательные ионы, испускаемые танталовой сеткой в результате ее бомбардировки положительными ионами остаточных газов, существующих в отпаянной колбе. Они установили наличие отрицательных ионов H^-, C^-, O^-, F^-, C_2^-, C_2H^-, CN^-, Al^-, O_2^-, C^-, а возможно, и K^-.

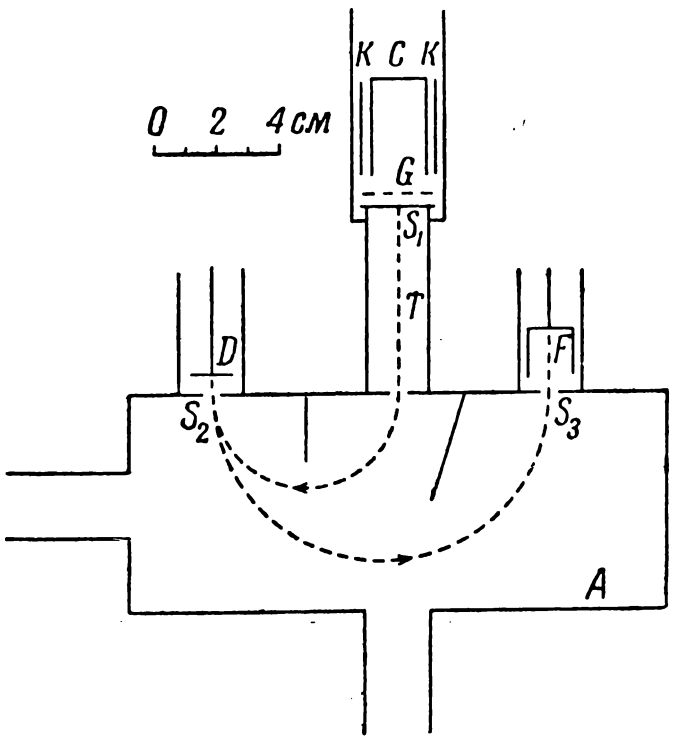
Это явление имеет некоторое значение при конструировании катодно-лучевых трубок, так как было показано, что ионное пятно, возникающее на экране этих трубок, обусловлено отрицательными ионами, появившимися в области катода либо в результате бомбардировки электродов положительными ионами, либо в результате термоионной эмиссии с катода. Эти отрицательные ионы фокусируются на экране электростатической линзой.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

На фиг. 246 приведена схема типичного прибора, использованного Арно и Беккеттом. Электроны, испускаемые нитью накала F, ускоряются сеткой G_1 и ионизуют газ или пар в области между сетками G_1 и G_2. К сетке G_2 (относительно сетки G_1) прикладывается отрицательный потенциал в несколько сотен вольт. Таким образом, этим потенциалом ускоряются положительные ионы, возникшие в области между сетками G_1 и G_2, тогда как электроны или отрицательные ионы, испускаемые нитью накала F, не достигают сетки G_2. Щель S поддерживается под положительным



Фиг. 246. Схема прибора, использованного Арно и Беккеттом для исследования образования отрицательных ионов при столкновениях положительных ионов с поверхностью металла.

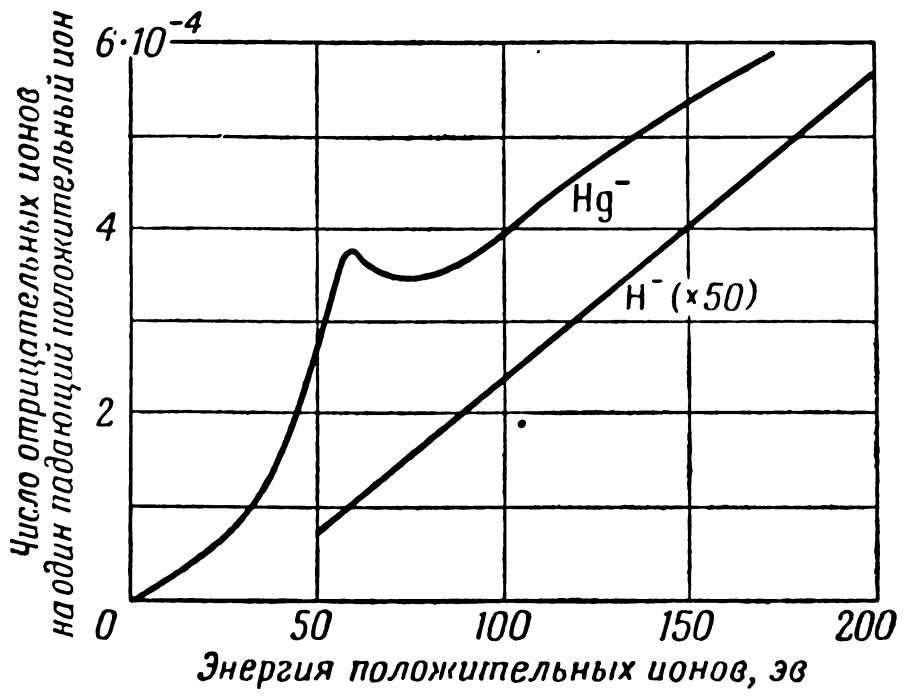


Фиг. 247. Схема прибора, использованного Слоаном и Прессом для исследования образования отрицательных ионов при столкновениях положительных ионов с поверхностью металла.

потенциалом в несколько сотен вольт относительно сетки G_2, так что положительные ионы не могут проходить через эту щель. Таким образом, эти положительные ионы, отражаясь от щели S_2, совершают возвратно-поступательные колебания между щелью и сеткой G_2. Отрицательные ионы, возникающие в результате столкновений положительных ионов с сеткой G_2 или в результате любых других процессов, ускоряются в области между G_2 и S и поступают в трубопровод T, изготовленный из мягкого железа. После прохождения этого трубопровода отрицательные ионы поступают в камеру для анализа A, которая помещается между полюсами электромагнита. Соответствующим выбором напряженности магнитного поля и ускоряющего потенциала, приложенного между G_2 и S, пучок отрицательных ионов может быть направлен в цилиндр Фарадея C. Таким образом, может быть измерен спектр масс отрицательных ионов. Если дополнительно подать на цилиндр Фарадея относительно сетки G_2 задерживающий потенциал, то можно определить распределение по энергиям отрицательных ионов, покидающих сетку G_2.

Слоан и Пресс [36] развили далее работы Арно, применив двукратное масс-спектрографирование. На фиг. 247 приведено схематическое изображение прибора, использованного этими исследователями. Низковольтный дуговой разряд зажигается между четырьмя катодами косвенного накала K и цилиндрической никелевой сеткой C, играющей роль анода. Положительные ионы вытягиваются из разряда при помощи плоской сетки G и в дальнейшем ускоряются под действием отрицательного потенциала порядка 100 $в$, приложенного к диафрагме S_1. Пройдя через трубку T из мягкого железа, эти

ионы поступают в камеру для анализа A, где они отклоняются магнитным полем и попадают, наконец, через щель S_2 на диск D, изготовленный из сплава никеля и хрома. Чтобы исследовать рассматриваемый процесс при различных энергиях положительных ионов, на диск D относительно щели S_2 можно было подавать различные отрицательные потенциалы до нескольких тысяч вольт включительно. Отрицательные ионы, испускаемые диском D, ускоряются этим же полем в обратном направлении и, отклоняясь в камере A, поступают через щель S_3 в цилиндр Фарадея F. Недостатком этого метода является то, что энергия ионов, падающих на диск D, не может быть выбрана произвольно, так как разность потенциалов между S_2 и D должна обеспечивать попадание отрицательных ионов через щель S_3 на коллектор. Изменяя потенциал коллектора F относительно мишени D, можно исследовать распределение испускаемых отрицательных ионов по энергиям [1]).



Фиг. 248. Наблюденная зависимость выхода отрицательных ионов от энергии при бомбардировке поверхности Ni ионами Hg^+ и H_2^+.

2. ВЫХОД ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

На основании имеющихся экспериментальных данных очень трудно правильно оценить число отрицательных ионов, возникающих при падении на поверхность одного положительного иона. Это объясняется трудностью оценки истинного значения тока положительных ионов, падающих на никелевую мишень.

Тем не менее Арно и Миллиган в результате грубой оценки получили, что при падении одного иона Hg^+ с энергией 200 *эв* возникает $0{,}64\cdot10^{-3}$ ионов Hg^-, тогда как при попадании на поверхность одного иона H_2^+ с энергией 200 *эв*, согласно их оценкам, появляется $1{,}04\cdot10^{-5}$ ионов H^-.

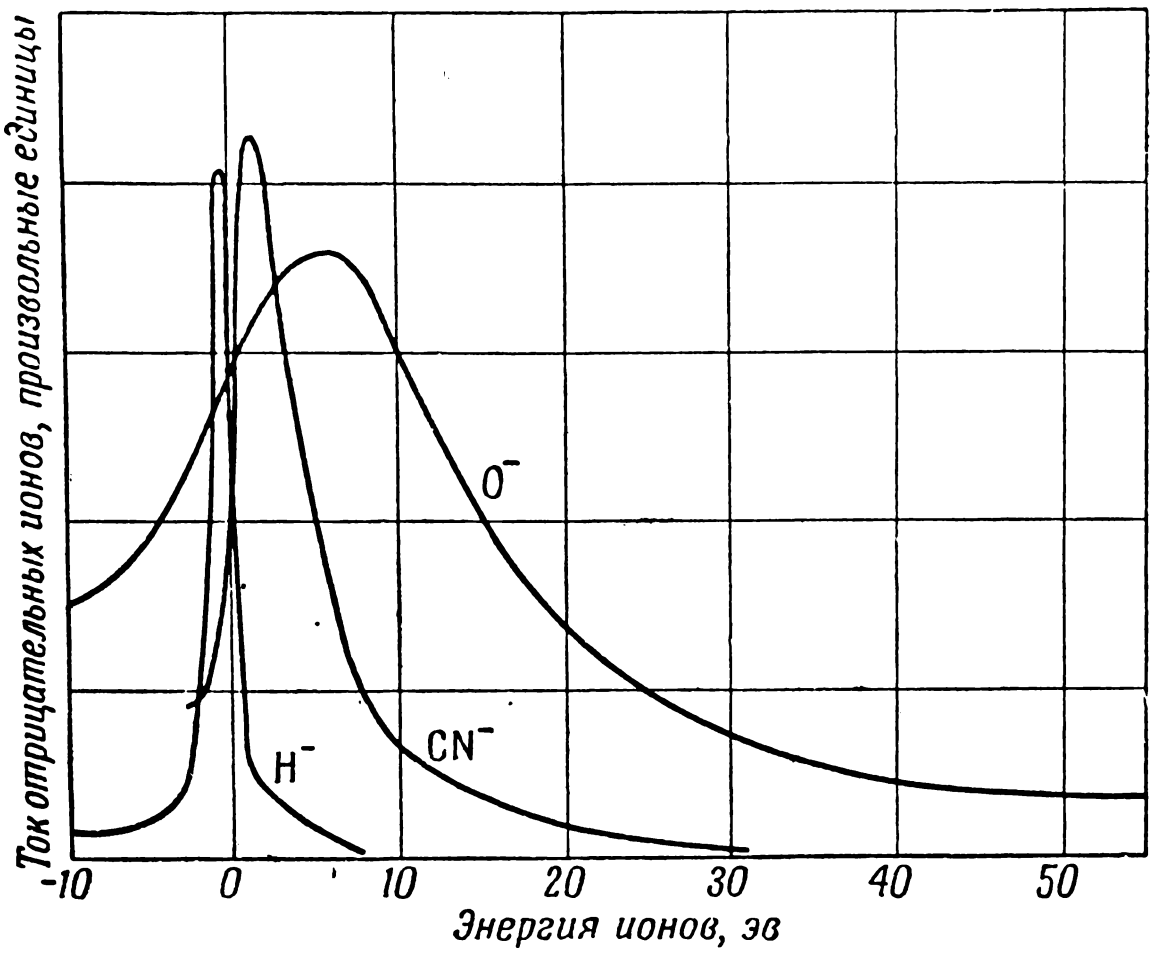
На фиг. 248 приведены наблюденные для этих случаев кривые зависимости выхода отрицательных ионов от энергии падающих положительных ионов.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИСПУСКАЕМЫХ ИОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

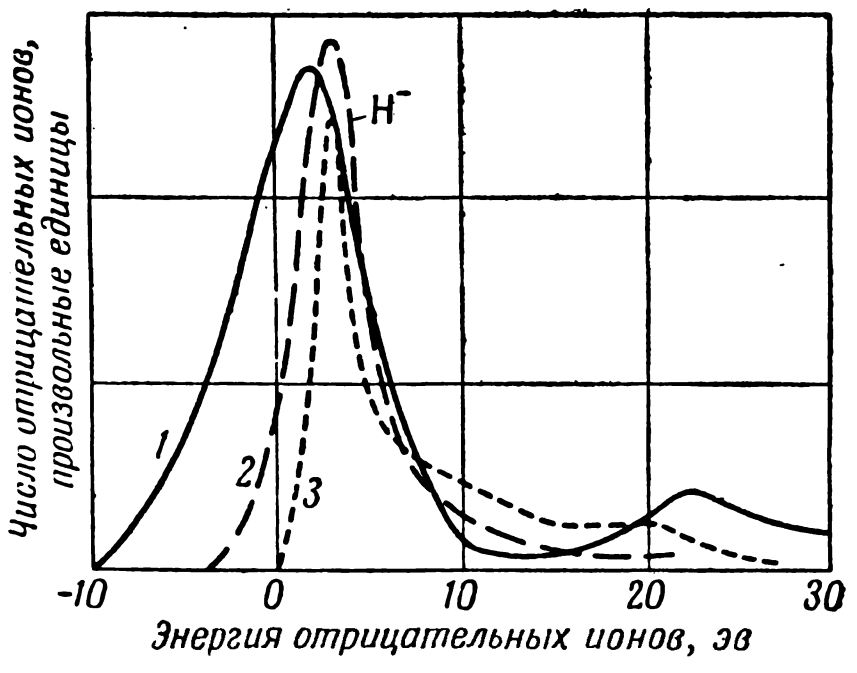
Бóльшая часть отрицательных ионов покидает поверхность с энергией равной только нескольким *эв*. Однако было обнаружено, что некоторые атомы обладают энергиями порядка нескольких десятков *эв*. Так, на фиг. 249 приведены кривые распределения ионов H^-, O^- и CN^- по энергиям, полученные Слоаном и Ваттом [37] при проведении экспериментов с отпаянной колбой. Природа и энергия падающих ионов оставались неизвестными. Однако можно было предположить, что энергия этих ионов доходила до 200 *эв*. Ионы H^- и CN^- испускались танталовой сеткой, а ионы O^- — оксидным катодом, причем энергия их превышала 100 *эв*. В некоторых случаях, кроме основного пика, на кривой распределения, соответствующего ионам с энергией, равной нескольким *эв*, наблюдался второй пик при более высоких энергиях [35]. Это можно видеть на фиг. 250, на которой приведены наблюденные кривые распределения по энергиям ионов H^-, O^- и O_2^-, возникающих соответственно при столкновениях с поверхностями ионов H^+, O^+ и O_2^+.

---

[1]) См. недавние работы Слоана и Хобсона [131]. — *Прим. ред.*



Фиг. 249. Распределение по энергиям отрицательных ионов H^-, O^- и CN^-, испускаемых при столкновениях положительных ионов в отпаянном сосуде.
Энергия и природа положительных ионов неизвестны.



Фиг. 250. Распределение по энергиям ионов H^-, O^- и O_2^-, испускаемых соответственно при столкновениях ионов H^+, O^+ и O_2^+ с поверхностью металла.
1 — распределение ионов H^-; *2* — распределение ионов O^-; *3* — распределение ионов O_2^-.

§ 5. ОТРАЖЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТЕЙ

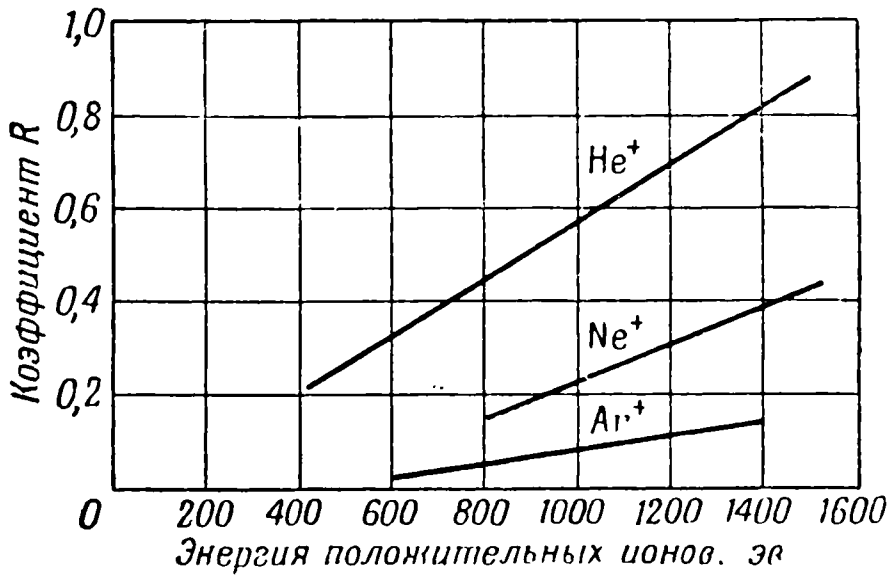
Падающие на поверхность твердого тела положительные ионы могут отражаться от этой поверхности и без нейтрализации. Ранее, при рассмотрении результатов измерений вторичной электронной эмиссии под действием положительных ионов по методу, изложенному в § 2, п. 2, отмечалось, что подобный метод измерений позволяет также определить полный ток положительных отраженных ионов путем измерения тока насыщения коллектора, когда на него относительно мишени подается высокий отрицательный потенциал.

Найдено, что при падении положительных ионов по нормали к поверхности мишени коэффициент отражения этих ионов R очень мал в случае использования ионов щелочных металлов. Оказывается, что для падающих

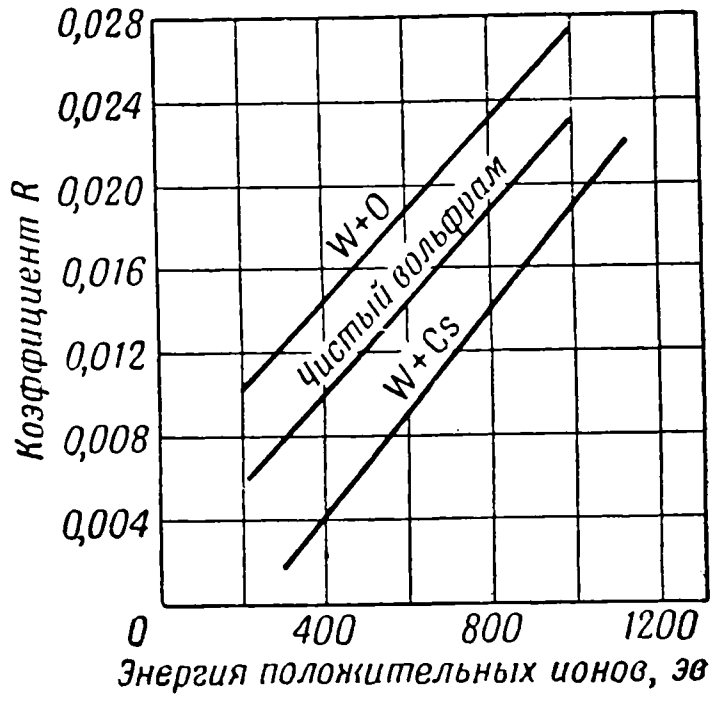
ионов с энергиями вплоть до 1000 *эв* коэффициент R обычно составляет величину около 0,02 или 0,03 [26, 9].

Хили и Гутерманс [27] нашли, что при падении ионов инертных газов на никелевую мишень коэффициент R даже при сравнительно низких энергиях ионов намного превышает эти значения. На фиг. 251 приведены результаты, полученные этими исследователями. Видно, что для He^+ коэффициент отражения очень велик, однако имеет место общая закономерность, заключающаяся в том, что для трех типов аналогичных ионов этот коэффициент заметно уменьшается с увеличением атомного номера иона.

В своей работе, которая уже рассматривалась в § 2, п. 3, Пятов и Вальхер привели результаты некоторых интересных измерений относительно зависимости коэффициента отражения ионов Cs^+ от природы поверхности.



Фиг. 251. Коэффициент отражения R ионов Ar^+, Ne^+ и He^+ от поверхности Ni при нормальном падении.



Фиг. 252. Коэффициент отражения R ионов Cs^+ от чистой поверхности W и от вольфрамовых мишеней с моноатомным слоем O или Cs.

В отличие от тех результатов, которые были получены для вторичной электронной эмиссии, авторы обнаружили, что при отражении положительных ионов от поверхности большое значение имеет работа выхода. Отношение вероятности отражения падающего иона как иона к вероятности отражения его как нейтрального атома определяется выражением

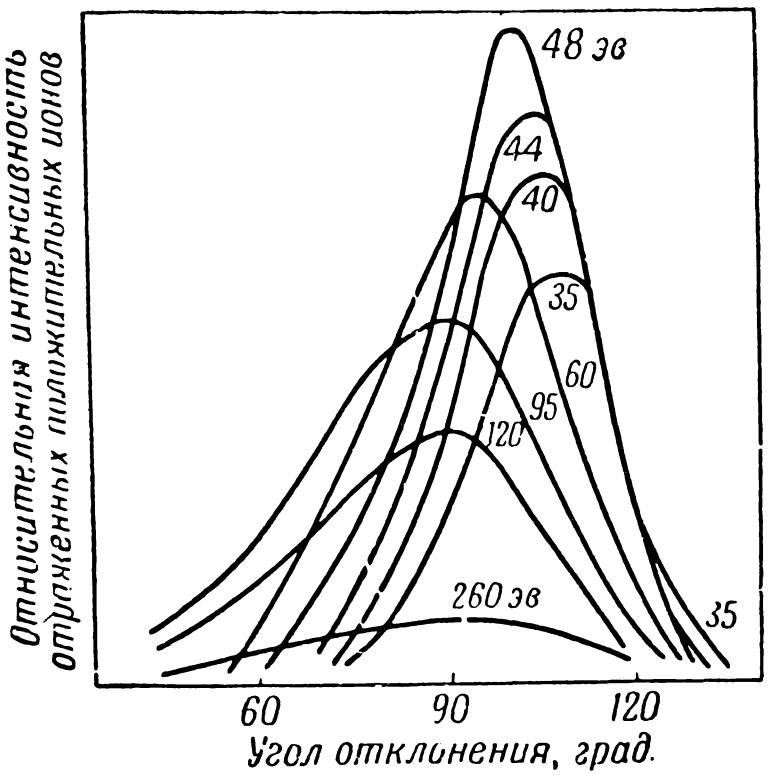
$$e^{(\varphi - I)/\varkappa T},$$

где φ — работа выхода; T — температура поверхности; I — потенциал ионизации цезия. Если работа выхода превышает потенциал ионизации цезия, что имеет место, например, в случае использования оксидированной поверхности вольфрама, то можно ожидать, что коэффициент отражения ионов R окажется сравнительно большим; если же работа выхода меньше потенциала ионизации цезия, то большинство падающих ионов цезия покидает поверхность в виде нейтральных атомов и коэффициент R становится соответственно меньше.

На фиг. 252 приведены значения R, полученные Пятовым и Вальхером при отражении ионов Cs^+ от чистого и оксидированного вольфрама, а также от поверхности вольфрама, содержащей адсорбированный мономолекулярный слой цезия. При этом коэффициент R падает с уменьшением работы выхода поверхности. В каждом случае этот коэффициент с увеличением энергии ионов возрастает линейно.

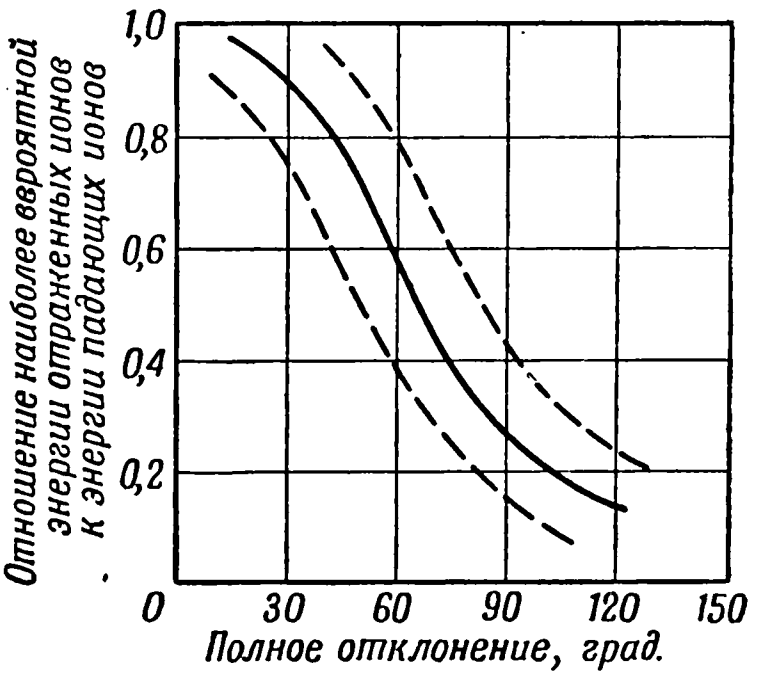
Коэффициент отражения положительных ионов, падающих на поверхность твердого тела, заметно зависит от угла падения этих ионов. Эта за-

висимость изучалась различными исследователями [38, 42]. В приборе Герни ионы K^+, Cs^+ или Li^+ испускались источником (типа Кунсмена) и падали на мишень, которую можно было поворачивать, чтобы изменять угол падения. Отраженные ионы анализировались по энергиям путем отклонения их при помощи магнитного поля на 180°. Найдено, что для углов падения, близких к нормальному углу, значение R очень мало, однако при увеличении угла падения это значение заметно возрастает. Отраженные ионы рассеиваются преимущественно в прямом направлении и стремятся концентрироваться в широкий пучок (полуширина этого пучка составляет угол порядка 45°) вблизи направления зеркального отражения.



Фиг. 253. Относительная интенсивность ионов Li+ с энергиями от 35 до 260 *эв*, отраженных от платиновой мишени, в зависимости от угла отклонения.

Отклонение на 90° соответствует зеркальному отражению.



Фиг. 254. Зависимость отношения наиболее вероятной энергии отраженных ионов к энергии падающих ионов от полного углового отклонения, полученная при падении ионов Li+ с энергией в несколько сот *эв* на никелевую мишень.

Пунктирные кривые указывают разброс экспериментальных точек.

Разброс отраженного пучка по углам иллюстрируется кривыми, приведенными на фиг. 253 и полученными Ридом при отражении ионов Li^+ различных энергий от платиновой мишени. При этом угол падения первичного пучка составлял 45°. Эти кривые, представляющие зависимости относительной интенсивности отраженных ионов от угла отклонения, указывают на то, что полная интенсивность отраженных ионов имеет острый максимум при энергии падающих ионов, равной 48 *эв*. Аналогичные результаты получил Герни для ионов Cs^+, K^+ или Li^+, падающих на платиновую мишень.

Однако не ясно, как согласовать эти результаты с теми данными, которые были получены в случае нормального падения ионов (см. фиг. 251 и 252) и которые указывают на линейное уменьшение коэффициента R с ростом энергии падающих ионов вплоть до энергии, примерно равной 1000 *эв*.

Если падающий пучок состоит из моноэнергетических ионов, то рассеянные под данным углом ионы также являются моноэнергетическими. Средняя энергия этих ионов плавно изменяется в зависимости от угла падения и составляет от 20 до 90% или более энергии падающих ионов. Максимальное значение достигается, когда первичные ионы падают на тщательно обезгаженную мишень под скользящими углами. На распределение отраженных ионов по энергиям заметное влияние оказывает состояние поверхности мишени. Если мишень обезгажена не полностью, то при падении первичных ионов по нормали наблюдается значительное количество отраженных ионов с очень малыми энергиями. При падении под почти скользящими углами

энергия отраженных ионов возрастает только до 40% величины энергии первичных ионов.

На фиг. 254 приведено отношение наиболее вероятной энергии отраженных ионов к энергии падающих ионов в зависимости от угла между направлениями движения падающего и отраженного ионов (полная девиация). Эти кривые получены Лонжакром при падении ионов Li^+ с энергией порядка нескольких сот *эв* на обезгаженную поверхность никелевой мишени. Можно видеть, что это отношение заметно уменьшается с увеличением полного угла отклонения.

§ 6. СТОЛКНОВЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЯМИ

1. ИСПУСКАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ

Испускание электронов с поверхности металла в результате столкновений с метастабильными атомами, по-видимому, было впервые обнаружено Уэббом [43] в 1924 г. Проводя измерения с атомами ртути, падающими на никелевую мишень, автор показал, что между возбуждением атома Hg и попаданием на поверхность кванта рентгеновского излучения с последующим испусканием электрона проходит интервал времени, примерно равный $2 \cdot 10^{-4}$ *сек*. Это время является как раз таким, которое потребовалось бы для того, чтобы такой атом прошел область газового разряда. Это обстоятельство дает веские основания для предположения о том, что испускаемые электроны не являются истинными фотоэлектронами, а возникают в результате столкновений возбужденных атомов с поверхностью.

Франк и Эйнспорн [44], проводя измерения с атомами ртути, обнаружили наличие нескольких кажущихся критических потенциалов. Наличие этих потенциалов казалось очень странным, так как они указывали на существование нескольких возбужденных состояний, которые не были подтверждены спектроскопическим анализом. Несколько позднее Мессенджер [45] показал, что эти кажущиеся потенциалы соответствуют ложным изгибам на вольт-амперных кривых, причем эти изгибы обусловлены испусканием электронов с поверхности в результате попадания на нее метастабильных атомов.

Помещая между возбужденным газом и электродом, при помощи которого наблюдалась вторичная эмиссия, кварцевые или флюоритовые экраны с известным оптическим пропусканием, эти авторы изучали относительные эффективности вторичной эмиссии, возникающей как в результате столкновений с метастабильными атомами, так и под действием рентгеновского излучения. Было найдено, что в этих условиях процесс испускания электронов под действием метастабильных атомов более эффективен, чем процесс фотоэлектронной эмиссии.

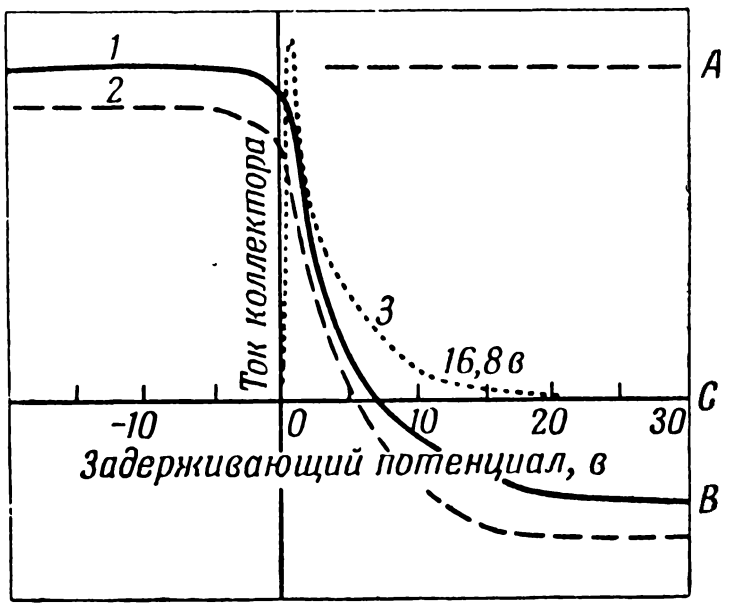
Кульетт [46] и Сонкин [47] провели другие исследования метастабильных атомов Hg. Изучая испускание электронов с поверхности вольфрамовой мишени, Сонкин показал, что это явление очень сложно и решающим образом зависит от природы поверхности. При этом для любого процесса эмиссии, по-видимому, необходимо наличие сложного адсорбированного слоя Hg — O. Сонкин показал, что максимальная наблюденная эффективность эмиссии не превышала нескольких процентов.

Значительно более высокие эффективности эмиссии наблюдались в случае применения метастабильных атомов инертных газов. Исследование процесса испускания электронов никелевой мишенью под действием метастабильных атомов Ne проводили многие экспериментаторы [48—51], однако наиболее исчерпывающие исследования до сих пор принадлежат Олифанту [32], который использовал метастабильные атомы гелия. Теперь ясно, что

метастабильные атомы играют существенную роль и в механизме электрического разряда в инертных газах.

Прибор, использованный Олифантом при проведении этих исследований, очень похож на прибор, схема которого приведена на фиг. 245 (стр. 479).Единственное отличие состояло в том, что в экспериментах Олифанта метастабильные атомы проходили вдоль оси сосуда и не отражались от пластины S. Прибор был первоначально спроектирован для исследования вторичной электронной эмиссии под действием положительных ионов, однако вскоре было доказано, что электронная эмиссия с мишени T возникает даже тогда, когда задерживающий потенциал полностью препятствует попаданию ионов на мишень, и что эта эмиссия не может быть обусловлена рентгеновским излучением.

Прикладывая различные задерживающие потенциалы между собирающим цилиндром C и мишенью T, можно исследовать как распределение испускаемых электронов по энергиям, так и коэффициент отражения метастабильных атомов He от поверхности мишени. При проведении большей части этих экспериментов применялись молибденовые мишени, однако исследовались также мишени из никеля и магния.



Фиг. 255. Кривые зависимостей тока от задерживающего потенциала для электронов, испускаемых при столкновениях метастабильных атомов He с поверхностью магния.

1 — для свеженанесенного слоя; *2* — получена через 4 часа после нанесения; *3* — распределение испускаемых электронов по энергиям.

На фиг. 255 приведены две кривые зависимости тока коллектора от величины задерживающего потенциала, полученные при использовании магниевой мишени. Одна из этих кривых соответствует мишени со свежеосажденным слоем магния, а другая относится к мишени, эксперименты с которой проводились через 4 часа после осаждения. Магний осаждался на мишень и на внутренние поверхности стенок собирающего цилиндра толстым слоем путем испарения, причем процесс испарения осуществлялся непосредственно в приборе. Так как коллектор и мишень были изготовлены из одного и того же материала, то при проведении этих измерений исключались ошибки, которые могли бы иметь место вследствие наличия контактной разности потенциалов.

На фиг. 255 приведена также кривая зависимости производной тока от величины задерживающего потенциала для мишени со свежеосажденным слоем магния, которая соответствует распределению испускаемых электронов по энергиям. Максимальная энергия этого распределения составляет 16,8 *эв*. Энергия метастабильного уровня для гелия равна 19,7 *эв*, а работа выхода чистой магниевой поверхности — 3,01 *эв*. Как и следует ожидать, разность этих двух величин составляет максимальную энергию электронов, равную 16,7 *эв*, что находится в хорошем согласии с измеренным значением максимальной кинетической энергии испускаемых электронов (16,8 *эв*).

Олифант не мог определить число испускаемых электронов при падении одного метастабильного атома на поверхность, так как ему не удалось измерить величину потока метастабильных атомов, падающих на мишень. Однако он установил, что для металлов, работа выхода которых резко отличается, как например для молибдена и магния, ток испускаемых электронов оставался одним и тем же.

Проводя эксперименты по изучению возбуждения электронным ударом метастабильных уровней гелия 2^3S и 2^1S (см. гл. 2, § 5, п. 4), Доррештейн

[52] оценил число электронов, испускаемых с поверхности платиновой мишени при попадании на нее одного метастабильного атома. Согласно его оценке, это число равно 0,24 для атомов гелия, находящихся в состоянии 2^3S, которое возбуждалось электронами с энергией 19,8 *эв* (эта энергия была слишком мала для возбуждения состояния 2^1S). Соответствующая цифра для атомов гелия, находящихся в состоянии 2^1S, составляет 0,48. Эти оценки основывались на абсолютном значении эффективного сечения возбуждения гелия, которое было измерено Майер-Лейбницом (см. гл. 2, § 5, п. 2), и были довольно грубыми, однако они, вероятно, давали правильный порядок величины[1]).

2. ОТРАЖЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ ОТ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Обращаясь снова к кривым фиг. 255, можно заметить, что при энергии около 6 *эв* приведенные кривые пересекают ось абсцисс и заходят в отрицательную область, что соответствует изменению направления тока. Это обстоятельство указывает на то, что испускаются коллектором и собираются мишенью электроны. Эти электроны возникают в результате столкновений рассеянных мишенью метастабильных атомов с коллектором. Если можно предположить, что доля метастабильных атомов, которая ответственна за испускание электронов, одинакова для столкновений этих атомов как с мишенью, так и с коллектором, то отношение электронного тока насыщения коллектора к сумме электронных токов насыщения мишени и коллектора (т. е. BC/AB на фиг. 255) является мерой доли метастабильных атомов, рассеиваемых в возбужденном состоянии. Для свежеосажденного слоя магния это отношение составляет около 0,23. Однако из кривых фиг. 255 ясно, что для более старого слоя магния эта величина соответственно больше.

Было обнаружено, что при отражении от молибденовой мишени это отношение значительно изменяется в зависимости от того, насколько тщательно обезгажена поверхность. Сразу после обезгаживания это отношение составляло 0,50, однако через несколько часов оно для ионов той же энергии уменьшалось до 0,10.

При любых экспериментах подобного типа очень трудно провести измерения скорости метастабильных атомов. Однако можно ожидать, что эта скорость возрастает пропорционально скорости положительных ионов, ответственных за возникновение метастабильных атомов. В табл. 59 приведены коэффициенты отражения метастабильных атомов He от поверхности

Таблица 59

Коэффициенты отражения метастабильных атомов He от поверхности молибденовой мишени

Энергия ионов, ответственных за возникновение метастабильных атомов, *эв*	Коэффициент отражения
2100	0,05
800	0,10—0,20
400	0,40—0,50
120	0,50

[1]) Испускание электронов с поверхности может также происходить под действием быстрых стабильных нейтральных атомов. Этот процесс по своей сути подобен процессу испускания электронов под действием положительных ионов. Исследованию этого явления посвящено очень мало работ, однако оно может использоваться в качестве метода регистрации при изучении процесса ионизации под действием быстрых нейтральных атомов (см. табл. 51).

молибденовой мишени в функции энергии положительных ионов, создающих метастабильные атомы.

Отсюда следует, что отражение, по-видимому, резко падает с ростом энергии падающих метастабильных атомов.

Олифант исследовал также зависимость коэффициента отражения от угла падения метастабильных атомов и обнаружил, что этот коэффициент заметно возрастает при увеличении угла падения. Полученные данные приведены в табл. 60.

Таблица 60

Зависимость коэффициента отражения метастабильных атомов He для молибденовой мишени от угла падения

Энергия положительных ионов, ответственных за появление метастабильных атомов, *эв*	Угол падения, *град*	Коэффициент отражения
600	0	0,10—0,30
600	45	0,15—0,40
600	75	0,40—0,60
200	0	0,40
200	45	0,40—0,70
200	75	0,60—0,90

Ясно, что для детального изучения взаимодействия метастабильных атомов с поверхностями требуется проведение еще очень большого числа экспериментальных работ.

§ 7. ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЯМИ

1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При столкновениях с поверхностью металла положительные ионы могут передавать электронам металла энергию, достаточную для выхода их с поверхности двумя различными путями. В первом случае передаваемая энергия обусловливается соответствующим уменьшением кинетической энергии движения иона относительно поверхности металла, тогда как во втором случае она обусловливается изменением электронной структуры иона. Кинетическая энергия движения иона при этом не меняется.

Первый механизм, ответственный за бо́льшую часть процессов вторичной электронной эмиссии, аналогичен механизму ионизации атома в результате ионных столкновений и обладает теми же основными особенностями. Для медленных ионов реакция протекает почти адиабатически, и результирующий выход испускаемых электронов очень мал. Этот выход ионов возрастает с увеличением энергии до некоторого плоского максимума, соответствующего энергии, равной нескольким тысячам *эв*, и затем медленно уменьшается. В § 2, п. 3 указывалось, что это в общем находится в согласии с результатами экспериментов. Область низких энергий слева от этого максимума является почти адиабатической областью. Для теоретической интерпретации этой области приближение Борна непригодно и должен быть использован метод возмущенных стационарных состояний.

Данная Вулдриджом теория вторичной электронной эмиссии под действием электронов, использующая приближение Борна, в этих условиях неприменима [1]). Для диапазона энергий, лежащих выше этого максимума, может быть использовано приближение Борна, однако до сих пор даже для этой области не было проведено детального теоретического рассмотрения. Капица [53] предположил, что вторичная электронная эмиссия, обусловленная быстрыми ионами, может рассматриваться как термоионная эмиссия, возникающая в результате очень интенсивного местного нагрева поверхности при поглощении ею кинетической энергии падающего иона. Хиппель [54, 55] разработал теорию интенсивного местного нагрева для объяснения явлений катодного распыления, которая будет приведена позднее при рассмотрении применения теории вторичной электронной эмиссии под действием положительных ионов.

Второй механизм ответственен за захват электронов положительными ионами и за испускание электронов под действием метастабильных атомов. В первом случае электрон металла захватывается в поле иона на возбужденный уровень, соответствующий такой же энергии. Этот процесс в точности эквивалентен процессу перезарядки в газах $A^+ + B \rightarrow A + B^+$, когда потенциалы ионизации атомов A и B равны. Испускание электрона с поверхности металла под действием метастабильного атома аналогично ионизации, например, атома аргона метастабильным атомом неона, что рассматривалось в гл. 7, § 9. При переходе атома из метастабильного состояния в основное электрону металла передается освобождаемая энергия, которая может оказаться достаточной для вырывания его из потенциального „ящика“. Для газов вероятности обеих этих реакций, являющихся аналогами рассматриваемых процессов, очень медленно уменьшаются с изменением скорости иона или атома, но для каждого столкновения они достаточно велики. Аналогичные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, применимы и для столкновений с металлами [2]).

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ РЕЗОНАНСНЫХ ПЕРЕХОДОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Энергетические соотношения для подобных „резонансных“ переходов впервые рассмотрели Олифант и Мун [7] при помощи модели потенциального „ящика“ в металле, описанной в гл. 5, § 3, п. 1.

Металл рассматривается как ящик, внутри которого потенциальная энергия электронов на величину D меньше энергии окружающего пространства. Электроны металла подчиняются распределению Ферми — Дирака, так что при абсолютном нуле максимальная энергия такого электрона равна μ. При более высоких температурах появляются электроны больших энергий, однако мы этого обстоятельства не будем учитывать. Та минимальная энергия, которая требуется для удаления электрона, в этом случае равна $D - \mu$ и является работой выхода φ поверхности металла.

Предположим, что положительный ион A^+ достигает поверхности. Пусть V_i — потенциал ионизации атома A, а V_e — потенциал возбуждения некото-

---

[1]) Механизм столкновений со свободными электронами металла, основанный на теории вторичной эмиссии под действием электронов, которую предложил Кадышевич, не должен иметь большого значения для процесса вторичной эмиссии под действием медленных ионов, так как в последнем случае энергия, передаваемая электрону в $4\,m/M$ раз меньше энергии падающего иона, где m и M — соответственно масса электрона и иона. Чтобы при данном типе столкновения электрон мог получить энергию, достаточную для выхода его из металла, падающий ион должен обладать энергией, равной многим тысячам *эв*.

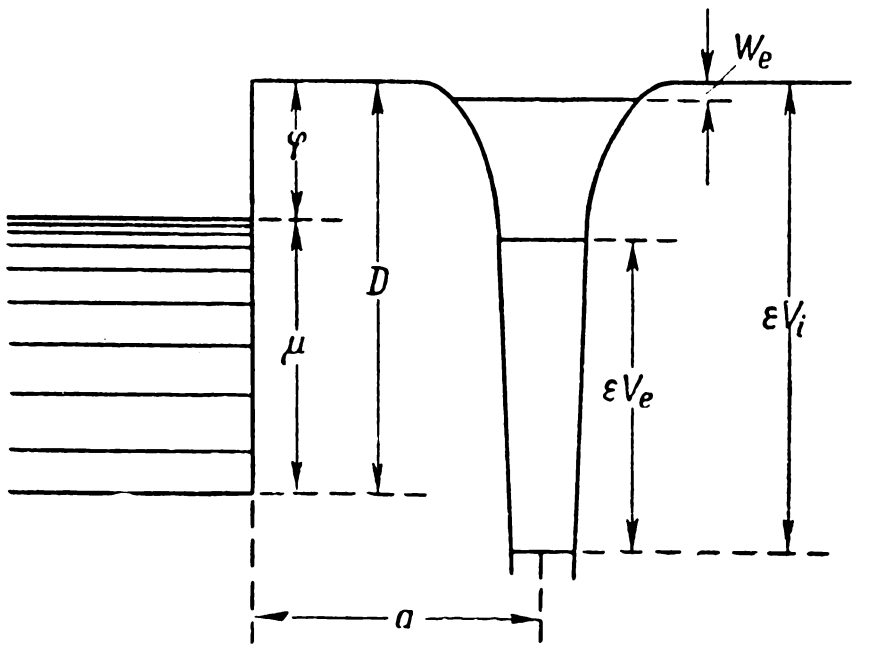
[2]) Различным вопросам теории и электронно-ионной эмиссии посвящены работы [132, 133].— *Прим. ред.*

рого возбужденного уровня этого атома. На фиг. 256 схематически показано поле и система энергетических уровней, соответствующих положению иона на расстоянии a от края поверхности металла. Если энергия уровня атома A (основного или возбужденного) такова, что она в точности равна энергии заполненного уровня распределения Ферми, то может иметь место переход электрона металла через потенциальный барьер на незаполненный уровень атома. Можно ожидать, что когда ион находится достаточно близко, то вероятность такого перехода велика, так как этот переход происходит между двумя состояниями с равной энергией. Переход на возбужденный уровень V_e имеет место при выполнении условия

(I) $D > \varepsilon (V_i - V_e) > \varphi$

(захват электрона положительным ионом).

Например, для иона He^+, находящегося вблизи поверхности Mo, $V_i = 24{,}47$ *в*, $V_e = 19{,}77$ *в*, $\varphi = 4{,}3$ *эв*, $D = 14$ *эв* и условие (I) выполняется. Уровень, который характеризуется значением $V_e = 19{,}77$ *в*, является метастабильным уровнем 2^3S. В результате такого процесса нейтральный атом перейдет в метастабильное состояние. Результаты Олифанта относительно возникновения метастабильных атомов He при столкновениях с поверхностью металла обусловлены тем, что некоторые ионы покидают поверхность металла в виде метастабильных атомов.



Фиг. 256. Схематическое изображение потенциальной энергии и электронных уровней в сложном поле металла и атома, находящегося на расстоянии a от поверхности этого металла.

Возбужденный атом может самостоятельно взаимодействовать с металлом, однако при этом в результате выделения дополнительной энергии при переходе атома из возбужденного состояния в нормальное может иметь место переход с испусканием металлом второго электрона. Соотношение для начальной и конечной энергий в этом случае имеет вид

$$\varepsilon V_e = D - E_i + E_f,$$

где E_i и E_f — соответственно начальная энергия электрона в металле и его конечная кинетическая энергия после испускания. Этот переход имеет место, когда выполняется условие

(II) $\varepsilon V_e > \varphi$ (испускание электрона под действием возбужденного атома с энергией возбуждения, равной εV_e).

Максимальная энергия испускаемого электрона определяется выражением

$$E_f(\max) = \varepsilon V_e - \varphi.$$

Вообще этот процесс невозможно отличить от процесса обмена, когда на свободный основной уровень возбужденного атома захватывается электрон металла, а энергия возбуждения затрачивается на испускание электрона с возбужденного уровня. При вычислении вероятности такого перехода рассматривается система с двумя электронами и принимаются в расчет условия симметрии. Для метастабильных атомов гелия прямой процесс имеет очень малую вероятность, так как он включает изменение спина электрона в возбужденном состоянии. Поэтому рассматривался только процесс обмена электроном.

Возбужденный атом может также захватит электрон с поверхности металла, образуя таким образом отрицательный ион. Этот процесс имеет место при выполнении условия

(III) $D > \varepsilon V_e + A > \varphi$ (захват электрона возбужденным атомом с образованием отрицательного иона),

где A — сродство электрона по отношению к атому.

В некоторых случаях, когда сродство электрона достаточно велико, а работа выхода поверхности соответственно мала, образование отрицательного иона может происходить при взаимодействии невозбужденного нейтрального атома с поверхностью металла. Этот процесс имеет место при выполнении условия

(IV) $D > A > \varphi$ (захват электрона невозбужденным атомом с образованием отрицательного иона).

Эти условия выполняются только в том случае, если на чистую поверхность щелочного металла падают атомы галоидов [1]).

Таким образом, испускание электрона с поверхности металла под действием положительных ионов может происходить в две стадии: процесс (I) с последующим за ним процессом (II). Процесс может протекать и в одну стадию, когда два электрона металла, движущиеся в сложном поле металла и положительного иона, взаимодействуют с этим полем. В результате такого взаимодействия один из электронов захватывается на свободный основной уровень иона, а другой — испускается с поверхности. Этот процесс обозначим (V).

Точно так же падающие положительные ионы могут отражаться в виде отрицательных ионов в результате сложного процесса, состоящего из процесса (I) с последующим за ним процессом (III). Вероятность такого процесса уменьшается вследствие того, что в общем случае $A < \varphi$ и, как это видно из фиг. 256, существует значительная вероятность перехода электрона обратно на один из свободных уровней распределения Ферми.

Образование отрицательного иона также может протекать в течение одного процесса, который включает взаимодействие двух электронов металла, подобно тому, как это имело место в процессе (V). Этот процесс обозначим (VI).

3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ОЦЕНКИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ „РЕЗОНАНСНЫХ“ ПЕРЕХОДОВ

Представляется весьма затруднительным разработать детальную теорию, на основании которой можно было бы определить вероятность захвата электрона данным положительным ионом или вероятность дезактивации данного метастабильного атома при столкновении его с поверхностью металла. В любом случае экспериментальных данных, пригодных для проверки строгой теории, оказывается недостаточно. Все, что было сделано до настоящего времени в теории, сводится к приближенному вычислению вероятностей $p(a)$ захвата электронов металла положительным ионом He^+ с последующим образованием метастабильного атома He. Расстояние такого иона от поверхности металла обозначим через a, а вероятности испускания электрона метастабильным атомом и захвата электрона атомом с образованием отрицательного иона — соответственно через $m(a)$ и $m^-(a)$.

---

[1]) Этот процесс может иметь место, когда нейтральные невозбужденные атомы галоидов падают на горячую поверхность вольфрама или молибдена, так как, хотя $A < \varphi$, некоторые электроны металла под действием высокой температуры переходят на более высокие возбужденные уровни, с которых возможен переход на соответствующие уровни атомов с образованием отрицательных ионов.

Если скорость иона относительно поверхности металла очень мала по сравнению со скоростью электронов металла, то с хорошей степенью точности можно предположить, что скорость ионов относительно металла оказывает пренебрежимо малое влияние на вероятности электронных переходов. Поэтому вероятность того, что положительный ион (движущийся со скоростью v), приближаясь на расстояние a к поверхности металла, нейтрализуется при дальнейшем приближении к поверхности на участке da, может быть принята равной $p(a)\,da/v$. Необходимо определить вероятность $P(a)\,da$ нейтрализации иона на расстоянии между a и $a+da$ от поверхности металла. Так как вероятность того, что ион достигнет точки, находящейся на расстоянии a от поверхности, не испытав нейтрализации, равна

$$1-\int_a^\infty P(a)\,da,$$

то

$$P(a)=\left[1-\int_a^\infty P(a)\,da\right]\frac{p(a)}{v}.$$

Если величина $P(a)$ известна, то из этого интегрального уравнения можно определить вероятность $p(a)$. Среднее расстояние, на котором может наблюдаться нейтрализация, определяется выражением

$$\bar{a}_p=\int_0^\infty a\,P(a)\,da.$$

Аналогичный анализ используется также для определения вероятностей переходов $M(a)$ и $M^-(a)$, относящихся к метастабильным атомам при средних расстояниях, соответствующих этим переходам $\bar{a}_m$ и $\bar{a}_m^-$.

Кобас и Лэмб [56], используя обычную формулу квантовой механики для вероятности перехода, провели приближенное вычисление значений $p(a)$ и $m(a)$ для He; при этом неизбежно для волновых функций электронов металла должно быть использовано довольно грубое приближение. При этом оказывается, что средний путь нейтрализации $\bar{a}_p$ положительных ионов составляет 5,8 и $3{,}2\cdot10^{-8}$ *см* соответственно для ионов с энергией 0,02 и 1800 *эв*, что намного превышает средние расстояния нейтрализации метастабильных атомов той же энергии, равных соответственно 1,0 и $0{,}05\cdot10^{-8}$ *см*.

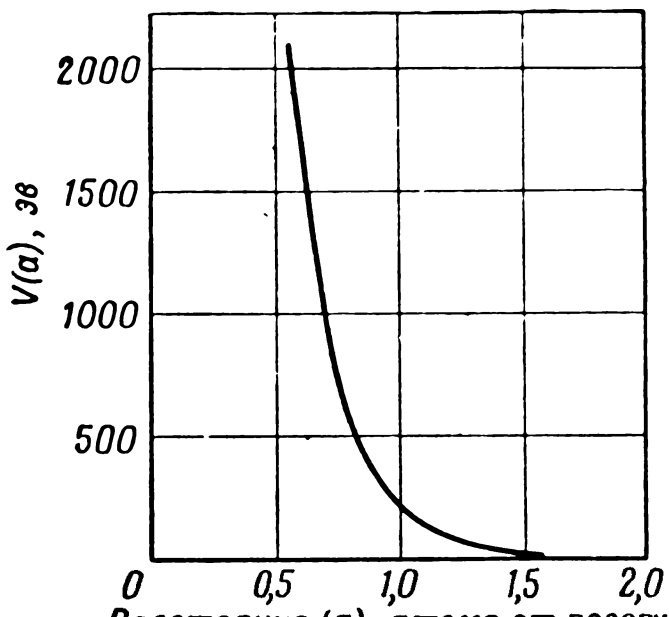
Найденные значения получены в предположении, что процесс вырывания электронов из металла ионами He^+ протекает в две стадии. Сначала ион нейтрализуется (обычно на сравнительно большом расстоянии от поверхности), образуя метастабильный атом. Если этот атом подходит достаточно близко к поверхности, то он дезактивируется с испусканием электрона. Так как значение $\bar{a}_p$ сравнительно велико, то можно предположить, что, если такой процесс энергетически возможен, все ионы пучка должны были бы полностью превратиться в метастабильные атомы. Тот факт, что этот процесс протекает не так, должен указывать на существование значительной вероятности обратных переходов, приводящих к ионизации атома в результате захвата атомного электрона на один из свободных уровней в металле.

Если известна вероятность $r(E)$ отражения метастабильного атома данной энергии E от поверхности металла без дезактивации, то, решая уравнение

$$\int_{a_c}^\infty M(a)\,da=1-r(E),$$

можно определить такое наименьшее расстояние от поверхности a_c, на которое может приблизиться метастабильный атом с энергией E. Если такие вычисления могут быть проведены для достаточно широкой области энергий E, то ока-

зывается возможным определить потенциальное поле $V(a)$ металла, которое воздействует на атом, находящийся на расстоянии a. Кобас и Лэмб применили этот метод расчета для He, используя значения коэффициентов отражения, найденные Олифантом в результате грубой оценки (см. табл. 59). Однако их результатам, приведенным на фиг. 257, следует придавать лишь иллюстративное значение.



Фиг. 257. Кривая энергии взаимодействия $V(a)$ между металлом и метастабильным атомом He, находящимся на расстоянии a от поверхности металла.

Эта кривая была получена на основании измеренных значений коэффициентов отражения метастабильных атомов различных энергий.

До сих пор еще нет удовлетворительной теории углового распределения и распределения по скоростям испускаемых электронов.

Смит [57] исследовал процесс, когда энергия возбужденного атома затрачивается на вырывание электрона с поверхности металла и происходит образование отрицательного иона [см. выше процесс (III)]. Автор вычислил величину $m^-(a)$ в случае падения ионов Hg^+ и H^+ на поверхность никеля. Он определил, что для ионов Hg^+ с энергией 200 *эв*, падающих на никелевую мишень, средняя вероятность отражения их в виде отрицательных ионов достигает $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, в то время как экспериментальное значение, полученное Арно и Милиганом [34], составляет $0{,}64 \cdot 10^{-3}$. Он указал также на то, что при падении ионов H_2^+ на никелевую поверхность следует ожидать, что вероятность образования ионов H^- будет очень малой (как это и наблюдалось), так как единственным возможным механизмом такого процесса, по-видимому, является возбуждение падающих ионов H_2^+ при столкновении их с поверхностью или же одновременный захват двух электронов металла [процесс (VI)]. Никаких вычислений, относящихся к этому процессу, не проводилось.

Одним из недостатков метода вычислений, о которых говорилось выше, являлось то обстоятельство, что в них не учитывались потери энергии падающего иона при взаимодействии его с кристаллической решеткой металла. Это должно было бы означать, что частицы, отраженные от мишени, обладают теми же скоростями, что и падающие. Однако было показано, что по крайней мере для случая отражения положительных ионов и образования отрицательных ионов этого, безусловно, не наблюдается. В своей теории образования отрицательных ионов Смит ввел специальное эмпирическое выражение для учета таких изменений скорости.

Никаких вычислений, относящихся к вероятности испускания отрицательных ионов слоем, адсорбированным на поверхности металла при попадании на него положительных ионов, проведено не было. Возможно, что этот процесс может проходить в три стадии. Сначала падающий положительный ион захватывает электрон на один из метастабильных уровней [процесс (I)], затем через столкновение 2-го рода метастабильный атом передает свою энергию возбуждения адсорбированному на поверхности атому, и, наконец, этот атом, захватывая электрон с поверхности, образует отрицательный ион.

Хотя теоретические расчеты и указывают, что описанные выше процессы важны, тем не менее ясно, что требуется проведение еще очень большого количества работ для полного объяснения экспериментальных результатов, относящихся к взаимодействию положительных ионов с поверхностями металлов [1]).

[1]) Теории электронной эмиссии под действием медленных положительных ионов посвящена большая статья Хагструма [134].— *Прим. ред.*

§ 8. РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КАТОДА. МЕХАНИЗМ СЧЕТЧИКА ГЕЙГЕРА—МЮЛЛЕРА

Положения, рассмотренные в § 7, находят интересное применение для объяснения механизма тушения разряда в счетчике Гейгера — Мюллера. Счетчик представляет собой металлический цилиндр диаметром в несколько *см*, вдоль оси которого натянута металлическая нить толщиной в несколько дясятков μ. Этот цилиндр заполняется аргоном или другим инертным газом под давлением около 10 *см рт. ст.* Между нитью и цилиндром, которые здесь играют роль электродов, прикладывается разность потенциалов порядка 1000 *в*; катодом при этом является металлический цилиндр. Под действием ионизующей частицы, проходящей через счетчик, в объеме возникает целый ряд электронов, которые, ускоряясь по направлению к нити, создают дополнительно большое количество ионов в области сильного поля вблизи нити. Коэффициент усиления в действующих счетчиках часто достигает величины порядка $10^8 — 10^{12}$. Вокруг нити образуется оболочка из положительных ионов, которая движется к катоду и приводит к протеканию тока по внешней цепи.

Некоторые положительные ионы, поступая на катод, вызывают появление вторичных электронов, которые, ускоряясь по направлению к нити, приводят к повторению этого процесса. Таким образом, обычно процесс пробоя, раз начавшись, будет продолжаться. В более ранних моделях счетчиков пробой прекращался вследствие прохождения тока катода через большое сопротивление ($10^9 — 10^{10}$ *ом*). Падение напряжения на этом сопротивлении уменьшало действующий потенциал между нитью и катодом, что приводило к тушению разряда. При наличии такого большого сопротивления во внешней цепи постоянная времени счетчика составляла примерно 0,1 *сек*, благодаря чему невозможно было достигнуть скорости счета в несколько сот импульсов в 1 *мин*.

Трост [58] показал, что при введении в объем счетчика некоторого количества паров спирта или какого-либо другого многоатомного газа счетчик может быть сделан самогасящимся; при этом отпадает необходимость в большом сопротивлении и достигается очень высокая скорость счета. Для наполнения самогасящегося счетчика с успехом может быть применен такой газ, как метан или смесь, состоящая из аргона ($90^0/_0$) и паров спирта ($10^0/_0$).

Роль многоатомных газов в самогасящихся счетчиках была рассмотрена Корфом и Презентом [59].

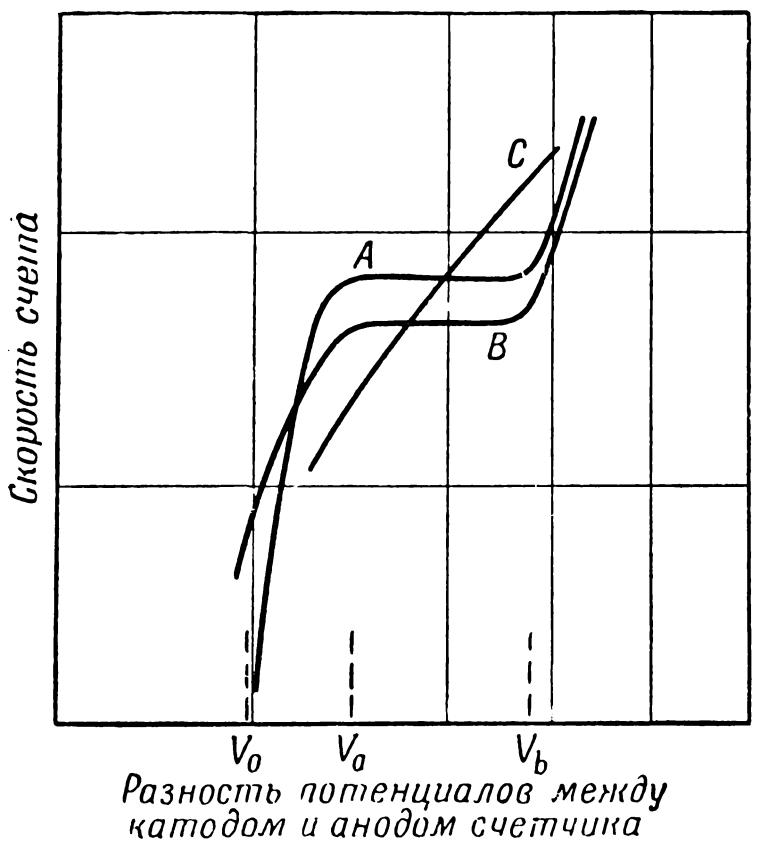
Так как разряд в счетчике, наполненном аргоном, продолжается после прохождения инициирующей разряд ионной оболочки за счет вторичной эмиссии катода, то в самогасящемся счетчике вторичная эмиссия должна прекращаться из-за наличия многоатомного газа или пара. Благодаря сравнительно высокому давлению газа в счетчике положительные ионы достигают катода со средней кинетической энергией примерно 0,1 *эв*, так что механизм вторичной электронной эмиссии может обусловливаться только комбинацией процессов (I) и (II) (см. § 7, п. 2). Сначала положительный ион, находящийся на расстоянии около $5 \cdot 10^{-8}$ *см* от стенки, захватывает из катода электрон на возбужденный уровень и нейтрализуется. Чтобы мог иметь место процесс (II) — испускание электрона металлом, — возбужденный атом должен приблизиться к поверхности на расстояние примерно 10^{-8} *см*. Если возбужденный атом обладает энергией около 0,1 *эв*, то время между процессами нейтрализации и испускания электрона составляет примерно $2 \cdot 10^{-12}$ *сек*. Если счетчик наполнен аргоном, радиационное время жизни возбужденного состояния, образовавшегося при нейтрализации, составляет 10^{-7} *сек*. Таким образом,

энергия большинства атомов аргона затрачивается на освобождение электронов с поверхности катода.

С другой стороны, если счетчик наполнен метаном, потенциал ионизации которого составляет 14,5 *эв*, а катод изготовлен из меди, работа выхода которой равна 4,2 *эв*, то при нейтрализации могут образоваться молекулы метана в возбужденном состоянии с энергией 10,3 *эв*. Однако спектроскопические данные указывают на то, что возбужденные молекулы метана с энергией возбуждения, превосходящей 8,5 *эв*, диссоциируют за время порядка 10^{-13} *сек*[1]). Сравнивая эту величину с временем между нейтрализацией и испусканием электрона, равным $2 \cdot 10^{-12}$ *сек*, можно убедиться, что только одна из 10^9 молекул дает начало вторичной эмиссии.

Среднее число ионов в оболочке, возникших в результате первичной лавины и достигших катода, по порядку величины составляет 10^9. Несмотря на то, что эти цифры только приблизительные, этого достаточно, чтобы показать, что очень многие регистрируемые частицы создают одиночные импульсы, которые не затягиваются от действия вторичной эмиссии.

Чтобы объяснить самогасящее действие счетчиков, наполненных смесью аргона и паров спирта, следует предположить, что, хотя большинство первичных положительных ионов и является ионами Ar^+, тем не менее возможен процесс их перезарядки с молекулами спирта, так как потенциал ионизации молекулы C_2H_5OH меньше потенциала ионизации Ar. С другой стороны, обратный процесс обмена зарядом невозможен энергетически, так как средняя энергия положительных ионов составляет только малую долю *эв*. Следовательно, когда пучок положительных ионов достигает катода, он почти полностью состоит из ионов спирта, процесс диссоциации которых после захвата ими электрона протекает так же, как это было описано для метана[2]).



Фиг. 258. Зависимость скорости счета счетчика, наполненного метаном, от разности потенциалов между его катодом и анодом.

Существует обширный экспериментальный материал, подтверждающий теорию Корфа и Презента. Если счетчик облучается источником постоянной интенсивности, то, построив зависимость скорости счета от разности потенциалов между катодом и нитью, получим кривую, подобную кривой *A* на фиг. 258. Эта кривая представляет собой действительную зависимость, полученную для счетчика, наполненного чистым метаном при давлении 9 *см рт. ст.* Счетчик не регистрирует излучения, пока приложенная к нему разность потенциалов не достигнет определенного значения, равного V_0. Затем в диапазоне значений потенциалов от V_0 до

[1]) Возбужденные молекулы могут возникать с энергией возбуждения, меньшей $I - D$, где D — глубина распределения Ферми. Если эта энергия меньше 8,5 *эв*, то образовавшееся возбужденное состояние может и не приводить к диссоциации. Это обстоятельство могло бы аннулировать некоторые выводы. Однако вследствие того, что процесс самогашения все же имеет место, отсюда следует, что такое состояние не достигается.

[2]) В счетчиках, наполненных смесью газов, разряд может также продолжаться под действием фотонов, испускаемых возбужденными атомами аргона первичной лавины. При этом предполагается, что излучение поглощается молекулами спирта и что возникающая в результате этого фотодиссоциация молекул происходит раньше, чем процесс испускания фотоэлектронов поверхностью под действием возбужденных молекул.

V_a скорость счета резко возрастает. В области потенциалов от V_a до V_b шириной около 50—100 *в* скорость счета не зависит от приложенной разности потенциалов; при еще большем увеличении потенциала скорость счета снова резко возрастает. Область между V_a и V_b является рабочей областью счетчика и называется „плато“. При увеличении напряжения от V_a до V_b среднее число положительных ионов, достигающих катода за единичный импульс, увеличивается от 10^9 до 10^{10}. В результате можно было бы ожидать, что между V_a и V_b увеличивается число многократных импульсов. Это действительно наблюдается.

Приведенная на фиг. 258 кривая *B* получена для того же счетчика, дополнительно наполненного аргоном при парциальном давлении 1,5 *см рт. ст.* При этом изменения протяженности „плато“ не наблюдается. Потенциал ионизации аргона выше потенциала ионизации метана, и поэтому положительные ионы, достигающие катода, почти целиком представляют собой ионы метана. Кривая *C* получена для счетчика, наполненного дополнительно водяным паром при давлении 1,5 *см рт. ст.* „Плато“ при этом отсутствует. Потенциал ионизации водяного пара ниже потенциала ионизации метана, и, следовательно, в этом случае положительные ионы достигают катода преимущественно в виде ионов водяного пара, которые не в состоянии подавить вторичную эмиссию.

Более веские доказательства, подтверждающие эту теорию, привели Фридланд [60] и Фармер и Браун [61], которые с помощью масс-спектрографа исследовали природу молекул в счетчике в различных стадиях его времени жизни. Они убедительно доказали, что в течение времени жизни счетчика заметно уменьшается концентрация многоатомного газа и увеличивается количество продуктов диссоциации. Убывание гасящего газа является одним из недостатков счетчиков такого типа.

§ 9. КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ [1])

1. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ

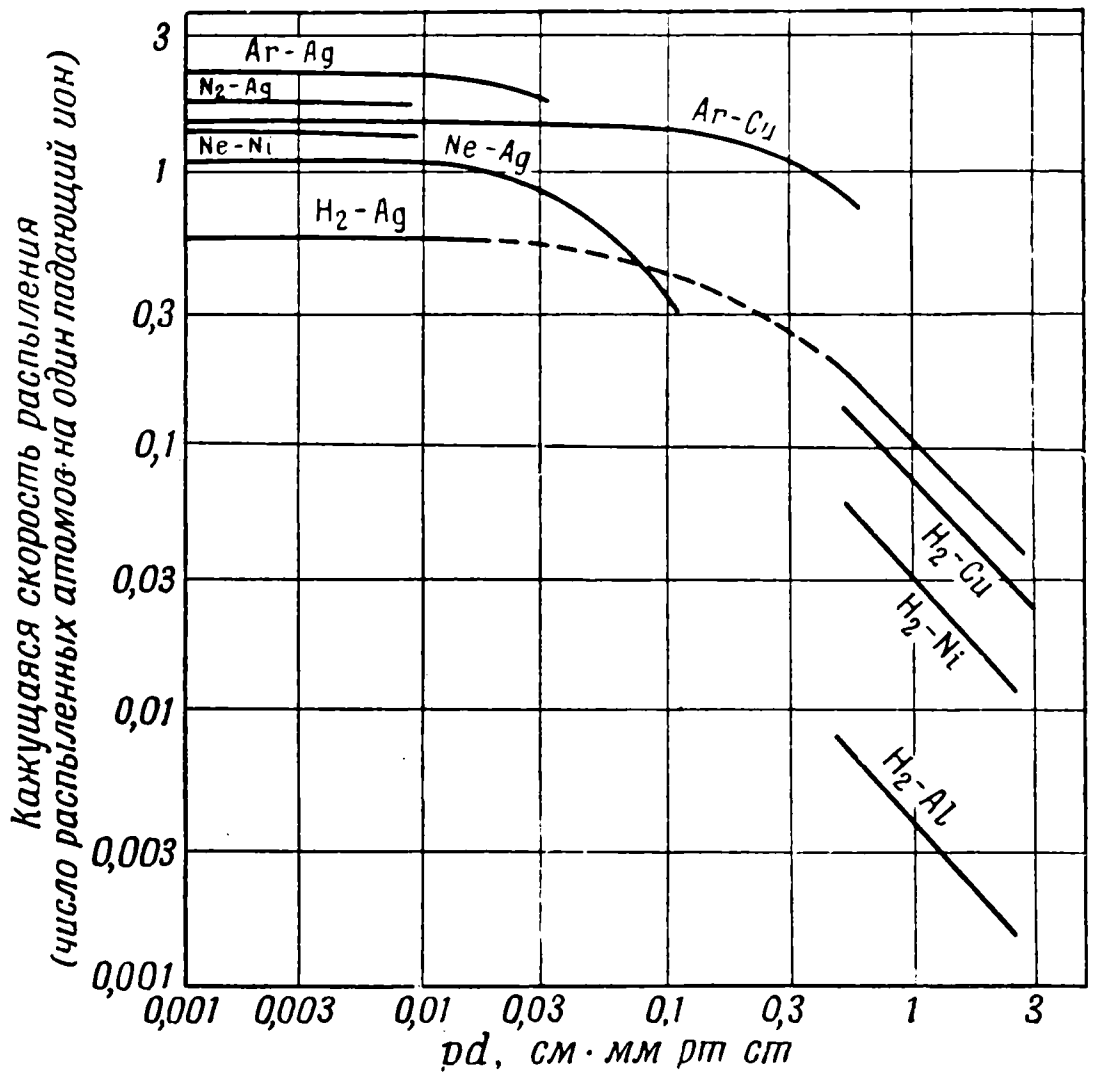
Явление катодного распыления известно уже около 100 лет, его впервые наблюдали Гроув [63] в 1852 г. и Плюкер [64, 65] в 1858 г. За это время были проведены многие сотни исследований, посвященных изучению этого явления. Поэтому неожиданным оказывается то обстоятельство, что даже сейчас еще нельзя сказать, что это явление полностью понятно, так как до сих пор надежные данные относительно величин, характеризующих этот эффект, получены только для некоторых типов ионов и для катодов, изготовленных из ограниченного числа материалов.

При изучении процесса катодного распыления возникали трудности, связанные с тем, что обычно при проведении подобных измерений в условиях газового разряда использовалось давление порядка 1 *мм рт. ст.*, что приводило к тому, что средняя газокинетическая длина свободного пробега l была мала по сравнению с размерами камеры. При этих условиях распыленные катодом атомы сталкивались с молекулами газа в разрядной трубке, так что многие из этих атомов диффундировали обратно к катоду и в конце концов попадали на него. Поэтому истинная скорость потери вещества катодом определяется разностью скоростей распыления и обратной диффузии. Скорость процесса обратной диффузии явно зависит от давления газа в разряде и от геометрии. В результате этого кажущаяся скорость распыления при уменьшении давления возрастает. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока средняя длина свободного пробега не сравняется по порядку величины с размерами камеры, в которой происходит распыление.

[1]) В работе [62] имеется глава, специально посвященная этому вопросу.

При дальнейшем уменьшении давления скорость распыления уже не будет зависеть от давления.

На фиг. 259 приведены кривые, которые получили Пеннинг и Моубис [66] при обработке экспериментальных результатов Гюнтершульце и Мейера [67] по исследованию влияния геометрии разрядной трубки на скорость распыления. На этих кривых представлены зависимости скорости распыления под



Фиг. 259. Зависимость скорости распыления от величины произведения давления на расстояние между катодом и анодом.
Эта кривая иллюстрирует влияние процесса диффузии.

действием положительных ионов с энергией 500 *эв* от величины произведения pd, где p — давление газа в *мм рт. ст.*; d — расстояние между катодом и анодом. На оси ординат отложено кажущееся число распыленных атомов (приходящихся на один падающий положительный ион), оцененное по току мишени. Эта величина не равна в точности истинной скорости распыления, так как при этом не вводилось поправок, учитывающих влияние вторичной электронной эмиссии на ток катода и на ту долю распыленных атомов, которая возвращается обратно на мишень.

Для малых значений pd, когда $l \gg d$, кажущаяся скорость распыления не зависит от величины pd. Однако когда величина pd возрастает и длина пробега l становится сравнимой или даже меньше расстояния d, то благодаря обратной диффузии распыленных частиц кажущаяся скорость распыления начинает заметно уменьшаться.

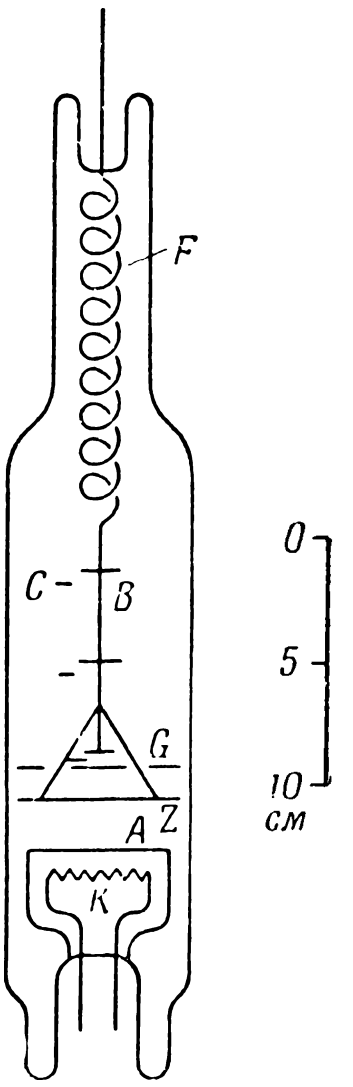
Некоторые исследователи пытались устранить эффект обратной диффузии, используя в приборе для изучения распыления в качестве катода тонкую нить. Если эту нить сделать достаточно тонкой, то можно ожидать, что вероятность попадания распыленных атомов на мишень в результате обратной диффузии будет очень мала. Так, для изучения распыления тория с торированной поверхности вольфрама Кингдон и Ленгмюр [68, 70] использовали в качестве катода проволочную нить и измеряли скорость потери тория катодом по наблюдавшемуся изменению термоионной эмиссии. В целой серии измерений, тщательно проведенных научными силами „Дженерал электрик“

(Лондон) [71], для этих целей применялся триод; при этом измерялось распыление с проволочной сетки. Ионизация в этом триоде возникала под действием разности потенциалов, приложенной между катодом и анодом. Отрицательно заряженная сетка вытягивала из газа ионы, и скорость распыления измерялась по изменению электрического сопротивления этой сетки.

Однако Фетц [72] показал, что даже в случае бомбардировки проволочной нити положительными ионами в условиях глубокого вакуума, при котором процесса диффузии быть не может, скорость распыления очень тонкой молибденовой нити была в 4—5 раз больше скорости, которая наблюдалась в случае плоской поверхности молибдена. Таким образом, можно ожидать, что скорость распыления, измеренная при помощи метода „тонких проволок", должна отличаться от этих скоростей для плоских катодов.

Хотя измеренная скорость распыления катода при тлеющем разряде, казалось бы, должна существенно зависеть от условия разряда и от геометрии, тем не менее можно ожидать, что относительные скорости распыления различных материалов под действием атомов одного и того же сорта не будут зависеть от этих факторов. Однако результаты различных исследователей по измерению относительной скорости распыления сильно отличаются друг от друга. Причина этого заключается в том, что в процессе распыления большую роль играют условия на поверхности катода. Наличие на поверхности оксидированного слоя резко уменьшает скорость распыления.

Многие исследователи обнаружили, что при бомбардировке катода положительными ионами скорость распыления увеличивается и по истечении некоторого времени достигает постоянного значения. Это объяснялось тем, что в результате бомбардировки с катода удаляется адсорбированный слой газа. Однако Гюнтершульце [73] предположил, что изменение скорости распыления в зависимости от продолжительности бомбардировки возникает вследствие изменения природы поверхности катода в результате обратной диффузии распыленного материала на мишень и осаждения его в виде порошка.

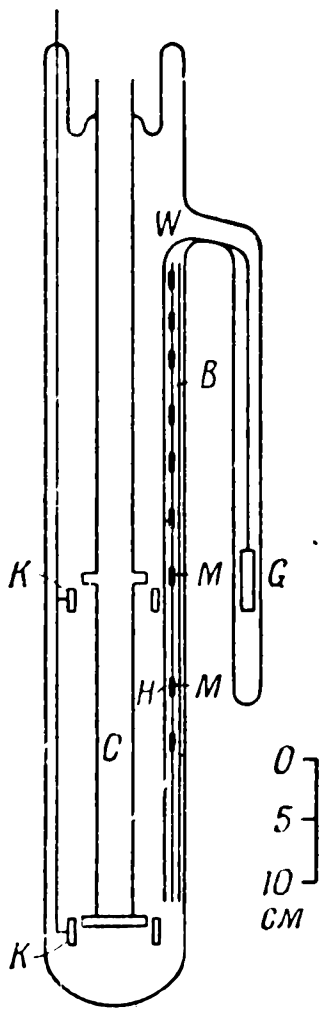


Фиг. 260. Схема прибора Гюнтершульце и Мейера для исследования скорости распыления.

На основании рассмотренных положений можно сделать вывод, что наиболее надежные измерения скорости распыления могут быть выполнены при таких малых давлениях, когда процесс диффузии не имеет большого значения. Для этой цели необходимо вытягивать ионы из плазмы и ускорять их в направлении электрода, который используется для измерения скорости распыления и расположен вне области разряда. В соответствии с этим Гюнтершульце и Мейер [67] проводили измерения в таких условиях, когда давление вблизи области распыления составляло примерно 10^{-3}—10^{-4} *мм рт. ст.* На фиг. 260 приведено схематическое изображение прибора, использованного этими исследователями. Разряд осуществляется между накаливаемым катодом *K* и серебряным анодом *A*. Ионы вытягиваются анодом и ускоряются по направлению к электроду *Z*, служащему для измерения распыления. Электрод *Z* подвешен на пружине *F*, которая представляет собой пружинные весы для определения потери вещества электрода. Перемещения электрода *Z*, обусловленные потерей веса, измеряются при помощи трех небольших указателей *B*, расположенных на подвижной части, и трех неподвижных указателей *C*, закрепленных на стеклянной стенке колбы. Стеклянная пластина *G* препятствует попаданию плазмы в верхнюю часть колбы и облег-

чает центрирование. Было обнаружено, что скорость распыления серебра под действием ионов аргона в области ниже 0,01 *мм рт. ст.* не зависела от давления.

Исследование процесса распыления в условиях глубокого вакуума было также проведено Олифантом [74], который использовал для этого положительные ионы щелочных металлов, испускаемые источником Кунсмена. Несколько позже Тимошенко [75] изучал распыление под действием ионов аргона, причем распыленные частицы вытягивались из разряда в аргоне и поступали в область, где поддерживался высокий вакуум. Пеннинг и Моубис [66] провели также тщательные измерения скорости распыления меди под действием ионов аргона в вакууме.



Фиг. 261. Схема прибора, использованного Пеннингом и Моубисом, для измерения скорости распыления.

Одной из трудностей, возникающей при определении скорости распыления, является измерение истинного тока положительных ионов, падающих на металл. В частности, при измерении первичного ионного тока вводилась поправка, учитывающая вклад вторичных электронов. Прикладывая задерживающее поле, Тимошенко мог измерять вторичный электронный ток. При помощи магнитного поля Пеннинг и Моубис отклоняли вторичные электроны обратно к катоду. Гюнтершульце и Мейер [67] вторичные электроны включали в значение измеренного первичного тока.

На фиг. 261 изображен прибор, который использовали Пеннинг и Моубис. Катод *C* представляет собой охлаждаемый водой медный цилиндр, оканчивающийся двумя плоскими пластинами. При помощи электролиза эти пластины были покрыты слоем исследуемого вещества. Количество распыленного вещества в процессе проведения эксперимента определялось по увеличению веса маленьких слюдяных дисков *M*. Эти диски закреплялись на проволочной нити *W*, которая могла передвигаться внутри полого держателя *B*, имеющего небольшое окно *H*. Перемещая магнит, находящийся снаружи трубки, можно было изменять положение противовеса *G*, чем достигалось совмещение слюдяных дисков с окном *H*. В качестве анода использовались два кольца *K*. Так как под действием аксиального магнитного поля эффективная длина траектории электрона между катодом *C* и анодом *K* увеличивается, эксперименты можно проводить при более низких давлениях, чем в отсутствие этого поля. Применение магнитного поля создает ряд дополнительных преимуществ, заключающихся в том, что при этом резко уменьшается значение вторичной электронной эмиссии с катода, а также оказывается возможным изменять независимо такие параметры газового разряда, как плотность тока, разность потенциалов и давление. В обычном тлеющем разряде независимо изменять можно только две из этих трех величин.

Гюнтершульце [76, 77] описал другое интересное устройство, которое, несмотря на наличие эффекта диффузии, давало возможность измерять скорости распыления в условиях газового разряда. Медная нить *F*, использующаяся в качестве анода, натягивается вдоль оси трубки *T* (играющей роль катода), изготовленной из материала, скорость распыления которого исследуется. Распыляющееся вещество будет до тех пор создавать избыточное давление внутри этого прибора, пока не установится равновесие. При этом количество вещества, осажденного в единицу времени на 1 $см^2$ поверхности катода, в точности равно количеству вещества, распыленного с 1 $см^2$ в единицу времени. Если предположить, что то давление, которое обусловливается распыленным материалом, в любой точке разряда одинаково, то скорость

осаждения на единицу поверхности проволочной нити также равна скорости распыления с единицы поверхности. Измеряя через некоторое время увеличение веса проволочной нити и делая соответствующее допущение относительно вторичной электронной эмиссии, можно вычислить скорость распыления. Используя этот метод, Гюнтершульце получил значение скорости распыления меди под действием ионов аргона, которое в пределах 1,5% согласуется со значением, полученным Пеннингом и Моубисом [66] в условиях глубокого вакуума. Однако ясно, что необходимо провести более точные измерения распыления в условиях глубокого вакуума. Учитывая, что методы получения ионных пучков сейчас доступны многим лабораториям, можно ожидать,что проведение подобных экспериментов не задержится на длительный срок [1]).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЦЕССА РАСПЫЛЕНИЯ

Зависимость скорости распыления от энергии ионов. Многие исследователи обнаружили, что при энергии падающих ионов до нескольких тысяч *эв* эта зависимость описывается выражением

$$S = a(V - V_0),$$

где S — число распыленных атомов, приходящихся на один падающий ион; V — разность потенциалов между катодом и анодом; a и V_0 — постоянные. Для многих веществ значение V_0 составляет примерно 100 *в*. Однако следует помнить, что при проведении экспериментов, касающихся установления этого соотношения в качестве электрода для исследования распыления, использовался катод тлеющего разряда. Таким образом, имел место значительный разброс по энергиям положительных ионов, падающих на этот катод.

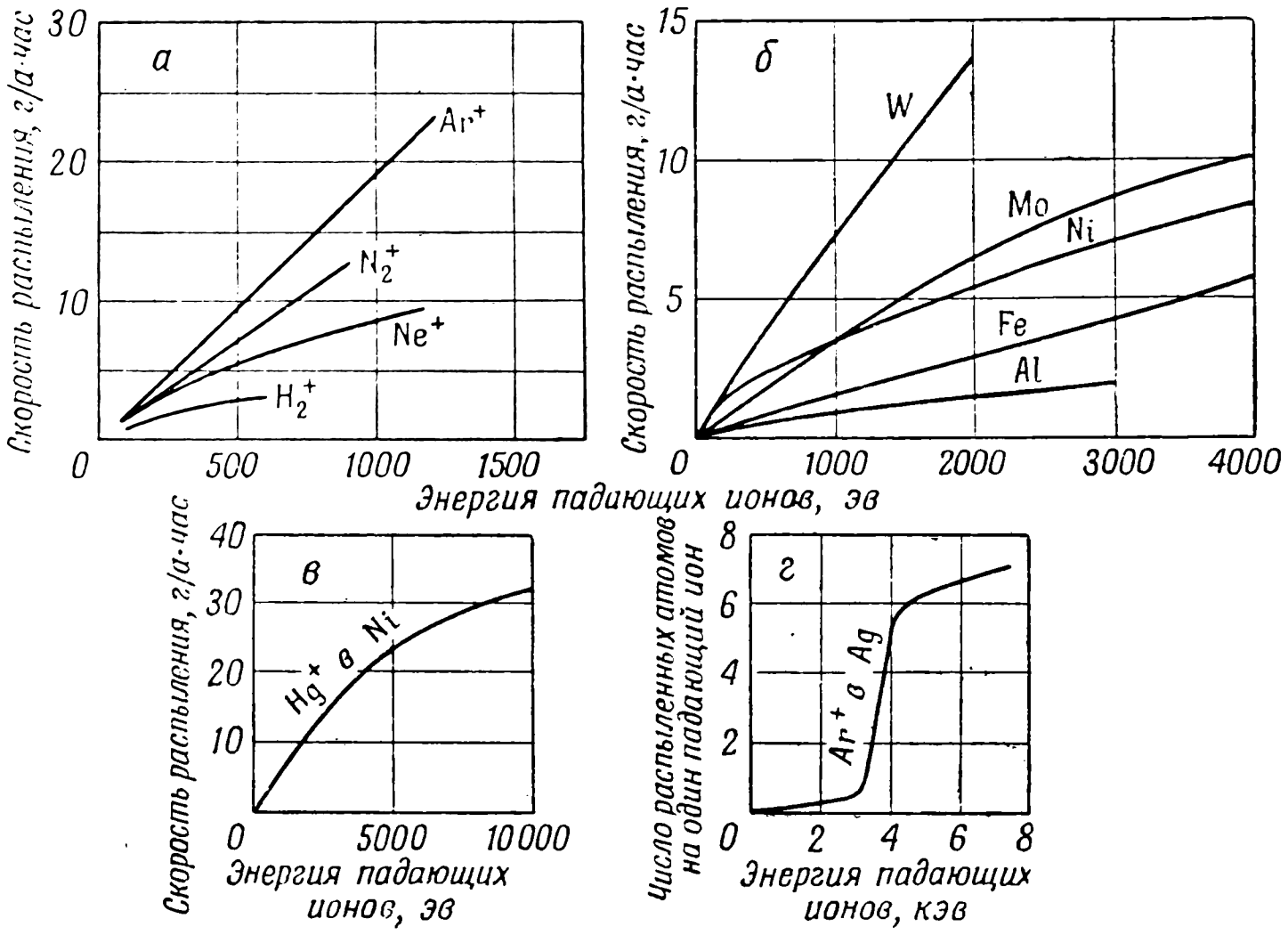
При проведении измерений по распылению меди под действием ионов Ne, Ar, He и H_2 по „равновесному“ методу Гюнтершульце также получил соотношение того же вида; величина V_0 составляла при этом около 300 *в*. Однако эксперименты, ранее проведенные Гюнтершульце совместно с Мейером в условиях более высокого вакуума, показали, что зависимости величины S от энергии ионов при значении энергий вплоть до 1000 *эв* обычно имели вид прямых линий, проходящих через начало координат. При более высоких энергиях наблюдалось менее быстрое возрастание скорости распыления.

На фиг. 262 приведены типичные кривые зависимостей скорости распыления от энергии падающих ионов, которые получили Гюнтершульце и Мейер [67] и Пеннинг и Моубис [66] для различных веществ, бомбардируемых ионами Ar^+, N^+, Ne^+, H_2^+ и Hg^+. Тимошенко [75] получил совершенно иной вид зависимости скорости распыления серебра от энергии ионов аргона. При энергии ионов около 3 *кэв* на этой кривой наблюдается резкий подъем. Однако в экспериментах Тимошенко имела место некоторая неопределенность в отношении измерения истинного тока ионов, падающих на поверхность образца. Этот ток не измерялся непосредственно, а оценивался в предположении, что его величина не изменяется для всего диапазона энергий ионов. Так как при некоторых энергиях падающих ионов это предположение не оправдывалось, то это могло служить причиной появления некоторой неопределенности в форме зависимости скорости распыления от энергии.

Следует напомнить, что на фиг. 262 приведены кривые измеренной скорости распыления. Эти результаты были получены при проведении таких экспериментов, когда измеренный кажущийся ток положительных ионов содержал составляющую, обусловленную вторичными электронами. При увеличении энергии ионов значение этого вклада возрастает. Поэтому истинная скорость распыления должна быть больше кажущейся, и отноше-

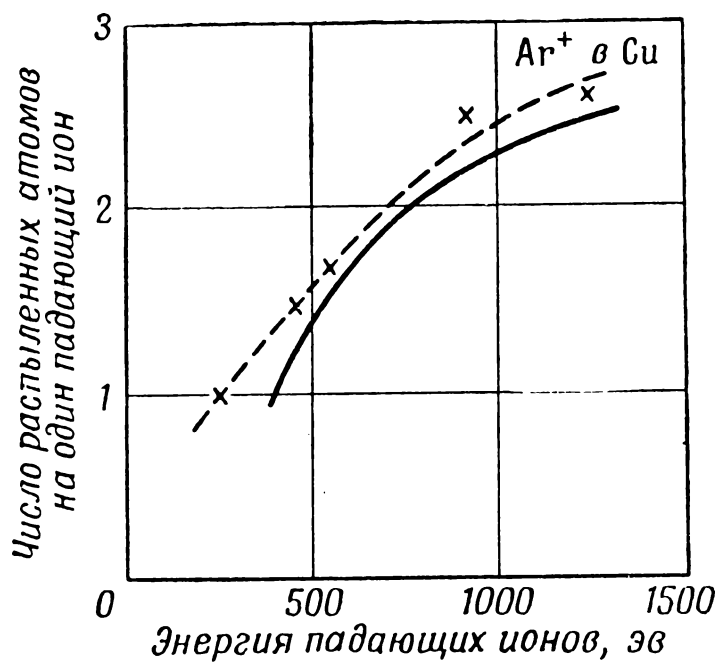
[1]) В работе [135] исследовалось катодное распыление в припороговой области методом радиоактивных изотопов.— *Прим. ред.*

ние этих двух величин увеличивается по мере возрастания энергии ионов. Таким образом, зависимость истинной скорости распыления от энергии ионов, по-видимому, еще более близка к линейной, чем зависимости, приведенные на фиг. 262 [1]).



Ф и г. 262. Наблюденные зависимости скорости распыления от энергии ионов.

а — распыление мишени из Ag под действием ионов H_2^+, Ne^+, N_2^+ и Ar^+; *б* — распыление мишеней из W, Mo, Ni, Fe, Al под действием ионов Hg^+; *в* — распыление мишени из Ni под действием ионов Hg^+; *г* — распыление мишени из Ag под действием ионов Ar^+ (результаты Тимошенко).



Ф и г. 263. Зависимость скорости распыления Cu от энергии ионов под действием ионов Ar^+.

Сплошная кривая—результаты Пеннинга и Моубиса, *пунктирная* — данные Гюнтершульце и Мейера.

Фиг. 263 иллюстрирует результаты измерений скорости распыления меди под действием ионов Ar^+, которые получили Гюнтершульце и Мейер и Пеннинг и Моубис. Эти результаты указывают на то, что при проведении таких измерений данные, полученные различными исследователями, согласуются.

В значении величин, приведенных на фиг. 263, поправки, учитывающие вторичную электронную эмиссию, не вводились.

Изменения скорости распыления в зависимости от природы распыляемого вещества. В табл. 61 приведены данные, касающиеся влияния распыляемого вещества на скорость распыления. Эти данные получены для падающих ионов различных элементов. Табл. 61 не охватывает результатов всех проведенных измерений. В этой таблице приведены данные только таких

[1]) См. по этому вопросу работу [136].— *Прим. ред.*

исследований, в которых влияние процесса диффузии, уменьшающее кажущуюся скорость распыления, было несущественным. Величины ϑ_{500} и γ представляют собой соответственно истинное число распыленных атомов на один падающий ион и коэффициент вторичной эмиссии. Эти данные относятся к энергии падающих ионов, равной 500 *эв*.

Таблица 61

Распыление под действием ионов с энергией 500 *эв*

Падающие ионы, вызывающие распыление	Распыляемый металл	Скорость распыления для ионов с энергией 500 *эв*	$\frac{\vartheta_{500}}{1+\gamma}$	ϑ_{500}	Скрытая теплота испарения, *кал/г*	Литература
He^+	Cu	0,97	0,40	—	50,8	[76]
Ne^+	Cu	4,06	1,67	—	50,8	[76]
Ne^+	Ag	5,5	1,34	—	45	[67]
Ar^+	Al	0,78	0,75	0,83	48	[66]
Ar^+	Cu	4,13	1,7	1,9	50,8	[66]
Ar^+	Cu	4,08	1,67	—	50,8	[76]
Ar^+	Ni	9,5	1,2	1,35	—	[66]
Ar^+	Ag	5,7	1,4	1,5	45	[66]
Ar^+	Ag	9,5	2,32	—	45	[67]
H_2^+	Cu	0,97	0,40	—	50,8	[76]
H_2^+	Ni	0,31	0,14	0,15	—	[66]
H_2^+	Ag	2,7	0,67	—	45	[67]
H_2^+	Ag	1,92	0,47	0,56	45	[66]
N_2^+	Ag	7,0	1,71	—	45	[67]
Hg^+	Be*	0,24	0,62	—	—	[81]
Hg^+	Al	0,55	0,53	—	48	[81]
Hg^+	Si	0,56	0,52	—	44	[81]
Hg^+	Cr*	1,75	0,89	—	—	[81]
Hg^+	Mn	1,13	0,54	—	—	[81]
Hg^+	Co*	1,72	0,77	—	—	[81]
Hg^+	Cu*	3,45	1,42	—	50,8	[81]
Hg^+	Zr	1,70	0,49	—	—	[81]
Hg^+	Mo	1,96	0,54	—	177	[81]
Hg^+	Pd*	5,21	1,28	—	45	[81]
Hg^+	Ag*	10,23	2,50	—	45	[81]
Hg^+	Ta	3,70	0,54	—	—	[81]
Hg^+	W	3,83	0,55	—	218	[81]
Hg^+	Pt*	7,88	1,07	—	127	[81]

В табл. 61 элементы, отмеченные звездочкой, относятся к мишеням, покрытым амальгамой. Скорость распыления этих материалов под действием ионов Hg^+ заметно больше, чем для неамальгамированных веществ. Действительно, скорость распыления материалов последней группы, выраженная в виде числа распыленных атомов на один падающий ион, остается почти постоянной. На основании результатов этих измерений можно было с достаточным основанием предположить, что если на распыляющий электрод не оказывается химического воздействия, то число распыленных атомов на один падающий ион почти не зависит от материала мишени.

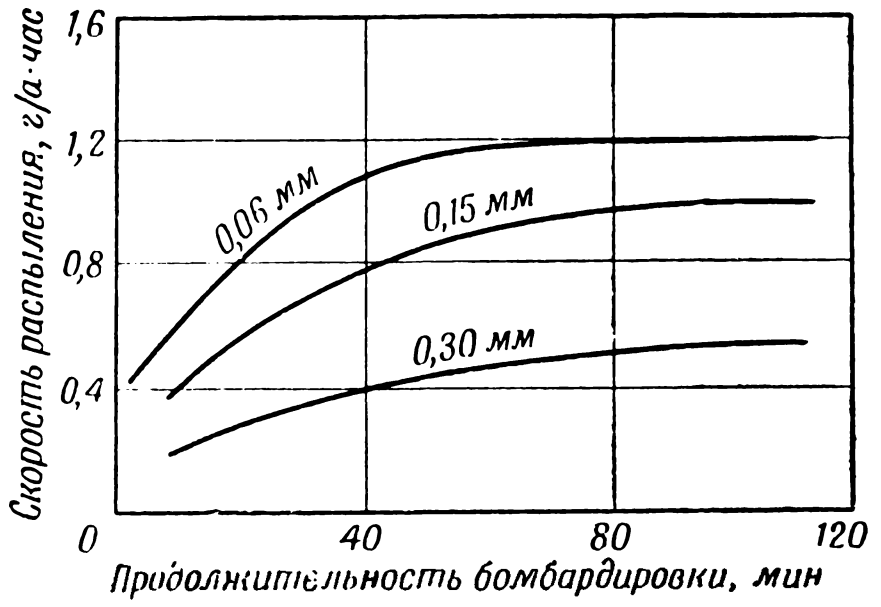
Зависимость скорости распыления от природы падающих ионов, вызывающих процесс распыления. Многие исследователи согласны, что скорость распыления возрастает с увеличением атомного веса бомбардирующих ионов. Однако эта зависимость значительно слабее, чем прямая пропор-

циональность скорости распыления от атомного веса. Эта тенденция явно видна на кривых, приведенных на фиг. 262.

Однако в случае распыления некоторых материалов под действием ионов H_2^+ или O_2^+ химическое взаимодействие между распыленными атомами и материалом мишени может привести к некоторым аномалиям в результате образования гидридов или оксидов [78, 79].

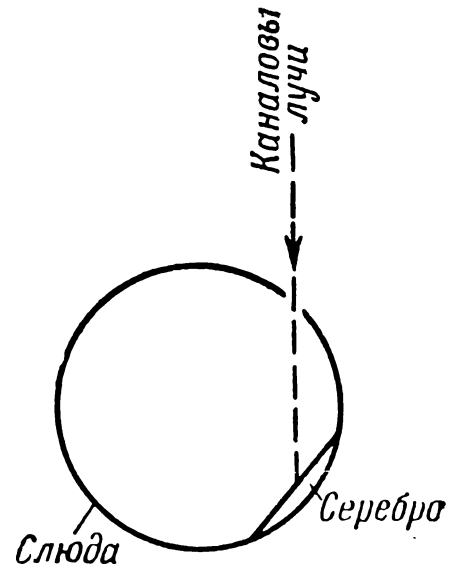
Влияние температуры мишени на скорость распыления. Данные, относящиеся к влиянию температуры на скорость распыления, несколько противоречивы. В наиболее ранних работах не было обнаружено никаких эффектов, которые не могли бы быть объяснены удалением адсорбированных слоев газа при высоких температурах. Однако Ингерсолл и Сордал [80] при измерении скорости распыления Au, Ni и Pt под действием ионов обнаружили, что при температуре, близкой к 1000° С, эта скорость возрастает. Проводя измерение скорости распыления очень чистого Mo под действием ионов Hg^+, Фетц [72] показал, что при увеличении температуры от 400 до 1000° С эта скорость практически удваивается.

Зависимость скорости распыления от условий на поверхности. На скорость распыления заметно влияют загрязнения поверхности и адсорбированные слои газов. На фиг. 264 приведены полученные Фетцом [72] зависимости от времени скорости распыления молибденовой нити под действием



Фиг. 264. Зависимость скорости распыления молибденовой нити от времени под действием ионов Hg^+ с энергией 150 *эв*.

Различные кривые соответствуют разным давлениям, выраженным в *мм рт. ст.*



Фиг. 265. Схема прибора, использованного Зилигером и Зоммермейером для исследования углового распределения распыленного вещества.

ионов Hg^+ с энергией 150 *эв*. При точном определении скоростей распыления ни в коем случае не следует проводить измерений, пока не будут удалены адсорбированные на поверхности слои.

В общем случае влияние слоев, адсорбированных на поверхности, должно, по-видимому, приводить к уменьшению скорости распыления по сравнению с распылением чистого металла, находящегося под этим слоем. Долгое время считали, что, например, скорость распыления алюминия исключительно мала. Однако было показано, что, когда были приняты меры для удаления с поверхности слоя окисла, скорость распыления алюминия оказалась нормальной[1]).

Угловое распределение распыленных атомов. Зилигер и Зоммермейер [83] исследовали угловое распределение распыленных атомов при падении пучка ионов Ar^+ с энергиями от 5000 до 10 000 *эв* на поверхность серебра или жидкого галлия.

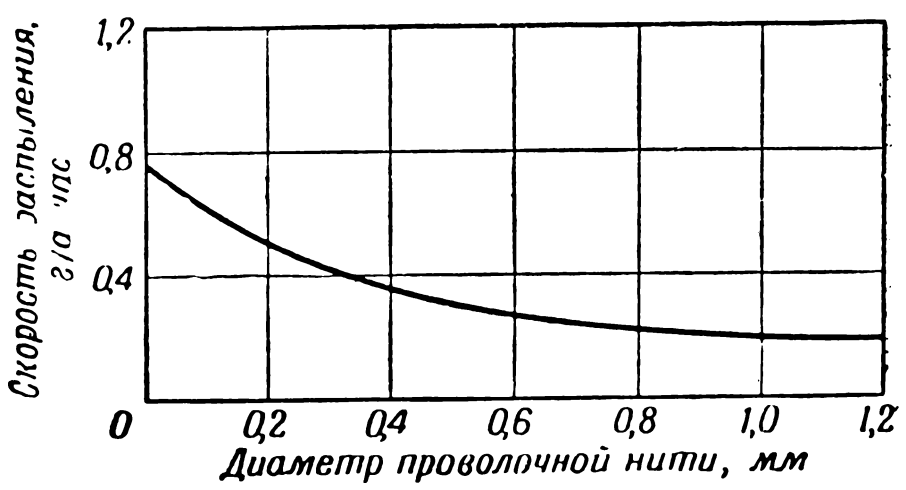
[1]) См., например, [82].

На фиг. 265 приведена схема использованного ими прибора. Пучок каналовых лучей аргона поступает в откачанный слюдяной цилиндр и падает на узкую полоску серебра или на расплавленный галлий, расположенные вдоль этого цилиндра и служащие генератором распыленных атомов.

Исследователи обнаружили, что слюдяной цилиндр оказался покрытым равномерным слоем распыленного вещества. Однородность этого осадка указывает на то, что распределение распыленных атомов соответствует закону косинуса. В исследуемой области энергий изменение направления падения каналовых лучей не оказывало заметного влияния на угловое распределение распыленных атомов.

Природа распыленных частиц. Изучая распыление серебра в разряде водорода при наличии магнитного поля, Баум [84] пришел к заключению, что распыленные частицы, покидающие катод, не заряжены. С другой стороны, Зоммермейер [85], исследуя перенос распыленного металла от катода к аноду, обнаружил, что по крайней мере некоторая доля распыленных частиц движется, по-видимому, вдоль линий поля, как отрицательные ионы. Это могут быть отрицательные ионы, которые возникают в процессе, аналогичном тому, который был описан в § 4.

Хиппель [86] обнаружил, что при распылении таких материалов, как Cd, Zn или Ag, вблизи катода наблюдаются характерные атомные спектры.



Фиг. 266. Зависимость скорости распыления молибденовых нитей под действием ионов Hg^+ от диаметра этих нитей (данные Фетца).

Зависимость скорости распыления от угла падения ионного пучка. Выше было указано, что при исследовании распыления молибденовой нити под действием ионов Hg^+ при давлении в разряде 10^{-3} *мм рт. ст.* (когда можно было ожидать, что диффузионные эффекты не должны иметь большого значения) Фетц [72] обнаружил, что при уменьшении диаметра нити скорость распыления возрастает. Результаты Фетца приведены на фиг. 266. При увеличении диаметра нити наблюдаемая скорость распыления приближается к скорости, измеренной для случая плоской поверхности. Эти результаты были интерпретированы следующим образом: вероятность распыления увеличивается с ростом угла падения пучка первичных ионов. При увеличении диаметра нити большая часть первичных ионов падает на нить под почти прямым углом. Ясно, однако, что для установления справедливости подобной интерпретации необходимо провести прямые эксперименты по определению влияния угла падения первичных ионов.

Распыление сплавов. Некоторое количество работ было посвящено распылению сплавов [87]. Было найдено, что сплавы распыляются почти так же, как и чистые металлы, взятые в отдельности. Так, в случае исследования сплава меди и золота было обнаружено, что золото распылялось быстрее меди.

3. ТЕОРИИ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Для объяснения процесса катодного распыления было предложено несколько теорий, и, по-видимому, каждая из них до некоторой степени справедлива. Возможно, что реальный процесс распыления не прост и в

действительности может представлять собой некоторую комбинацию нескольких различных процессов.

В первую очередь следует отметить, что определенная часть распыления обусловлена химическими эффектами. Гюнтершульце [73] показал, что явления, свойственные этому виду распыления, часто качественно отличаются от явлений, наблюдающихся при более обычных процессах распыления. Например, при распылении некоторых металлов в условиях разряда в водороде, когда возможно образование гидридов, вблизи катода вообще не наблюдается осаждения распыленного вещества на стенках разрядной трубки. При протекании обычного процесса распыления вблизи катода всегда образуется мощный слой распыленного вещества. Гюнтершульце пришел к выводу, что образовавшиеся на катоде гидриды диффундируют в газообразном состоянии в область разряда и там распадаются на составные компоненты, т. е. на металл и водород. Так как на стенках трубки вблизи от катода не наблюдается осадка распыленного вещества, то очевидно, что в этой части трубки не происходит распада гидридов. Дальнейшее обсуждение такого вида распыления выходит за рамки настоящей книги. Детальное рассмотрение этого вопроса можно найти в соответствующей литературе [63].

На более ранней стадии изучения предполагалось, что процесс распыления обусловливается физическим разрушением металла в результате разложения адсорбированных этим металлом газов под действием ионной бомбардировки. Однако распыление наблюдается как для жидкостей, так и для металлов, находящихся при очень высоких температурах. В обоих этих случаях количество адсорбированных газов очень мало, поэтому высказанное выше предположение может в лучшем случае дать только частичное объяснение.

На основании исследования процесса распыления тория с поверхности торированного вольфрама Кингдон и Ленгмюр [68, 70] разработали теорию этого процесса, основанную на обмене импульсами. Согласно этой теории, под действием первого бомбардирующего иона атомы тория углубляются в вольфрамовую мишень, что приводит к появлению на поверхности многочисленных вмятин атомных размеров. Через некоторое время второй ион, отражаясь от одного из этих углубившихся в поверхность атомов тория, на своем обратном пути может обладать достаточной энергией для выбивания второго атома тория. Выход атома тория с поверхности произойдет тогда, когда получаемая им энергия при этом втором столкновении будет больше скрытой теплоты испарения для атомов данного элемента, равной в этом случае 18,8 *эв*.

Если столкновения упругие, то максимальная энергия E, которую получает атом катода при столкновении, определяется выражением

$$E = 4E_0 \frac{mm'}{(m'+m)^2},$$

где E_0 — энергия падающего иона; m и m' — соответственно массы атома вещества катода и падающего иона. Поскольку, для того чтобы произошло распыление, атом вещества катода должен получить энергию, по крайней мере равную скрытой теплоте испарения, то ясно, что эта теория должна предусматривать наличие определенного порога энергии. Несмотря на то, что, как указывалось в п. 2, это обстоятельство в более поздних работах подвергалось сомнению, Кингдон и Ленгмюр при проведении экспериментов обнаружили доказательства, подтверждающие существование определенного порога, и для легких ионов, кроме He^+, получили разумное согласие вычисленных значений и результатов наблюдений. Для тяжелых ионов согласие было неудовлетворительным.

Чтобы можно было вычислить не только энергетические пороги процесса распыления, но и скорости этого процесса, Ламар и Комптон [88] несколько расширили теорию обмена импульсами. Предположив, что столкновение атомов происходит подобно соударению упругих шаров, авторы сумели установить разумную верхнюю и нижнюю границы скорости распыления.

Однако трудно согласовать с теорией обмена импульсами результаты приведенных выше экспериментов Зилигера и Зоммермейера [83], которые указывают на отсутствие какой бы то ни было связи между направлениями движения распыленных атомов и направлением падения первичных ионов. С другой стороны, эксперименты Фетца [72], указывающие на существование зависимости количества распыленного вещества от угла падения первичных ионов, объясняются теорией обмена импульсами.

Наиболее широко распространенной теорией катодного распыления является теория испарения, которую подробно разработали Хиппель и Блехшмидт [89, 90] и несколько позднее Таунс [91]. Согласно этой теории, падающий ион почти мгновенно передает свою энергию малой полусферической области, которая нагревается при этом до столь высоких температур, что некоторые атомы получают энергию, достаточную для выхода из металла. При этом делается предположение, что процесс передачи энергии металлу от иона происходит настолько быстро, что тепловое излучение с поверхности не успеет воспрепятствовать достижению высоких местных температур. В дальнейшем мы будем следовать изложению Таунса.

Столкновение иона с энергией E_0 *эрг* с поверхностью в момент времени $t=0$ может быть рассмотрено как мгновенное выделение некоторого количества тепла, равного E_0/J *кал* в малой сферической области радиуса r_0 (J_0 —механический эквивалент тепла). В последующий момент времени t температура T на расстоянии $r\,(>r_0)$ от точки столкновения может быть вычислена при помощи обычной теории теплопроводности, которая приводит в этом случае к выражению вида

$$T=\frac{E_0}{8J}\left(\frac{\rho c}{\pi^3\sigma^3 t^3}\right)^{1/2} e^{-r^2\rho c/4\sigma t}+T_0, \tag{9.3}$$

где ρ, c и σ — величины, характеризующие материал катода и соответственно представляющие плотность, удельную теплоемкость и теплопроводность; T_0 — температура катода до столкновения, которую можно положить равной нулю. Эта формула справедлива при $t>t_0$, где величину $t_0=\rho c r_0^2/\sigma$ можно рассматривать как время столкновения. В соответствии с этим через некоторое время, большее 10^{-16} *сек*, температура в сферической области радиуса, равного нескольким атомным размерам, повысится и достигнет очень высоких значений. При столь высоких температурах может быть использовано уравнение (9.3) для оценки давления паров, а следовательно, и полного числа молекул, испаряющихся при столкновении.

Число атомов катода ν, испаряющихся с единицы поверхности за единицу времени при давлении пара p, составляет

$$\nu=\frac{fp}{mv}, \tag{9.4}$$

где m — масса молекулы; f — доля молекул, которые, ударяясь о поверхность, прилипают к ней; v — средняя скорость молекул в газовой фазе, определяемая выражением

$$v=\left(\frac{2\varkappa T}{m}\right)^{1/2}. \tag{9.5}$$

При температуре T давление паров p, выраженное в *мм рт. ст.*, может быть выражено в виде

$$p=e^{b-(a/\varkappa T)}, \tag{9.6}$$

где a — скрытая теплота испарения молекулы с поверхности. Теперь можно определить полное число молекул ϑ, испарившихся при столкновении. Для этого воспользуемся выражением $\nu_m \Delta t \Delta s$, где ν_m — максимальная скорость испарения с единицы поверхности, найденная из уравнений (9.3), (9.4) и (9.6); Δt — промежуток времени, в течение которого температура падает до такой величины, когда скорость испарения уменьшается вдвое по сравнению с максимальной; Δs — такая площадь поверхности, скорость испарения с которой не меньше $^1/_2 \nu_m$. Таким образом, получаем

$$\vartheta = \frac{AfE_0^{3/2}}{a^2 (m^2\sigma^5 \rho c t_0)^{1/4}} e^{b - B(\sigma^3 t_0^3/\rho c)^{1/2} (a/E_0)}, \qquad (9.7)$$

где a и E выражены в *эв*, а $A = 5{,}86 \cdot 10^{-32}$ и $B = 6{,}96 \cdot 10^{24}$.

Использовать это выражение непосредственно трудно, так как не все входящие в него величины известны. Например, величины c и σ, которые входят в уравнение (9.7) при таких температурах, отличаются от значений, измеренных при обычной температуре. Таунс оценил скорость распыления бария под действием ионов Ar^+, используя следующие значения соответствующих величин:

$$\rho c = 1 \ кал/град \cdot см^3; \ \sigma = 0{,}5 \ кал/сек \cdot см^2 \cdot град;$$
$$t_0 = 3 \cdot 10^{-16} \ сек; \ a = 3{,}8 \ эв; \ b = 43; \ m = 10^{-22} \ г;$$
$$f = 1.$$

При этом он нашел, что на каждое столкновение иона Ar^+ с энергией, равной 8 *эв*, с бариевым катодом должно было бы распыляться около двух атомов бария. Это значение слишком велико, так как оно приводит также к возрастанию скорости распыления с ростом энергии. В более грубой теории испарения, которую разработал Хиппель, зависимость скорости распыления от энергии ионов предполагается линейной. Эта теория дает лучшее согласие с наблюдаемой зависимостью; однако абсолютного значения ϑ Хиппель не оценивал.

Основная цель вычислений Таунса заключалась в том, чтобы дать теоретическую интерпретацию экспериментам Роквуда [92], который измерял скорость распыления активных веществ (барий и стронций) с катодов газонаполненных ламп промышленных типов, наполненных неоном при давлении 60 *мм рт. ст.* При проведении этих экспериментов скорость распыления измерялась по полезному времени жизни лампы. Чтобы решить эту задачу, оказалось необходимым ввести ряд допущений относительно процесса обратной диффузии распыленного с катода вещества и распределения по энергиям положительных ионов, падающих на катод.

Используя обычную теорию диффузии, Таунс показал, что, когда анод и катод представляют собой плоские пластины, расположенные на расстоянии d, чистая потеря вещества катодом ϑ определяется выражением

$$\vartheta = \frac{\pi l \vartheta_0}{2d}, \qquad (9.8)$$

где ϑ_0 — истинная скорость распыления в отсутствие диффузии; l — средняя длина пробега распыленных атомов в газе при данном давлении. В случае сферического катода радиуса r_1, окруженного концентрическим сферическим анодом радиуса r_2, это выражение принимает вид

$$\vartheta = \frac{\pi l \vartheta_0 r_2}{r_1 (r_2 - r_1)}. \qquad (9.9)$$

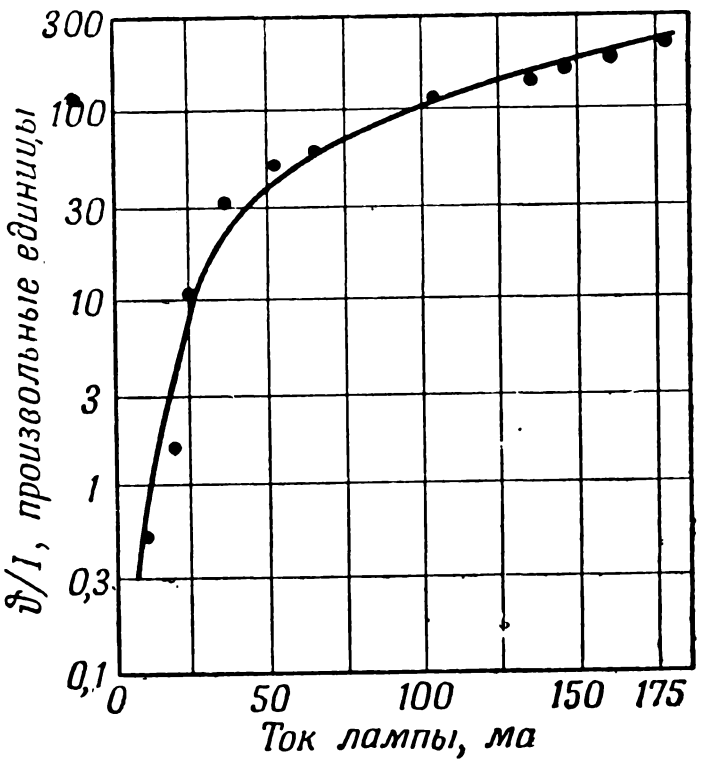
Формула (9.8) дает возможность ввести поправку на процесс обратной диффузии.

Введя приближение, основанное на аналогии с соударениями упругих шаров, Таунс нашел, что число ионов $n(E)$, падающих на катод со значениями энергий между E и $E+dE$, определяется выражением

$$\frac{dn}{dE} = \frac{n_0}{Fl_i} e^{(1/2)-(E/Fl_i)} \left(\frac{9}{8} - e^{(1/2)-(E/Fl_i)} + \frac{E}{4Fl_i} \right), \qquad (9.10)$$

где F — напряженность поля вблизи катода; l_i — средняя длина свободного пробега ионов.

Использование выражений (9.7), (9.9) и (9.10) для интерпретации результатов Роквуда приводит, как это видно на фиг. 267, к хорошему согласию экспериментальной и теоретической кривых, выражающих зависимости величины ϑ/I от тока лампы I. Следует отметить, что это согласие выглядит очень убедительно, однако, прежде чем рассматривать его в качестве доказательства, подтверждающего теорию испарения, хотелось бы получить согласие теоретических и экспериментальных данных для более простого процесса распыления в условиях высокого вакуума.



Фиг. 267. Зависимость измеренной скорости распыления бариевых и стронциевых катодов промышленных типов ламп с холодным катодом, наполненных неоном (давление 6 *см рт. ст.*), от тока лампы.

Приведенная скорость распыления относится к единице тока лампы. *Сплошная* кривая — вычисленные значения; *кружки* — экспериментальные точки. За скорость распыления принималась величина, обратно пропорциональная продолжительности жизни лампы.

Комптон и Ленгмюр [93] выдвинули возражения против теории испарения, основанные на том, что если допустить, что в процессе распыления достигается предсказываемое теорией местное повышение температуры, то следовало бы ожидать появления чрезвычайно сильной термоионной эмиссии, что привело бы к значениям коэффициента вторичной электронной эмиссии при бомбардировке положительными ионами, значительно превышающим наблюдаемые. В связи с этим Капица [52] предположил, что преобладающую роль в процессе вторичной электронной эмиссии под действием положительных ионов играет термоионная эмиссия, обусловленная местным нагревом. Интересные результаты были получены Олифантом и Муном [55], которые на основании измеренного распределения по энергиям вторичных электронов, испускаемых в результате столкновений с положительными ионами, нашли распределение, которое могло бы иметь место в случае термоионной эмиссии при температурах 10 000°С для Al, 30 000°С для Ni и 66 000°С для Pt. Распыление этих трех металлов осуществляется примерно при таких температурах. Однако не исключена возможность, что термоионная эмиссия ограничивается малыми участками и термоионный ток остается малым вследствие влияния объемного заряда.

Измеряя скорость распыленных атомов немедленно после выхода их с поверхности катода, можно получить некоторые доказательства, подтверждающие справедливость теории испарения. Так, Берки и Мэзон [94] измерили скорость потока пара, выходящего из области катода, по импульсу, передаваемому небольшому флажку, расположенному прямо перед катодом. В качестве источника частиц в этих экспериментах использовался дуговой разряд между двумя медными электродами, помещенными в вакууме. Найденное значение скорости составляло $2 \cdot 10^5$ *см/сек,* что соответствует температуре равной 500 000°С. Однако Комптон отметил, что это может быть обусловлено

падающими ионами, которые рекомбинировали на поверхности катода и сохранили некоторую долю первоначальной энергии. С другой стороны, согласно оценке Баума [84], скорсть атомов серебра, распыленных под действием ионов водорода, составляет только 570 *м/сек,* что соответствует температуре около 1000°С, лежащей чуть выше точки плавления серебра (961°С).

Все, что можно сказать по этому поводу, сводится к тому, что доказательства, свидетельствующие в пользу любой из этих теорий, неубедительны. Ламар и Комптон [88] предположили, что теория обмена импульсами может иметь большое значение для легких ионов, в то время как теория испарения может применяться для тяжелых ионов. Ясно, что, каковы бы ни были эти объяснения, необходимо получить еще много экспериментальных сведений, относящихся как к этому вопросу, так и ко всей области вопросов, касающихся столкновений положительных ионов с поверхностями твердых тел[1]).

§ 10. СТОЛКНОВЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЯМИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Если энергия падающих на поверхность твердого тела молекул сравнима с энергией атомов решетки, то молекулы могут отражаться от этой поверхности как с изменением, так и без изменения своей энергии. При этом молекулы могут терять настолько большое количество энергии, что они будут либо поглощаться, либо адсорбироваться поверхностью. Несмотря на то, что это явление имеет большое практическое значение, его экспериментальное исследование представляется далеко не легким делом. Наиболее фундаментальный и прямой метод этого исследования заключается в изучении влияния поверхности на молекулярный пучок. Этим путем были получены многие данные, существенно дополняющие наши знания о взаимодействии молекул с поверхностями. Те сведения, которые были получены при этом, относятся главным образом (но не исключительно) к таким процессам, при которых не происходит обмена энергиями между молекулами и твердым телом, т. е. к процессам диффракции и селективного поглощения. С другой стороны, изучение коэффициентов аккомодации является важным дополнительным источником сведений, касающихся процессов, которые не приводят к поглощению молекул, и сводящихся к обмену энергией между твердым телом и молекулами. Добавочные сведения, полученные на основе этих двух экспериментальных источников, могут быть дополнены количественной теорией, учитывающей вероятности столкновений различных типов. Таким образом, можно получить большое количество сведений, характеризующих такие процессы.

1. ЗЕРКАЛЬНОЕ И ДИФФУЗНОЕ ОТРАЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОТ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Чтобы получить зеркальное отражение молекулярного пучка от поверхности, должны выполняться следующие два условия:

1) Средняя величина отклонения поверхности от идеальной плоскости в направлении падения пучка должна быть малой по сравнению с длиной волны. Это обычное условие зеркального отражения от поверхности частиц с любыми энергиями.

2) Среднее время нахождения молекулы на поверхности должно быть малым. Если это не выполняется, то условия повторного испарения молекулы с поверхности не будут связаны с условиями конденсации. Тогда они будут определяться последней стадией пребывания молекулы на поверхности.

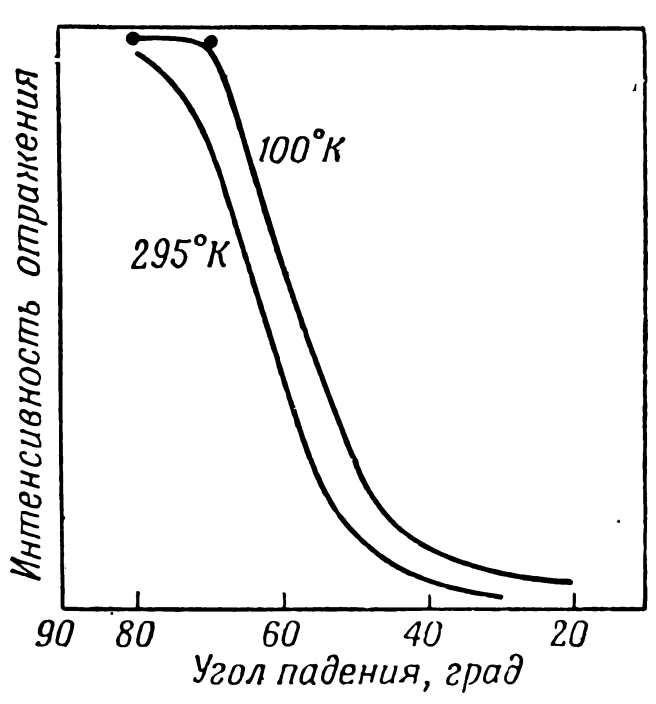
---

[1]) О современном состоянии теории катодного распыления см., например [137], где для этого используются математические методы нейтронной диффузии.—*Прим. ред.*

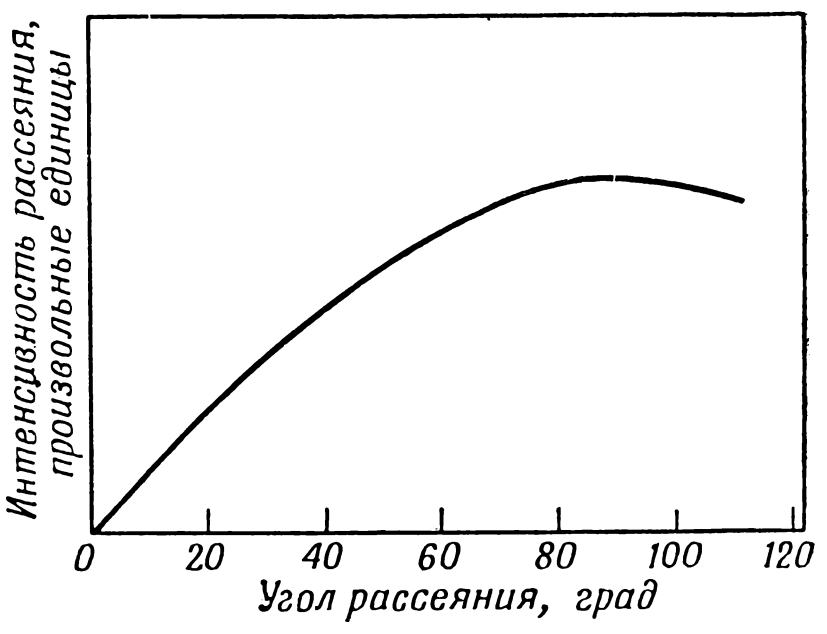
Наиболее совершенной естественной отражающей поверхностью является поверхность скола кристалла. Неровности обусловливаются главным образом тепловым движением атомов или ионов кристалла, и при обычных температурах их средняя величина d — порядка 10^{-8} *см*. Первое условие зеркального отражения под углом θ при этом имеет вид

$$d\cos\theta \ll \lambda. \tag{9.11}$$

Для атомов гелия, кинетическая энергия которых соответствует комнатной температуре, длина волны λ составляет приблизительно 10^{-8} *см* и условие (9.11) удовлетворяется, если угол θ равен или больше 60°. Эстерман и Штерн [95] проверили это условие, измеряя интенсивность отражения молекулярных пучков гелия и водорода от поверхности скола кристаллов LiF и NaCl. Для измерения интенсивности молекулярных пучков использовался монометрический метод (см. гл. 7, § 5, п. 1). На фиг. 268 приведены результаты их исследований, полученные при отражении гелия от кристалла LiF.



Фиг. 268. Зависимости от угла падения интенсивности отражения молекулярных пучков He от поверхности скола кристалла LiF для двух различных температур.



Фиг. 269. Зависимость от угла рассеяния интенсивности отраженных атомов Li, рассеянных от поверхности скола кристалла LiF.
Угол падения 15°.

Можно заметить, что интенсивность отражения при обычных температурах для углов $\theta < 50°$ падает очень слабо. Как это и следует ожидать, при более низких температурах интенсивность отражения возрастает вследствие уменьшения амплитуды тепловых колебаний, определяющих величину d.

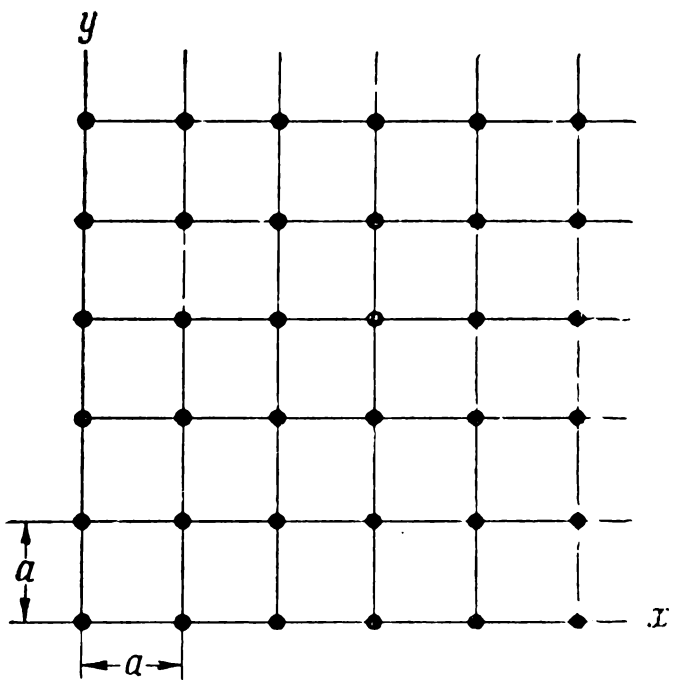
Результаты этих экспериментов ясно показывают, что второе условие зеркального отражения также должно выполняться, т. е. атомы гелия или молекулы водорода не могут пребывать на поверхности в течение заметного времени. Однако для других атомов было обнаружено, что зеркального отражения не происходит, даже если выполняется условие (9.11). Так, Тейлор [96], используя детектор с поверхностной ионизацией (см. гл. 7, § 5, п. 1), исследовал отражение молекулярных пучков лития, калия и цезия от поверхностей скола тех же кристаллов LiF и NaCl и не обнаружил каких-либо доказательств, подтверждающих наличие истинного отражения. Это ясно из кривой, приведенной на фиг. 269 и представляющей изменение интенсивности рассеяния атомов Li на различные углы φ относительно поверхности. При этом первичный пучок падал под углом 15°. Это значение угла удовлетворяло условию (9.11). Следует заметить, что распределение интенсивностей очень близко к синусоидальной зависимости, которая должна была бы иметь место, если бы эта поверхность обладала свойствами, аналогичными свойствам

абсолютно черного тела в оптике. При этом направление рассеяния не должно зависеть от направления падения. Отсутствие истинного отражения может быть более очевидным, если заметить следующее: если бы даже всего только 1/1000 часть падающих атомов отражалась зеркально, то интенсивность под углом 15° должна была бы быть значительно больше наблюдаемой.

При других углах падения и для других атомов были получены аналогичные результаты. В этих случаях второе условие зеркального отражения не выполнялось; атомы пребывали на поверхности в течение заметного промежутка времени, что было связано с наличием адсорбированного слоя. Если на поверхность падает поток, равный ν *атомов*/*см*^{2}·*сек*, то, измеряя равновесную поверхностную концентрацию адсорбированных атомов, равную n *см*$^{-2}$, можно оценить время поглощения τ одиночного атома, так как $n=\tau\nu$. Оцененное таким образом значение τ по порядку величины составляет 10^{-5} *сек*. Прежде чем продолжить рассмотрение этого вида адсорбции, рассмотрим сначала процессы отражения и диффракции от поверхностей кристалла, когда выполняются условия 1 и 2.

2. ОТРАЖЕНИЕ И ДИФФРАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ОТ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ

Диффракция от плоской решетки. Следует ожидать, что поверхность кристалла, при определенных условиях зеркально отражающая молекулярные пучки, будет также приводить к диффракции этих пучков. Так как проникновение молекул с газокинетическими энергиями в глубь кристалла очень мало, то процесс диффракции будет обусловлен только атомами, находящимися на поверхности кристалла. Поэтому поверхность простого кубического кристалла должна была бы играть роль плоской решетки, состоящей из параллельных компланарных рядов центров диффракции, расположенных на расстоянии a. Расстояние между двумя соседними центрами диффракции, расположенными в одном ряду, также равно a (фиг. 270).



Фиг. 270. Рассеивающие центры плоской решетки.

Предположим, что ось z направлена перпендикулярно поверхности, ось x параллельна одному из рядов центров диффракции, а направление падения пучка составляет углы α_0, β_0 и γ_0 с координатными осями. Тогда направления пучков после диффракции будут составлять с осями углы α, β и γ, определяемые соотношениями

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = \frac{n_1\lambda}{a}, \qquad \cos\beta - \cos\beta_0 = \frac{n_2\lambda}{a}, \tag{9. 12}$$

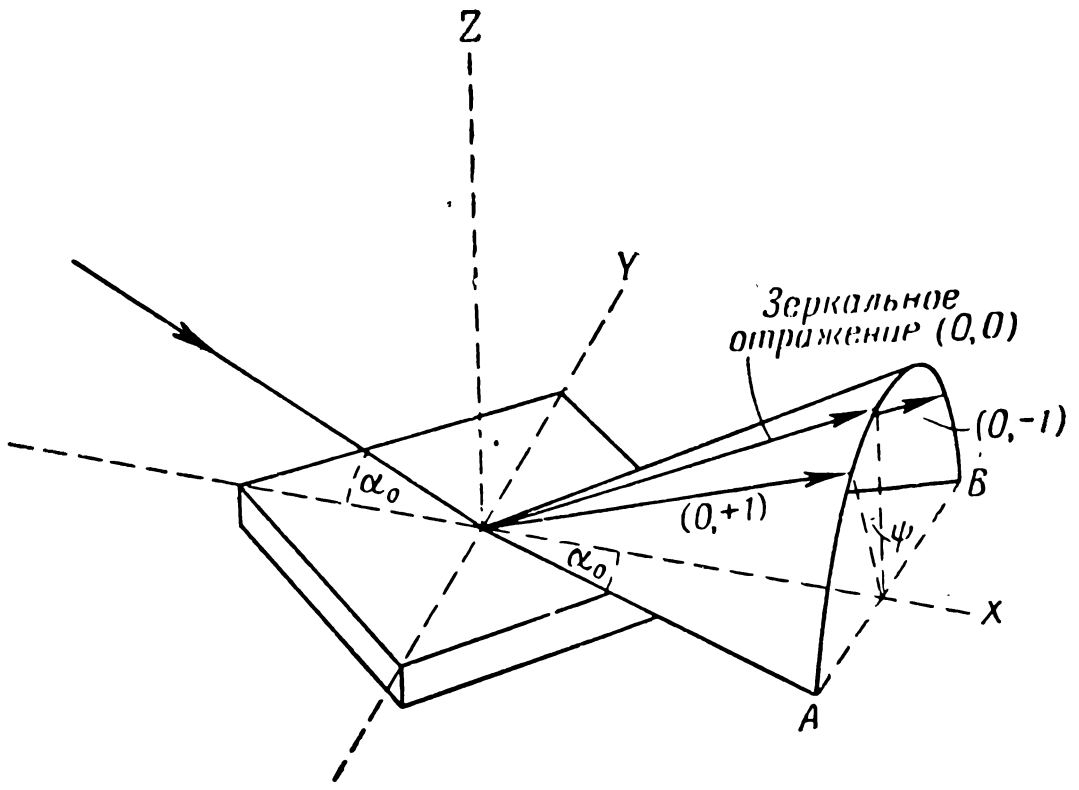
где λ — длина волны; n_1 и n_2 — положительные или отрицательные целые числа. Так как фиксированные значения углов α и β определяют правильные круглые конусы, осями которых являются соответственно оси x и y, то направления пучков после диффракции могут быть определены пересечениями конусов, соответствующих значениям α и β. Во многих экспериментах угол β_0 был равен нулю. На фиг. 271 приведены для этого случая диффракционные спектры нулевого (0, 0) и первого $(0, \pm 1)$ порядков. При всех обстоятельствах спектр нулевого порядка (0, 0) соответствует зеркальному

отражению. Необходимо отметить, что диффракционные явления не будут иметь место при таких углах, когда

$$90° - \beta < \alpha_0, \tag{9. 13}$$

так как $\cos^2\alpha + \cos^2\beta \not> 1$.

При проведении экспериментов с молекулярными пучками возникают определенные трудности, связанные с тем, что молекулы пучка не являются моноэнергетическими. Тем не менее диффракционные спектры нулевого и первого порядка определяются конусом с углом раствора, равным α_0, осью которого

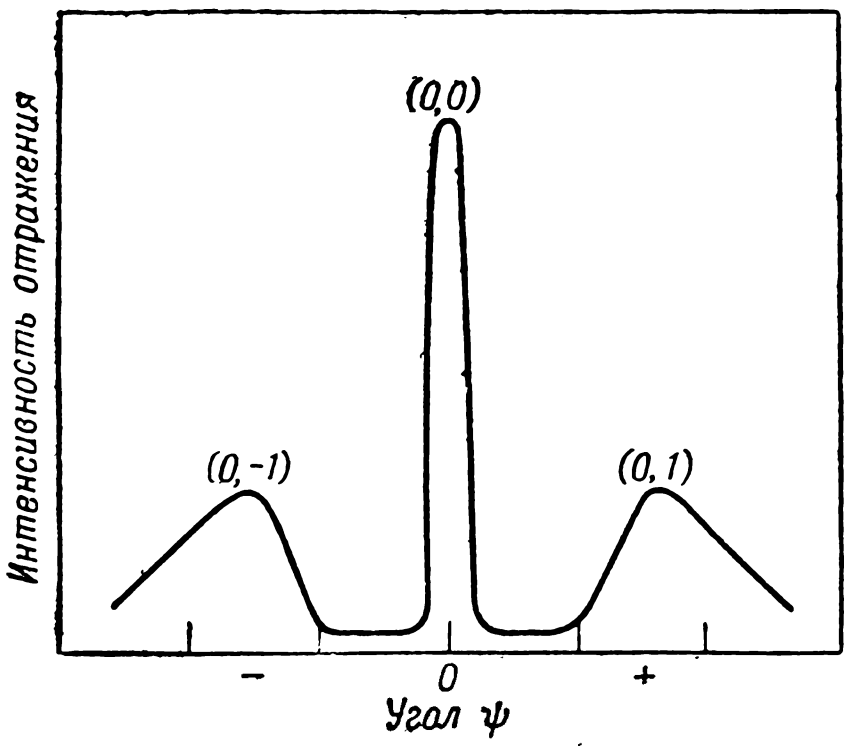


Фиг. 271. Диффракция молекулярного пучка от плоской решетки.
Показаны направления зеркально отраженного луча (0,0) и луча, испытавшего диффракцию (0, ±1).

служит ось x (α — конус). Поэтому удобно рассматривать измерения интенсивности вдоль линий кругового сечения конуса плоскостью, перпендикулярной его оси. След этой плоскости обозначен на фиг. 271 буквами AB. Положение точки наблюдения может определятся азимутальным углом ψ, показанным на фиг. 271. Угол $\psi = 0$ соответствует направлению зеркального отражения. Согласно теории плоской решетки, зависимость интенсивности от угла ψ должна быть такой же, как и приведенная на фиг. 272. При этом наблюдается значительное расширение диффракционных пиков 1-го порядка, обусловленное максвелловским распределением по скоростям бомбардирующих атомов.

Экспериментальное исследование диффракции. Первое экспериментальное доказательство того, что молекулярные пучки могут испытывать диффракцию от плоскости скола кристалла, так же как и от плоской решетки, было дано Штерном (97) в 1929 г. Автор исследовал диффракцию атомов гелия от кристалла LiF. Было обнаружено, что приведенные выше теоретические соображения применимы при условии, что центрами диффракции являются ионы F^-, а не ионы Li^+. Эта работа была продолжена Эстерманом и Штерном [95] и Эстерманом, Фришем и Штерном [98], которые исследовали диффракцию молекулярных пучков водорода и атомов гелия. Почти одновременно с ними Джонсон [99] наблюдал диффракцию атомов водорода от того же кристалла, используя в качестве детектора мишень из MoO_3, на котором был полностью виден диффракционный максимум 1-го порядка. Наиболее исчерпывающими исследованиями являются исследования Фриша и Штерна [100], которые обнаружили наличие заметных аномалий в явлениях диффракции и отражения, имеющих большое значение для

изучения взаимодействия между атомами и поверхностями твердых тел. Как и в своих ранних работах, Фриш и Штерн уделяли особое внимание исследованию диффракции атомов гелия от плоскости скола кристалла LiF.

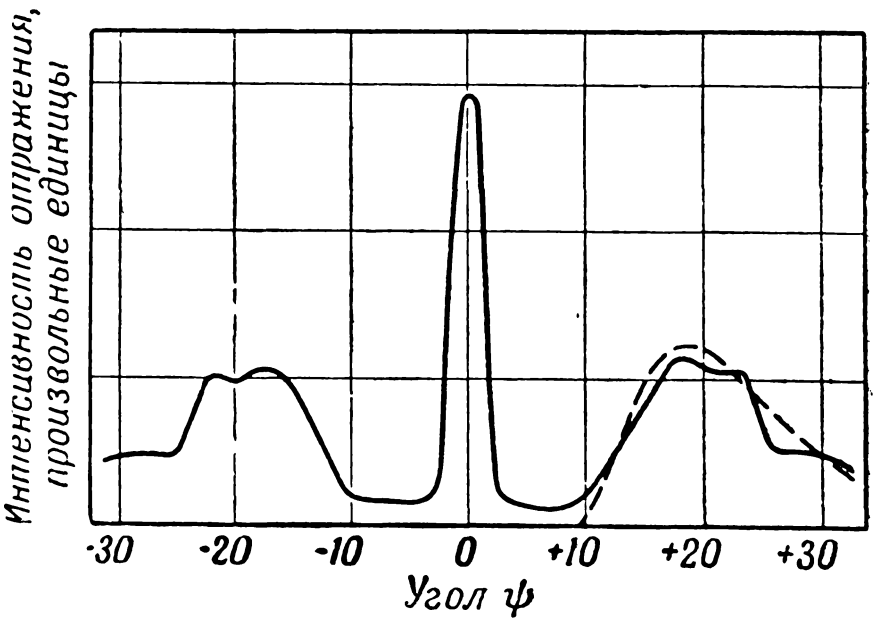


Фиг. 272. Ожидаемая зависимость интенсивности отраженного пучка от угла ϕ.

Первая часть этой работы являлась непосредственным продолжением более ранних работ. Геометрическая схема использованной аппаратуры приведена на фиг. 271. Источник и детектор расположены таким образом, что направления падающего и диффрагированного пучков составляют равные углы с плоскостью кристалла. Кристалл можно было поворачивать в своей плоскости относительно главной оси Ox.

В положении $\phi = 0$ на детектор поступает отраженный пучок (0, 0). При вращении кристалла на детектор последовательно поступают пучки (0,1), соответствующие диффракционным максимумам высших порядков, и регистрируется то распределение интенсивности, которое имеет место при обходе кругового сечения α-конуса.

На фиг. 273 приведены результаты типичной серии измерений, проведенных таким методом. Пунктирной кривой показано предсказанное теорией распределение интенсивности диффрагированного пучка (0,1), вычисленное, исходя из максвелловского распределения по скоростям. Можно заметить, что, несмотря на наблюдаемое в общем очень хорошее согласие в положении максимумов и в общей форме кривых, при углах ϕ около 20 и 26° существуют две неправильности, которые воспроизводятся в деталях и при соответствующих отрицательных значениях углов ϕ. Чтобы исследовать природу этих аномалий, Фриш и Штерн изменили конструкцию своего прибора. В своем первоначальном виде этот прибор обладал, в частности, тем недостатком, что при вращении кристалла изменялась плоскость падения пучка относительно этого кристалла. Поэтому следующая серия измерений была проведена с другим прибором, схематическое изображение которого приведено на фиг. 274.



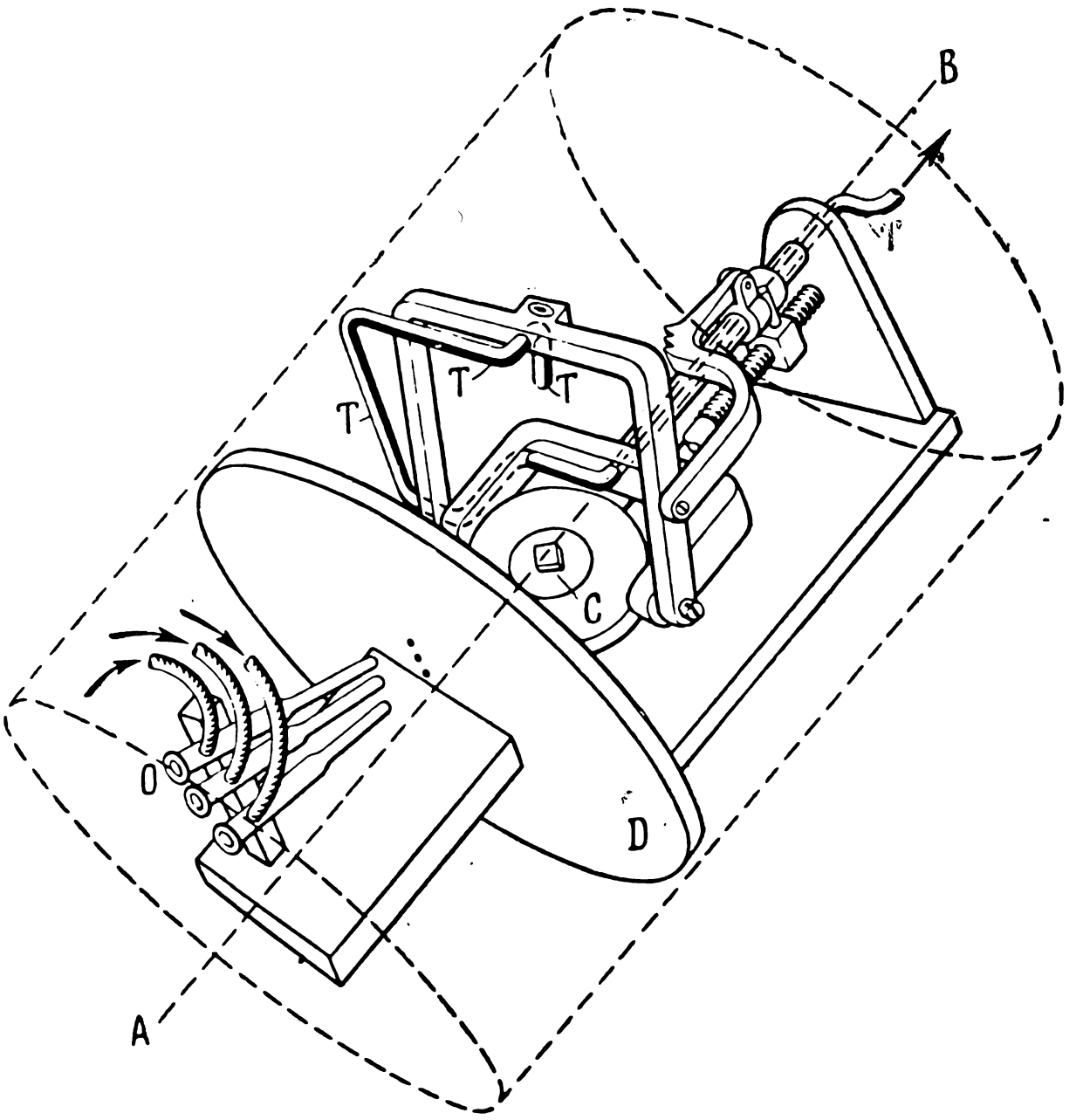
Фиг. 273. Измеренная зависимость от угла ϕ интенсивности отражения атомов He, падающих на поверхность скола кристалла LiF.

Пунктирная кривая — теоретически вычисленные значения интенсивности (0, 1) диффракции.

В этом приборе кристалл оставался неподвижным в течение всей серии измерений, однако положение кристалла можно было регулировать, вращая его в своей плоскости. Источник также оставался неподвижным. Влияние угла падения определялось с помощью прибора, содержащего три поочередно работавших источника, каждый из которых обеспечивал строго определенный угол падения. Эти углы составляли соответственно 78,4, 71,5 и 64,8°. Детектор имел две степени свободы: 1) он мог вращаться вокруг

главной оси Ox плоскости кристалла (AB на фиг. 274); 2) поворотом детектора относительно соответствующей оси можно было также изменять угол θ между направлением детектирования и главной осью.

Для наблюдения диффракционных эффектов детектор сначала поворачивался вокруг оси Ox и устанавливался в плоскости падения пучка. Принималось, что в этом положении $\phi = 0$, где ϕ — угол поворота относительно оси Ox. Фиксируя затем ϕ, угол θ подбирается таким, чтобы отраженный пучок поступал на детектор. После этого фиксируется угол θ и, поворачивая детектор вокруг оси Ox, наблюдают диффракционные эффекты.



Фиг. 274. Схема видоизмененного прибора, использованного Фришом и Штерном для исследования диффракции молекулярных пучков.

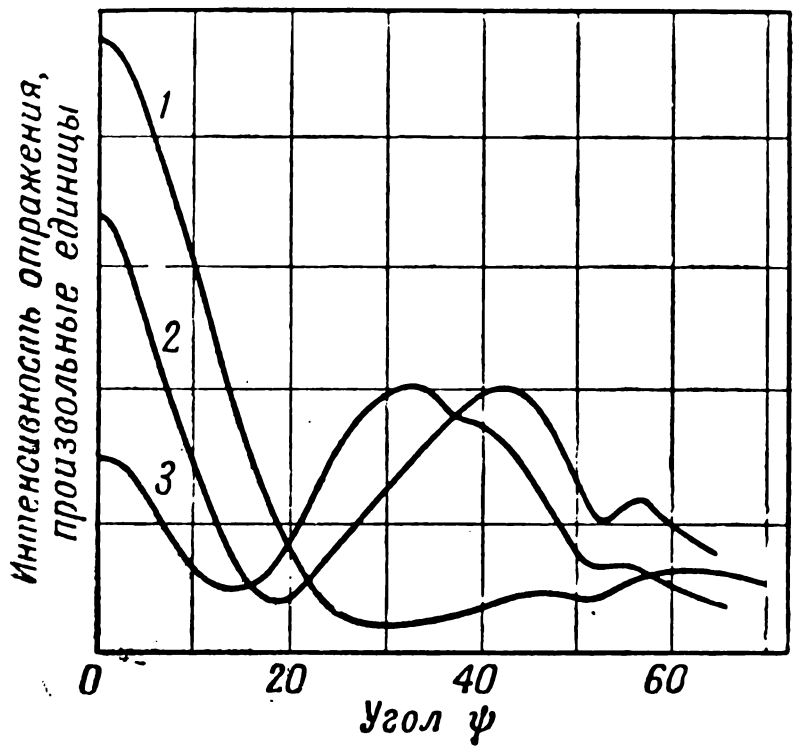
На фиг. 274 видны некоторые детали этого прибора. Прибор помещался в металлический цилиндр D, который разделялся на две секции при помощи круглого диска. С одной стороны этого диска располагались высокотемпературные источники O молекулярных пучков, а с другой — находилась диффракционная камера C, содержащая кристалл и трубку T, с помощью которой осуществлялась регистрация пучков. Обе секции были вакуумно изолированы, и каждая из них имела свою откачную систему.

На фиг. 275 приведены некоторые диффракционные кривые, полученные при помощи этого прибора. Хотя диффракционный максимум (0, 1) находится в нормальном положении и распределение интенсивности также в общем является правильным, здесь снова наблюдаются аномальные минимумы.

Для последующего изучения условий появления аномальных минимумов было проведено детальное исследование зависимости интенсивности отражения от угла η между плоскостью падения пучка и главной осью Ox кристалла. Это исследование было проделано при помощи прибора, схема которого приведена на фиг. 276. В этих опытах источник S был закреплен неподвижно, а кристалл C мог поворачиваться вокруг оси OP, перпендику-

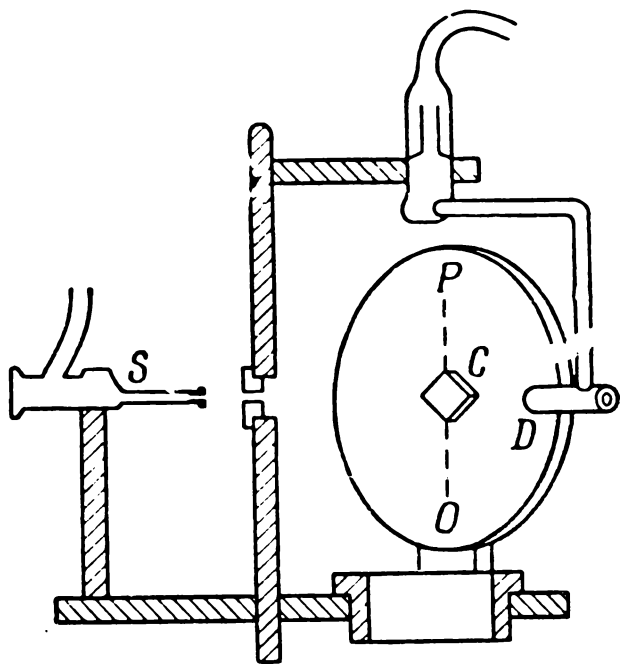
лярной направлению падающего пучка, что давало возможность изменять угол падения. Кроме того, можно было вращать кристалл в собственной плоскости. Детектор D также можно было поворачивать вокруг оси OP. Предварительная наладка заключалась в том, что фиксировался угол падения и положение кристалла и детектора регулировалось таким образом, чтобы детектор регистрировал отраженный пучок в плоскости падения вдоль направления Ox, что соответствует $\eta = 0$. Затем наблюдалось изменение интенсивности в зависимости от угла η.

Характерные результаты, полученные этим способом, приведены на фиг. 277. Снова обращает на себя внимание наличие двух явно выраженных минимумов, расположенных симметрично относительно нулевого значения угла η.

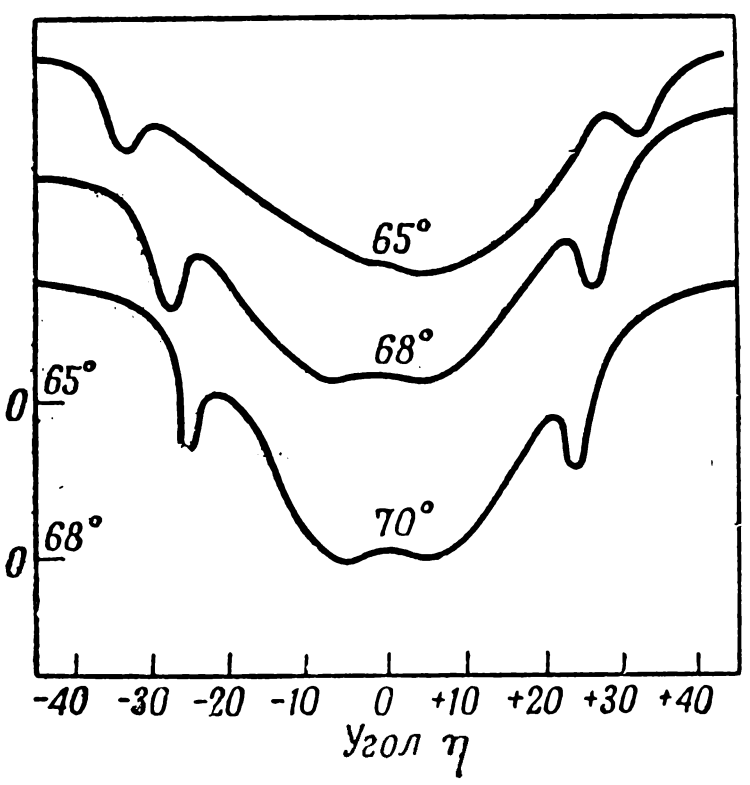


Фиг. 275. Зависимость от угла ψ интенсивности атомов He, испытавших диффракцию от поверхности скола кристалла LiF.

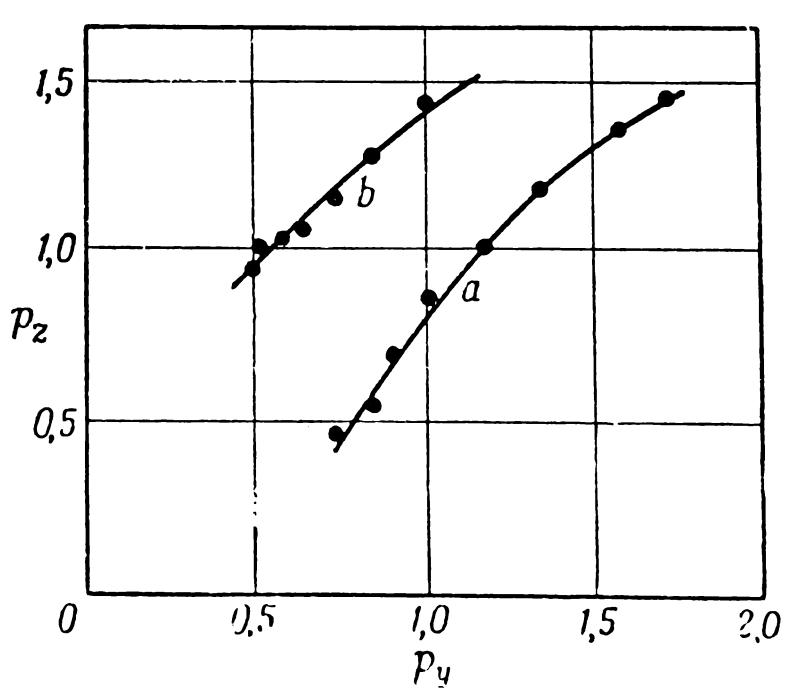
Для кривой *1* — угол падения 78,4°; для кривой *2* — 71,5°; для кривой *3* — 64,8°.



Фиг. 276. Схема прибора, использованного Фришом и Штерном для исследования зависимости интенсивности отражения от угла η, образованного плоскостью падения и главной осью кристалла.



Фиг. 277. Зависимость от угла η интенсивности отражения атомов He, падающих на поверхность скола кристалла LiF под углами 65, 68 и 70°.



Фиг. 278. Соотношение между компонентами импульса p_z и p_y молекул пучка, испытавших диффракцию и зеркальное отражение при наличии аномальных минимумов.

Позднейшие исследования были посвящены выяснению влияния температуры и показали, что положения аномальных минимумов очень слабо зависят

от температуры. Кроме того, в процессе этих исследований изучалась зависимость аномальных минимумов от длины волны с применением моноэнергетических пучков, полученных в результате предварительной дифракции на другом кристалле. При этом было обнаружено, что аналогичные аномалии имеют место и в случае дифракции атомов He на кристалле NaF и H_2 на кристалле LiF.

На основании анализа геометрических условий, при которых появляются аномальные минимумы, Фриш [101] показал, что как для отраженных, так и для диффрагированных пучков эти минимумы возникают, когда компоненты p_z и p_y импульса молекул пучка вдоль осей Oz и Qy соответственно связаны друг с другом определенным соотношением. Это ясно из кривых, приведенных на фиг. 278, которые представляют зависимости p_z от p_y, полученные из экспериментальных данных по отражению и дифракции пучков при наличии аномалий. Кривые зависимости a и b могут быть описаны соответственно выражениями

$$p_z^2 - 2p_y = -1{,}25, \tag{9.14}$$

$$p_z^2 - 2p_y = 0. \tag{9.15}$$

Результаты последующих экспериментов показали, что если существует аналогичное соотношение между p_z и p_x, то при изменении угла падения в плоскости xz также имеют место аномальные минимумы интенсивности отраженного пучка. Эти эффекты такие, как если бы кристалл селективно поглощал некоторые пучки, для которых выполняется определенное соотношение между p_z и p_x или p_y. Ниже будет показано, что это очень близко к тому случаю, когда этот процесс действительно является процессом селективного поглощения.

Поэтому эксперименты по изучению дифракции молекулярных пучков не только устанавливают справедливость теории плоской решетки, подтверждающей справедливость применения волн Де-Бройля к нейтральным молекулам, но и позволяют обнаружить очень интересные адсорбционные эффекты, которые мы теперь и рассмотрим.

Теоретическая интерпретация аномальной дифракции. Селективное поглощение. Объяснение аномальных эффектов, появляющихся при дифракции и отражении молекулярных пучков, было впервые дано Леннард-Джонсом и Девоншайром [102, 103]. Они показали, что когда удовлетворяются условия, подобные (9.14) и (9.15), то может легко иметь место перенос энергии от движения, перпендикулярного поверхности, к движению, параллельному этой поверхности. При этом атомы или молекулы, покидающие поверхность, свободно скользят вдоль поверхности, совершая в то же время колебания с конечной амплитудой в перпендикулярном направлении, т. е. находятся в адсорбированном состоянии. Таким образом, если условия импульсов выполняются для падающих частиц пучка, то вместо дифракции и отражения может иметь место такой процесс поглощения. С другой стороны, если эти условия удовлетворяются для пучка отраженных или диффрагированных частиц, то эти частицы, вместо того чтобы покинуть кристалл, могут также адсорбироваться поверхностью. Основные положения, выдвинутые Леннард-Джонсом и Девоншайром, можно свести к следующему.

Используя систему координат, приведенную на фиг. 271, представим энергию взаимодействия $V(x, y, z)$ атома газа с поверхностью в предположении, что атом неподвижен, в виде двойного ряда Фурье по направлениям x и y. При этом считаем, что постоянная решетки a равна периоду. Первые два члена разложения имеют вид

$$V = V_0(z) + V_1(z)\left(\cos\frac{2\pi x}{a} + \cos\frac{2\pi y}{a}\right). \tag{9.16}$$

Так как этот ряд Фурье сходится очень быстро, то не только второй член выражения (9.16) значительно меньше первого, но и сумма всех последующих членов более высоких порядков значительно меньше первого члена.

Если пренебречь вторым членом выражения (9.16), то движение, параллельное поверхности, можно считать совершенно свободным. Если компоненты импульса этого движения вдоль осей x и y составляют соответственно $k_1\hbar$ и $k_2\hbar$, то волновая функция, описывающая такое движение с учетом составляющей движения вдоль оси z, может быть написана в виде

$$\Psi_{k_1k_2} = \varphi_{k_1k_2}(z)\, e^{i(k_1x+k_2y)}, \tag{9.17}$$

где φ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} + \left[\frac{8\pi^2M}{h^2}(E - V_0) - k_1^2 - k_2^2\right]\varphi = 0. \tag{9.18}$$

В этом выражении E представляет собой полную энергию атома, так что энергия E_z в направлении z составляет $E - \hbar^2(k_1^2 + k_2^2)/2M$, где M — масса атома. При данном значении полной энергии E существует ряд различных значений E_z, соответствующих произвольным действительным числам k_1 и k_2. Эти значения E_z ограничиваются квантовыми условиями, налагаемыми уравнением (9.18). При этом оказываются возможными все положительные значения E_z. Для $E_z < 0$ существует только дискретная серия разрешенных уровней энергии $-E_n$. Эта область значений соответствует свободному движению по поверхности, связанному с колебаниями конечной амплитуды по нормали к поверхности. Таким образом, при данном значении полной энергии E атом может либо двигаться с положительной энергией E_z, не будучи связанным с поверхностью и при этом иметь любое значение составляющей импульса в направлении z, перпендикулярном к поверхности, либо может быть связан с поверхностью. В этом случае энергия связи равна E_n. Если компоненты импульса вдоль осей x и y равны в первом случае $k_1\hbar$ и $k_2\hbar$, а во втором — $k_1'\hbar$ и $k_2'\hbar$, то

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k_1'^2 + k_2'^2 - \frac{2ME_n}{\hbar^2}. \tag{9.19}$$

В первом случае волновая функция определяется выражением (9.17), а во втором — выражением вида

$$\Psi_{k_1'k_2'} = \varphi_{k_1'k_2'}(z) e^{i(k_1'x + k_2'y)}. \tag{9.20}$$

В том приближении, которое здесь рассматривается, переходов между такими двумя состояниями с одной и той же полной энергией быть не может. Переходы могут быть только в том случае, если имеет место перенос энергии от одной степени свободы к другой. Если в уравнении (9.16) пренебречь величиной V_1, то это означает, что отсутствует какая бы то ни была связь между различными степенями свободы. Если же в выражении (9.16) учесть второй член, то положение изменится, так как этот член определяет связь между степенями свободы по осям z и x и z и y. Однако, как это можно увидеть из дальнейшего, здесь существует строгое правило отбора.

Вероятность перехода стремится к нулю или по крайней мере остается очень малой, если стремится к нулю средняя энергия, определяющая этот переход, усредненная по невозмущенным волновым функциям начального и конечного состояний. Предположим, что рассматривается такой переход, когда энергия, соответствующая степени свободы по оси x, изменяется от значения $k_1^2\hbar^2/2M$ до значения $k_1'^2\hbar^2/2M$. Тогда соответствующее значение средней энергии связи составляет

$$V_{1,if} = \int_0^\infty \int_0^a \int_0^a \Psi_{k_1k_2} V_1(z) \left(\cos\frac{2\pi x}{a} + \cos\frac{2\pi y}{a}\right) \Psi^*_{k_1'k_2'}\, dx\,dy\,dz. \tag{9.21}$$

Подставляя в это выражение $\Psi_{k_1k_2}$ и $\Psi_{k_1'k_2'}$ из (9.17) и (9.20), получаем

$$V_{1,if}=\int_0^\infty \varphi_{k_1k_2}(z)\,V_1(z)\,\varphi^*_{k_1'k_2'}(z)\,dz\int_0^\infty e^{i(k_1-k_1')x}\cos\frac{2\pi x}{a}\,dx. \tag{9.22}$$

Второй интеграл исчезает, когда

$$k_1-k_1'=\pm\frac{2\pi}{a}, \tag{9.23}$$

что дает правило отбора.

Поскольку рассматривается движение в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла, то, как видно из выражений (9.19) и (9.23), вероятность перехода из свободного состояния в связанное относительно велика, если

$$k_3^2+k_1^2=\left(k_1\pm\frac{2\pi}{a}\right)^2-\frac{2ME_n}{\hbar^2}, \tag{9.24}$$

где E_n — энергия связи атома, занимающего разрешенный энергетический уровень, поскольку это относится к движению, нормальному к поверхности.

Если при этом не происходит обратных переходов за малый промежуток времени, то можно ожидать, что отраженный пучок будет очень слабым. Вскоре после того, как атом окажется в связанном состоянии, он будет терять свою энергию либо в результате обмена с атомами кристаллической решетки, находящимися в тепловом движении, либо вследствие столкновений с атомами кристалла в местах нарушения решетки. При этом атом полностью потеряет энергию, что приведет к невозможности как отражения, так и дифракции.

Леннард-Джонс и Девоншайр это явление назвали селективным поглощением; оно может быть использовано для определения из наблюденных данных величин E_n. Так, эмпирически выведенные соотношения (9.14) и (9.15) для отражения атомов гелия от кристалла LiF приводят к значениям E_n, соответственно равным —57 и —129 *кал/моль*. Для отражения ионов He от кристалла NaF на основании менее полных данных было получено, что эти энергии составляют соответственно —80 и —193 *кал/моль*.

Используя эти значения энергии, Леннард-Джонс и Девоншайр [104] сумели представить энергию взаимодействия $V(x, y, z)$ в более подробной форме. Они выразили V_0 в виде

$$V_0=D\left(e^{-2(z-b)/d}-2e^{-(z-b)/d}\right), \tag{9.25}$$

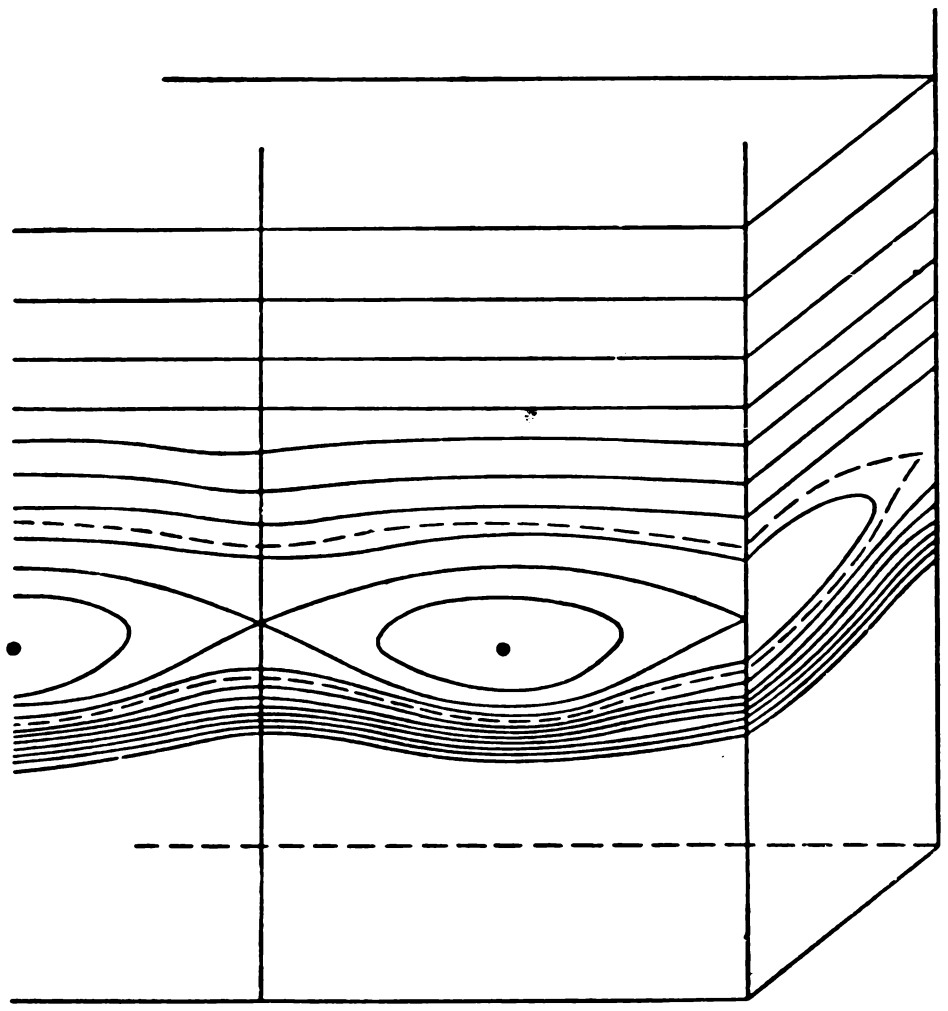
где, как и в гл. 7, § 12, п. 6, D — глубина потенциального минимума при $z=b$; d — ширина области взаимодействия. Величины D и d можно определить, предполагая, что значения энергии, полученные из экспериментов по изучению дифракции, относятся к двум наиболее сильно связанным состояниям. Так, в случае дифракции атомов He на кристалле LiF было найдено, что $d=0{,}9\cdot10^{-8}$ *см*, а $D=175$ *кал/моль*. Величина V_1 выбиралась таким образом, что для каждого значения x и y полная энергия взаимодействия V определялась выражением (9.25), однако глубина потенциального минимума изменялась от значения $D_i(1-4\beta)$, соответствующего центру ячейки решетки ($x=0$, $y=0$), до значения $D_i(1+4\beta)$, соответствующего границе решетки. Это может быть удовлетворено, если для V_1 принять выражение

$$V_1=-2\beta De^{-2(z-b)/d}, \tag{9.26}$$

где значение β выбиралось равным 0,038, чтобы закон взаимодействия был аналогичен тому, который был вычислен Леннард-Джонсом [105] для поля атома Ne вблизи кристалла NaF и поля атома Ar вблизи кристалла KCl. На фиг. 279

приведены эквипотенциальные линии такого поля, которые дают представление о характере поля, определяемого выражениями (9.25), (9.26) и (9.16).

Выбрав подходящее выражение для V_0 и V_1, можно вычислить вероятность селективного поглощения, зависящую от выражения (9.22), а также продолжительность адсорбированного состояния для данной кристаллической поверхности. В табл. 62 приведены полученные таким образом результаты для взаимодействия атома He с кристаллом LiF [106]. Эти данные относятся, конечно, только к идеальному кристаллу. Вероятность селективного поглощения вычисляется здесь при усреднении по всему максвелловскому спектру



Фиг. 279. Эквипотенциальные контуры поля между атомом He и поверхностью кристалла LiF, вычисленные согласно полуэмпирической теории.
Представлены сечения плоскостями $x=a\pi$ и $y=0$.

скоростей и не относится к случаю, когда условия (9.23) выполняются точно. Из приведенных в таблице данных можно сделать заключение, что для того, чтобы процесс селективного поглощения приводил к эффективному уменьшению интенсивности отражения, необходимо, чтобы молекулы сталкивались

Таблица 62

Селективное поглощение атомов He кристаллом LiF

T, °K	30	50	100	300
Вероятность селективного поглощения на одно столкновение	0,032	0,018	0,009	0,0025
Продолжительность поглощения, 10^{-10} *сек*	6,27	3,47	2,22	2,12
Средняя длина пути, проходимого молекулой по поверхности в адсорбированном состоянии, 10^{-5} *см*	3,32	2,08	1,69	2,58

на поверхности либо с атомами кристаллической решетки, совершающими тепловые колебания, либо с атомами, находящимися в местах дефектов этой решетки. При этом молекула в адсорбированном состоянии проходит расстояние порядка 10^{-5} *см*. Приведенные соображения представляются довольно разумными.

Леннард-Джонс и Девоншайр [106] вывели формулу для интенсивности диффрагированных пучков и рассмотрели, каким образом из результатов экспериментов по исследованию диффракции можно получить дальнейшие сведения относительно поверхностных полей кристаллов.

3. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЯМИ КРИСТАЛЛОВ

До сих пор рассматривались такие столкновения молекул газа с поверхностями твердых тел, когда между этими молекулами и поверхностями не происходит обмена энергией. Действительно в отсутствие сил химического взаимодействия (поглощение Ван дер Ваальса) основным механизмом поглощения является такой механизм, когда падающие атомы при столкновениях с колеблющимися атомами кристаллической решетки теряют столь значительную долю своей энергии, что захватываются поверхностью. Вероятность поглощения атома молекулярного пучка (считая, что в этом пучке имеет место максвелловское распределение скоростей) называется коэффициентом конденсации C.

При таком механизме процесс поглощения происходит в результате перехода атома из свободного состояния в связанное. Если при столкновении с поверхностью падающий атом не поглощается и покидает поверхность с энергией, большей или меньшей той, которую он имел до столкновения, то этот процесс соответствует переходу атома из одного состояния в другое, также свободное состояние. Подобные процессы наблюдаются при падении молекул газа на накаливаемые поверхности металлов и обусловлены высокой температурой этих поверхностей.

Для теоретического рассмотрения таких процессов необходимо сделать допущение, что энергия взаимодействия между падающим атомом и атомами кристаллической решетки, находящимися в тепловом движении, пренебрежимо мала. Аналогичное допущение было сделано и при рассмотрении упругих столкновений. В первом приближении это можно сделать, пренебрегая при разложении в ряд Фурье функции V членом V_1 и всеми членами более высоких порядков и, кроме того, заменяя $V_0(z)$ на $V_0(z-Z)$, где z — расстояние между падающим атомом и невозмущенной поверхностью кристалла, а Z — обусловленное тепловым движением смещение атома, находящегося на поверхности кристалла в направлении оси z (ср. гл. 7, § 12, п. 6). При этом можно пренебречь эффектами движения в поперечном направлении как атомов кристалла, так и падающих атомов.

Задачу можно еще упростить, принимая

$$V_0(z-Z) \approx V_0(z) + Z\left(\frac{dV_0}{dz}\right)_{z=0}. \tag{9.27}$$

Это возможно потому, что величина V_0 очень мало изменяется на расстоянии, соответствующем амплитуде теплового движения.

В таком приближении величина $Z(dV_0/dz)$ представляет собой энергию связи, которая приводит к конечной вероятности таких переходов, при которых имеет место обмен энергиями между падающими атомами и кристаллом. Как обычно, вероятность подобного процесса пропорциональна величине

$$\left|\int \Psi_i Z \frac{dV_0}{dz} \Psi_f^* \, d\tau_a d\tau_c\right|^2, \tag{9.28}$$

где Ψ_i и Ψ_f — волновые функции начального и конечного состояния всей системы в отсутствие связи. Эту связь можно записать в виде произведения

$$\Psi_{i,f} = \varphi_{i,f}(z)\chi_{i,f}(a_{jk}, b_{jk}), \tag{9.29}$$

где $\varphi_{i,f}$ — волновые функции для движения атомов в направлении, нормальном к поверхности, удовлетворяющие волновому уравнению (9.18); $\chi_{i,f}$ — волновые функции для движения атомов кристалла, которые зависят от нормальных координат решетки a_{jk}, b_{jk}. Можно предположить, что вероятность перехода пропорциональна произведению

$$\left|\int \chi_i Z \chi_f^* d\tau_c\right|^2 \left|\int \varphi_i \frac{dV_0}{dz} \varphi_f^* d\tau_a\right|^2. \tag{9.30}$$

Первый интеграл берется по нормальным координатам кристалла, в которых величина Z может быть выражена линейной функцией [107—109], и может быть оценен обычными методами с помощью формулы (9.25) для V_0. Второй интеграл вычисляется тем же путем, что и аналогичный интеграл в гл. 7, § 12, п. 6 [107—109].

Этот анализ применим, когда функции φ_i или φ_f описывают как связанное, так и свободное состояние атома.

Вероятность конденсации атомов на поверхности. Используя метод, описанный ранее, Леннард-Джонс и Девоншайр [107] вычислили вероятности конденсации для нескольких типичных случаев. В табл. 63 приведены вероятности конденсации в зависимости от энергии бомбардирующих атомов. В этих вычислениях постоянные D и d в выражении энергии взаимодействия (9.25) были взяты соответственно равными 1000 *кал/моль* и 10^{-8} *см*. Массы бомбардирующих молекул принимались равными массе молекулярного дейтерия.

Таблица 63

Вероятности конденсации на одно столкновение молекул с массой $4M_H$ на поверхности кристалла

(M_H — масса протона)

Энергия падающих молекул, *кал*	Температура кристалла, °K	
	30	100
	Вероятности конденсации	
3	0,074	0,097
6	0,086	0,114
12	0,090	0,117
18	0,092	0,120
24	0,094	0,126
36	0,100	0,120
48	0,088	0,099
60	0,065	0,069
84	0,038	0,040
96	0,015	0,015
10,8	0,003	0,003
Коэффициент конденсации	1,16·0,081	1,16·0,091

Интересной особенностью этих результатов является то, что вероятность конденсации на одно столкновение оказывается очень малой. При некотором значении энергии столкновения эта вероятность достигает максимального значения, равного примерно 0,1, причем она возрастает с увеличением температуры T кристалла.

Используя эти значения, можно вычислить коэффициент конденсации, который представляет собой вероятность конденсации, усредненную по всему максвелловскому спектру распределения энергий падающих молекул. В табл. 63 приведены результаты, типичные для подобных вычислений.

Между коэффициентом конденсации C и средним временем τ, в течение которого захваченная молекула находится на поверхности до повторного испарения, существует статистическое соотношение [110] вида

$$C\tau = \frac{h}{\varkappa T} \sum_s e^{-E_s/\varkappa T}, \tag{9.31}$$

где суммирование распространяется на все связанные состояния молекулы с энергией связи E_s при движении ее перпендикулярно поверхности кристалла. В табл. 64 приведены значения τ, вычисленные из соотношений (9.31).

Таблица 64

Времена испарения молекул с массами $4M_H$ с поверхности кристалла, на которой они были адсорбированы, *сек*

Характеристическая температура, °К	Температура кристалла, °К			
	30 $\tau\cdot10^{5}$	50 $\tau\cdot10^{8}$	100 $\tau\cdot10^{10}$	300 $\tau\cdot10^{12}$
300	1,40	2,24	1,68	6,21
350	2,15	3,36	2,47	9,03
400	3,08	5,23	3,54	12,7
510	6,31	9,88	7,11	25,1

При рассмотрении этих результатов следует помнить, что при выводе их вводилось предположение о том, что имеет место поглощение типа Ван дер Ваальса. Когда между поглощенными атомами и атомами кристалла существует истинно химическое взаимодействие, это соотношение неприменимо.

Свободно-свободные переходы. Коэффициент аккомодации. Если газ с температурой T_2 вступает в непосредственный контакт с твердым телом, температура которого $T_1 \neq T_2$, то между газом и поверхностью происходит обмен энергиями. Скорость этого обмена определяется тепловым коэффициентом аккомодации Кнудсена. Атом газа падает на поверхность со средней энергией E_2, определяемой температурой T_2. Если до обратного отражения атома в газовую фазу достигается полное тепловое равновесие этого атома с твердым телом, то он будет иметь меньшую энергию E_1, определяемую температурой T_1. Вместо этого атом может покинуть поверхность, обладая некоторой средней энергией E_2'. Коэффициент α определяется как

$$\alpha = \frac{E_2' - E_2}{E_1 - E_2}, \tag{9.32}$$

или, для целей теории, как

$$\alpha = \lim_{T_1 \to T_2} \frac{E_2' - E_2}{E_1 - E_2}. \tag{9.33}$$

Отсюда α легко определяется через вероятность обмена энергиями между атомом и твердым телом.

Пусть $P^+(E, E + h\nu)\, d\nu$ — вероятность того, что за одно столкновение падающему атому с энергией E от энергии тепловых колебаний твердого тела передается энергия кванта в области частот от ν до $(\nu + d\nu)$. Доля атомов с энергией от E до $E + dE$, падающих на единицу поверхности в 1 *сек*, составляет

$$E e^{-E/\varkappa T_2} \frac{dE}{\varkappa^2 T_2^2}. \tag{9.34}$$

Отсюда полная энергия, которую теряет твердое тело в 1 *сек* на один атом, составляет в среднем

$$\Delta E^+ = \frac{1}{\varkappa^2 T_2^2} \int_0^{\nu_m} h\nu\, d\nu \int_0^{\infty} E P^+(E, E + h\nu)\, e^{-E/\varkappa T_2} dE, \tag{9.35}$$

где ν_m — максимальная частота колебаний атомов твердого тела.

Точно так же полная энергия, которая передается твердому телу в 1 *сек* на один атом, составляет в среднем

$$\Delta E^- = \frac{1}{\varkappa^2 T_2^2} \int_0^{\nu_m} h\nu d\nu \int_0^{\infty} (E + h\nu) P^- (E + h\nu, E) e^{-(E + h\nu)/\varkappa T_2} dE, \tag{9.36}$$

где $P^-(E + h\nu, E)$ — вероятность того, что падающий атом с энергией $E + h\nu$ передает квант энергии на возбуждение тепловых колебаний с частотой между ν и $\nu + d\nu$.

Из принципа детального равновесия имеем

$$(E + h\nu) P^-(E + h\nu, E) = E e^{h\nu/\varkappa T_1} P^+ (E, E + h\nu), \tag{9.37}$$

что дает

$$E_2' - E_2 = \Delta E^+ - \Delta E^- \approx \frac{T_1 - T_2}{\varkappa^3 T_2^4} \int_0^{\nu_m} (h\nu)^2 d\nu \int_0^{\infty} E P^+ (E, E + h\nu) e^{-E/\varkappa T_2} dE. \tag{9.38}$$

Если разность $T_1 - T_2$ мала, то

$$1 - e^{(h\nu/\varkappa T_1) - (h\nu/\varkappa T_2)} \approx h\nu \left(\frac{1}{\varkappa T_1} - \frac{1}{\varkappa T_2} \right). \tag{9.39}$$

Так как $E_1 - E_2 = \varkappa (T_1 - T_2)$, то получаем

$$\alpha = \lim_{T_1 \to T_2} \frac{E_2' - E_2}{E_1 - E_2} = \frac{1}{\varkappa^4 T_2^4} \int_0^{\nu_m} (h\nu)^2 d\nu \int_0^{\infty} E P^+ (E, E + h\nu) e^{-E/\varkappa T_2} dE. \tag{9.40}$$

Отсюда следует, что если величину P^+ можно вычислить по методу, изложенному на стр. 528, то можно определить и коэффициент α.

По причинам, которые следуют из соображений, приведенных ниже, экспериментальное изучение коэффициентов аккомодации проводилось главным образом для поверхностей металлов. Чтобы быть уверенным в том, что металлическая поверхность действительно чиста и не содержит адсорбированного слоя, выбор газа также ограничивался в основном инертными газами, особенно такими, как гелий и неон. Тем не менее при этом могут быть использованы также и такие методы, которые применялись для решения других задач, связанных с явлениями на поверхности, и описаны в предыдущих параграфах. Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы при помощи теоретического анализа экспериментальных данных получить определенные сведения относительно взаимодействия между инертными газами и поверхностью металла. Прежде чем обсуждать эти вопросы, приведем краткое описание цели и характера экспериментов, посвященных этой теме.

Измерение коэффициентов аккомодации [111, 112]. Коэффициент аккомодации определяется тем количеством тепла, которое теряет тонкая проволочная нить, натянутая вдоль оси цилиндрической стеклянной трубки, содержащей газ при столь низком давлении p, что длина свободного пробега молекул этого газа велика по сравнению с радиусом трубки. При проведении этих измерений проволочная нить поддерживалась при температуре T_2, большей температуры T_1 стеклянной трубки.

При условии, что диаметр нити мал по сравнению с диаметром трубки, можно считать, что все молекулы, попадающие на нить, обладают температурой T_1. Если это так, то молекула, покидающая нить, испытает большое количество столкновений со стенками трубки, прежде чем снова вернется на нить. Число молекул, покидающих единицу поверхности нити в 1 *сек*, равно $p/(2\pi M \varkappa T_1)^{1/2}$, где M — масса молекулы.

Пусть $f(v)\,dv$ — число молекул в единице объема со скоростями от v до $v+dv$. Тогда полная энергия всех молекул, попадающих на единицу поверхности нити в 1 *сек*, составляет

$$\frac{M}{8}\int_0^\infty v^3 f(v)\,dv. \tag{9.41}$$

Предположим, что имеет место максвелловское распределение скоростей

$$f(v)=4n\left(\frac{M^3}{8\pi\varkappa^3 T_1^3}\right)^{1/2} v^2 e^{-Mv^2/2\varkappa T_1},$$

где n — число молекул в 1 $см^3$.

Подставляя это соотношение в выражение (9. 41), получаем

$$W_1=n\left(\frac{2\varkappa^3 T_1^3}{\pi M}\right)^{1/2}=n\left(\frac{\varkappa T_1}{2\pi M}\right)^{1/2} 2\varkappa T_1=\left(\frac{p^2}{2\pi M\varkappa T_1}\right)^{1/2} 2\varkappa T_1. \tag{9.42}$$

Молекулы, покидающие нить, не будут находиться в тепловом равновесии с молекулами нити, температура которых T_2. Средняя энергия молекул, вылетающих с нити, соответствует некоторой промежуточной температуре T_2'. При малых значениях разности T_2-T_1 распределение этих молекул по скоростям для одноатомного газа можно также приближенно принять максвелловским [113, 114].

Поэтому полное число молекул, покидающих единицу поверхности нити в 1 *сек,* может быть определено выражением

$$\int_0^\infty g v^3 e^{-Mv^2/2\varkappa T_2'}\,dv=\frac{g2\varkappa^2 T_2'^2}{M^2},$$

где g — постоянная, определяемая из условия, что число молекул, покидающих нить, равно числу молекул, поступающих на нить. Эти данные относятся к единице поверхности нити в единицу времени. Таким образом,

$$\frac{g2\varkappa^2 T_2'^2}{M^2}=\frac{p^2}{(2\pi M\varkappa T_1)^{1/2}}. \tag{9.43}$$

Полная энергия W_2 молекул, покидающих единицу поверхности нити в 1 *сек,* составляет

$$\frac{gM}{2}\int_0^\infty v^5 e^{-Mv^2/2\varkappa T_2'}\,dv=\left(\frac{p^2}{2\pi M\varkappa T_1}\right)^{1/2} 2\varkappa T_2', \tag{9.44}$$

и полная энергия, теряемая единицей поверхности нити в 1 *сек,* равна

$$W:=W_2-W_1=\left(\frac{p^2}{2\pi M\varkappa T_1}\right)^{1/2} 2\varkappa (T_2'-T_1). \tag{9.45}$$

Согласно определению (9.33) коэффициента аккомодации α, это выражение может быть переписано в виде

$$W=\left(\frac{p^2}{2\pi M\varkappa T_1}\right)^{1/2} 2\alpha\varkappa (T_2-T_1). \tag{9.46}$$

Таким образом может быть определен коэффициент α, так как все величины, за исключением α, входящие в это выражение, могут быть измерены. Так, T_2 — температура водяной ванны, в которую погружена стеклянная трубка; температура T_1, которая берется обычно на 20° выше температуры T_2, может быть найдена по сопротивлению нити и давлению p, определяемому по манометру Мак-Леода. Величина W может быть определена по электричес-

кой мощности и по размерам проволочной нити. При этом необходимо ввести поправки на влияние концов нити и потери на излучение.

При проведении этих измерений необходимо обратить внимание на одно важное обстоятельство. Оно относится к потерям энергии с единицы кажущейся поверхности нити, причем не делается каких-либо допущений о микроскопической шероховатости поверхности, вследствие которой некоторые молекулы, прежде чем окончательно покинуть поверхность, могут испытать несколько столкновений с этой поверхностью. Если α — истинный коэффициент аккомодации для идеально гладкой поверхности и каждая молекула, перед тем как покинуть поверхность, испытывает в среднем n столкновений с ней, то легко показать [115], что кажущийся измеренный коэффициент аккомодации α_1 определяется выражением

$$\alpha_1 = 1 - (1 - \alpha)^n. \tag{9.47}$$

В реальных условиях не требуется проводить экспериментов при столь низких давлениях, когда средняя длина свободного пробега l велика по сравнению с диаметром трубки. Если длина свободного пробега велика только по сравнению с диаметром нити, то в зоне, окружающей нить с размерами порядка l, разность температур между нитью и газом повышается. В области между этой зоной и стенкой трубки поток тепла следует обычным законам теплопроводности. Используя известное значение теплопроводности газа, можно установить, что в этой области градиент температуры пренебрежимо мал. Поэтому с точки зрения приведенного анализа границу зоны с размерами порядка l можно рассматривать как некоторый эквивалент твердой стенки, находящейся при температуре T_1.

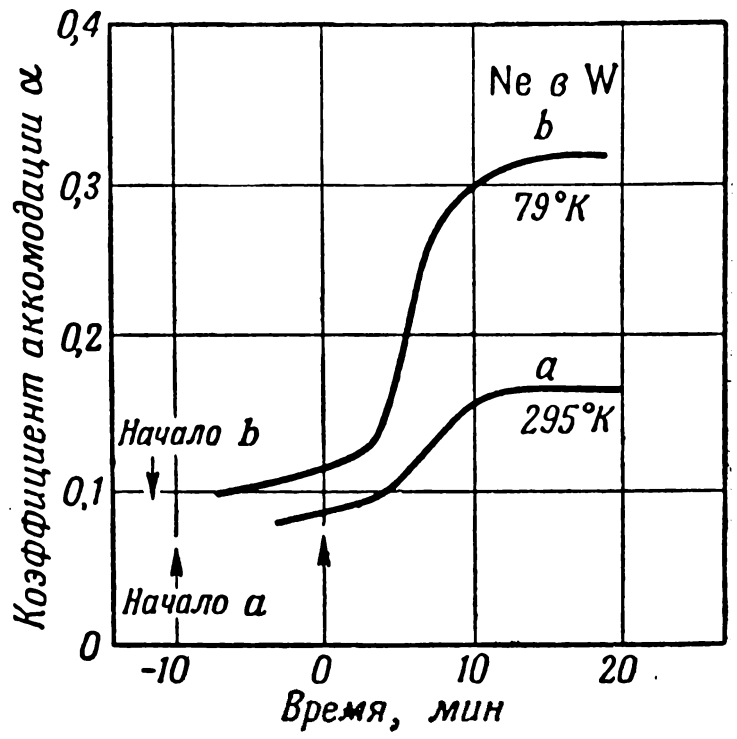
В случае многоатомных молекул приведенное рассмотрение следует несколько изменить. При этом необходимо учитывать коэффициенты аккомодации для колебательного и поступательного движений, которые отличаются от коэффициента аккомодации для чисто поступательного движения. Если средние энергии вращательного и колебательного движений на одну молекулу соответственно составляют $^1/_2 f_r \varkappa T$ и $^1/_2 f_v \varkappa T$, а α_t, α_r, α_v — соответственно коэффициенты аккомодации для поступательного, вращательного и колебательного движений, то выражение (9.46) может быть заменено выражением

$$\left(\frac{p^2}{2\pi M \varkappa T_1}\right)^{1/2} (4\alpha_t + f_r\alpha_r + f_v\alpha_v)\frac{1}{2}\varkappa(T_2 - T_1). \tag{9.48}$$

Наиболее существенным фактором, влияющим на результаты измерений коэффициентов аккомодации, является состояние поверхности нити. Если не принять специальных мер для удаления с поверхности нити примесей, способных адсорбировать исследуемый газ, и не исключить даже слабые следы таких примесей из состава газа, то найденное значение коэффициента аккомодации окажется сильно завышенным. Так, до экспериментов Робертса [116], которые он провел в 1930 г., принимая особенно тщательные меры для исключения адсорбированных слоев, считалось, что коэффициент аккомодации атомов гелия на вольфраме составляет 0,3. Робертс нашел, что для чистой поверхности вольфрама значение коэффициента аккомодации уменьшается до 0,05. Он обнаружил также совершенно иную зависимость коэффициента аккомодации от температуры, чем та, которая была получена ранее.

На фиг. 280 в качестве иллюстрации влияния адсорбированных слоев приведена зависимость от времени кажущегося коэффициента аккомодации атомов неона на вольфраме, полученная на основании некоторых экспериментов, проведенных Робертсом [117]. В этой работе измерения проводились вначале с неоном, непрерывно циркулирующим через трубку из древесного угля, помещенную в жидкий воздух, и вольфрамовой нитью, которая после

предварительного обезгаживания нагревалась на короткое время до температуры 2000° для удаления всех поглощенных примесей. В результате постепенного накапливания на нити оставшихся примесей измеренное значение α медленно возрастает со временем. В некоторый момент времени, указанный на фиг. 280 стрелкой, в систему впускался водород при парциальном давлении 10^{-4} *мм рт. ст.*, который также очищался, проходя через трубку из древесного угля, охлаждаемую жидким воздухом. Непосредственно вслед за этим кажущийся коэффициент аккомодации начинает очень быстро возрастать и достигает существенно большего значения, соответствующего насыщению. Это обстоятельство указывает на то, что водород поглощается нитью, образуя практически полный мономолекулярный слой, обусловливающий большее значение коэффициента аккомодации. Коэффициент аккомодации очень часто использовался Робертсом [111] в качестве индикатора, указывающего на наличие явления поглощения.



Фиг. 280. Зависимость кажущегося коэффициента аккомодации Ne на W от времени.
В момент времени $t=0$ добавляется H_2.

Измерения коэффициента аккомодации были проведены для чистого гелия на обезгаженных поверхностях W [115, 118—120] и Ni [121] и для чистого Ne на обезгаженной поверхности W [122]. Результаты этих экспериментов будут рассмотрены ниже. Будет показано, что адсорбция может иметь место даже в случае чистого Ne и обезгаженной поверхности нити, находящейся при низких температурах. Таким образом, вряд ли можно надеяться на то, что удастся распространить область этих измерений на тяжелые инертные газы, которые, вероятно, адсорбируются еще сильнее.

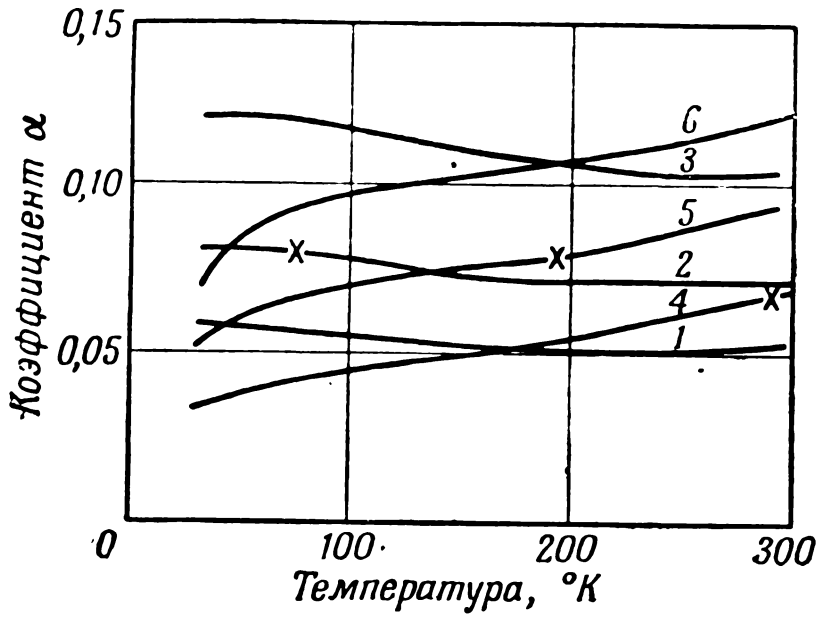
Анализ наблюденных данных, относящихся к коэффициентам аккомодации. Подробная количественная теория коэффициента аккомодации атома на поверхности металла была впервые дана Джексоном и Моттом [123]. Это исследование было проведено вслед за работой Джексона [124]. Джексон и Мотт предположили, что потенциал взаимодействия между атомом и металлом соответствует чистому отталкиванию и определяется выражением

$$V_0 = -De^{-r/d}. \tag{9.49}$$

При этом вычисление вероятности перехода $P^+(E, E+h\nu)$ проводится точно тем же способом, что и для задачи о возбуждении колебательных состояний молекул в газах под действием атомов (см. гл. 7, § 12, п. 6). Используя такую модель, авторы сумели получить очень хорошее согласие с результатами Робертса [111, 112], относящимися к измерению коэффициента аккомодации атомов неона на вольфраме. Незначительная величина коэффициента аккомодации существенно обусловливается теми же причинами, что и малая вероятность дезактивации возбужденных колебательных состояний молекул, возникающих в результате столкновений с атомами (см. гл. 7, § 12, п. 1). Работа этих авторов была уточнена в дальнейшем Джексоном и Ховартом [125], которые учли детальное распределение нормальных мод внутри кристалла. Несколько позднее Ландау [126] разработал чисто классическую теорию, на основании которой им была получена формула

$$\alpha = \frac{3}{8}\frac{1}{M_1 M^{1/2}}\left(\frac{8\pi\hbar^2 T}{\varkappa d^2 \Theta^2}\right)^{3/2}. \tag{9.50}$$

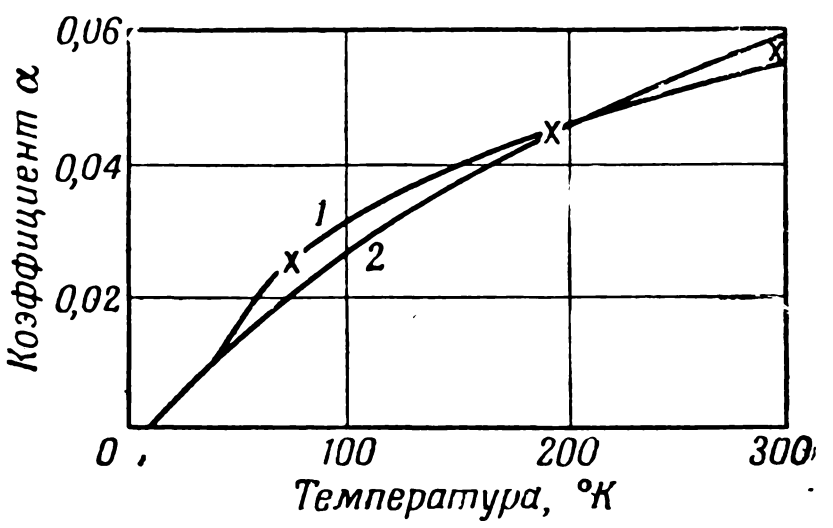
В этом выражении величина α определяется через соответствующие массы M, M_1 атомов газа и твердого тела и характеристическую температуру твердого тела Θ. Наконец, Девоншайр [127] вычислил коэффициент α, используя для



Фиг. 281. *а* — зависимость коэффициента аккомодации Ne и W от температуры.

Крестиками обозначены экспериментальные точки, полученные Робертсом. Приведенные кривые вычислены Девоншайром, использовавшим следующие значения констант взаимодействия:

Кривая	*d, см*	*D, кал/моль*
1	$1{,}41\cdot10^{-8}$	448
2	$1{,}33\cdot10^{-8}$	493
3	$1{,}27\cdot10^{-8}$	553
	$1{,}00\cdot10^{-8}$	212
5	$0{,}91\cdot10^{-8}$	252
6	$0{,}86\cdot10^{-8}$	283



Фиг. 281 *б* — зависимость коэффициента аккомодации He и W от температуры.

Крестиками обозначены экспериментальные точки, полученные Робертсом. Приведенные кривые были вычислены Девоншайром, использовавшим следующие значения констант взаимодействия.

Кривая	*d, см*	*D, кал/моль*	Коэффициент, учитывающий качество поверхности
1	$0{,}86\cdot10^{-8}$	60	1,1
2	$0{,}5\cdot10^{-8}$	0	1,06

потенциала V_0 выражение в виде (9.25) и предполагая в связи с этим, что имеет место притяжение типа сил Ван дер Ваальса. Автор показал также, что формула Ландау (9.50) даже в случае пренебрежимо малого притяжения справедлива только тогда, когда выполняется условие

$$\frac{2\hbar^2}{\pi^2 M^2 \varkappa d^2} \ll T \ll \frac{0{,}006\Theta^2\pi^2 M\varkappa d^2}{2\hbar^2}. \qquad (9.51)$$

Для атомов гелия и вольфрамовой поверхности это условие выполняется, если температура T лежит в пределах от 10 до 24°.

На фиг. 281 приведены результаты проведенного Девоншайром анализа экспериментальных данных, полученных Робертсом и относящихся к измерениям коэффициента аккомодации атомов неона и гелия на вольфраме. Чтобы учесть природу поверхности в каждом из этих случаев, вводился поправочный множитель, несколько больший единицы. Видно, что эти теоретические значения, полученные при разумных предположениях относительно величин D и d, хорошо согласуются с наблюденными величинами коэффициента T и α и с зависимостью этого коэффициента от температуры. Так, для атомов неона и вольфрамовой поверхности лучшее согласие получается, когда $d = 1{,}33\cdot10^{-8}$ *см*, а $D = 493$ *кал*. В случае атомов гелия и вольфрамовой поверхности наилучший выбор этих значений менее определенный. Из кривых, приведенных на фиг. 281 *б*, видно, что можно получить очень хорошее согласие, используя любую из двух возможных комбинаций этих констант. Следует отме-

тить, что если ввести силы притяжения, то для компенсации влияния малого притяжения ($D=60$ *кал*) требуется значительное изменение величины d.

Для атомов гелия и поверхности из никеля [121] хорошее согласие с теоретическими значениями Девоншайра в области температур от 369 до 90° получается, если принять, что $d=1{,}33\cdot10^{-8}$ *см*, $D=428$ *кал/моль* и поправочный коэффициент равен 1,04. Сравнительно большее притяжение, которое в этом случае имеет место, является несколько неожиданным. При проведении всех этих анализов, безусловно, предполагается полное отсутствие адсорбированных слоев. Это обстоятельство с трудом согласуется с взаимодействием, обнаруженным в случае неона для более низких температур. В этом случае, несомненно, что притяжение достаточно велико, чтобы привести к адсорбции атомов неона на обезгаженной поверхности вольфрамовой нити.

Не говоря уже о том, что изучение коэффициентов аккомодации является мощным средством исследования явлений поглощения, его изучение позволяет получить дальнейшие существенные доказательства справедливости теории обмена энергиями между поступательным и колебательным движением атомов, которая была рассмотрена в гл. 7, § 12, п. 1 и 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geiger, Handb. d. Phys., **24,** 171 (1927).
2. McLennan, Pound, Phil. Mag., **30**, 491 (1915).
3. Rüchardt, Handb. d. Phys., **24**, 105 (1927).
4. Dempster, Phys. Rev., **11,** 316 (1922).
5. Penning, Konink. Akad. Amst. Proc., **31,** 14 (1928).
6. Penning, Konink. Akad. Amst. Proc., **33**, 841 (1930).
7. Oliphant, Proc. Roy. Soc., **127A**, 373 (1930).
8. Holst, Oosterhuis, Compt. Rend., **175**, 577 (1922).
9. Paetow, Walcher, Zs. f. Phys., **110**, 69 (1938).
10. Schneider, Ann. d. Phys., **11,** 357 (1931).
11. Hill, Buechner, Clark, Fisk, Phys. Rev., **55**, 463 (1939).
12. Koch, Zs. f. Phys., **100**, 685 (1936).
13. Güntherschulze, Bär, Zs. f. Phys., **107,** 730 (1937).
14. Güntherschulze, Bär, Zs. f. Phys., **109**, 121 (1938).
15. Güntherschulze, Betz, Zs. f. Phys., **108**, 780 (1938).
16. Oliphant, Proc. Roy. Soc., **132A**, 631 (1931).
17. Kingdon, Thomson, Physica, **1**, 343 (1931).
18. Townsend, Phil. Mag., **3**, 557 (1902).
19. Townsend, Phil. Mag., **5**, 389 (1903).
20. Townsend, Phil. Mag., **6**, 598 (1903).
21. Kruithoff, Penning, Physica, **3**, 515 (1936).
22. Jones, Willott, Proc. Phys. Soc., **48**, 830 (1936).
23. Huxford, Phys. Rev., **55**, 754 (1939).
24. Linford, Phys. Rev., **47**, 279 (1935).
25. Allen, Phys. Rev., **55**, 336 (1939).
26. Jackson, Phys. Rev., **30**, 473 (1927).
27. Healea, Houtermans, Phys. Rev., **58**, 608 (1940).
28. Cheney, Phys. Rev., **10**, 325 (1917).
29. Moon, Proc. Cambr. Phil. Soc., **27**, 570 (1931).
30. Baerwald, Ann. d. Phys., **41**, 643 (1913).
31. Veith, Ann. d. Phys., **29,** 189 (1937).
32. Oliphant, Proc. Roy. Soc., **124A**, 228 (1929).
33. Rostagni, Zs. f. Phys., **88**, 55 (1934).
34. Arnot, Milligan. Proc. Roy. Soc., **156A**, 538 (1936).

35. Arnot, Proc. Roy. Soc., **158A**, 137 (1937).
36. Sloane, Press, Proc. Roy. Soc., **168A**, 284 (1938).
37. Sloane, Watt, Proc. Phys. Soc., **61**, 217 (1948).
38. Read, Phys. Rev., **31**, 629 (1928).
39. Gurney, Phys. Rev., **32**, 467 (1928).
40. Sawyer, Phys. Rev., **35**, 1090 (1930).
41. Woodcock, Phys. Rev., **38**, 1696 (1931).
42. Longacre, Phys. Rev., **46**, 407 (1934).
43. Webb, Phys. Rev., **24**, 113 (1924).
44. Franck, Einsporn, Zs. f. Phys., **2**, 18 (1920).
45. Messenger, Phys. Rev., **28**, 962 (1926).
46. Couliette, Zs. f. Phys., **32**, 636 (1928).
47. Sonkin, Zs. f. Phys., **43**, 788 (1937).
48. Uyterhoeven, Phys. Rev., **31**, 913 (1928).
49. Uyterhoeven, Harrington, Phys. Rev., **36**, 709 (1930).
50. Found, Phys. Rev., **34**, 1625 (1929).
51. Langmuir, Found, Phys. Rev., **39**, 237 (1932).
52. Dorrestein, Physica, **9**, 433, 447 (1942).
53. Kanuya, Phil. Mag., **45**, 989 (1923).
54. Hippel, Ann. d. Phys., **81**, 1043 (1926).
55. Hippel, Ann. d. Phys., **86**, 1006 (1928).
56. Cobas, Lamb, Phys. Rev., **65**, 327 (1944).
57. Smith, Proc. Roy. Soc., **168A**, 19 (1938).
58. Trost, Zs. f. Phys., **105**, 399 (1937).
59. Korff, Present, Phys. Rev., **65**, 274 (1944).
60. Friedland, Phys. Rev., **74**, 898 (1948).
61. Farmer, Brown, Phys. Rev., **74**, 902 (1948).
62. Glockler, Lind, Electro-chemistry of Gases and other Dielectrics, New York, 1939, p. 400—429.
63. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc., **142**, 87 (1852).
64. Plücker, Pogg. Ann., **103**, 90 (1858).
65. Plücker, Pogg. Ann., **105**, 67 (1858).
66. Penning, Moubis, Proc. Amst. Acad., **43**, 41 (1940).
67. Güntherschulze, Meyer, Zs. f. Phys., **62**, 607 (1930).
68. Kingdon, Langmuir, Phys., Rev., **20**, 108 (1922).
69. Kingdon, Langmuir, Phys. Rev., **21**, 210 (1923).
70. Kingdon, Langmuir, Phys. Rev., **22**, 148 (1923).
71. General Electric Company, Phil. Mag., **45**, 98 (1923).
72. Fetz, Zs. f. Phys., **119**, 590 (1942).
73. Güntherschulze, Zs. f. Phys., **36**, 563 (1926).
74. Oliphant, Proc. Cambr. Phil. Soc., **24**, 451 (1928).
75. Timoshenko, Journ. Appl. Phys., **12**, 69 (1941).
76. Güntherschulze, Zs. f. Phys., **118**, 145 (1941).
77. Güntherschulze, Zs. f. Phys., **119**, 79 (1942).
78. Güntherschulze, Zs. f. Phys., **38**, 575 (1926).
79. Blechschmidt, Ann. d. Phys., **81**, 999 (1926).
80. Ingersoll, Sordahl, Phys. Rev., **32**, 649 (1928).
81. Meyer, Güntherschulze, Zs. f. Phys., **71**, 279 (1931).
82. Kueck, Brewer, Rev. Sci. Instr., **3**, 427 (1932).
83. Seeliger, Sommermeyer, Zs. f. Phys., **93**, 692 (1935).
84. Baum, Zs. f. Phys., **40**, 686 (1927).
85. Sommermeyer, Phys. Zs., **34**, 582 (1933).
86. Hippel, Ann. d. Phys., **80**, 672 (1926).
87. Asada, Quasebarth, Zs. f. Phys. Chem., **143A**, 435 (1929).
88. Lamar, Compton, Science, **80**, 541 (1934).

89. Hippel, Blechschmidt, Ann. d. Phys., **81**, 1043 (1926).
90. Hippel, Blechschmidt, Ann. d. Phys., **86**, 1006 (1928).
91. Townes, Phys. Rev., **65**, 319 (1944).
92. Rockwood, Am. Inst. Electr. Eng., Techn. Rep., May, 1941, 4.
93. Compton, Langmuir, Rev. Mod. Phys., **2**, 123 (1930).
94. Berkey, Mason, Phys. Rev., **38**, 943 (1931).
95. Estermann, Stern, Zs. f. Phys., **61**, 95 (1930).
96. Taylor, Phys. Rev., **35**, 375 (1930).
97. Stern, Naturwiss., **17**, 391 (1929).
98. Estermann, Frisch, Stern., Zs. f. Phys., **73**, 348 (1931).
99. Johnson, Phys. Rev., **35**, 1299 (1930).
100. Frisch, Stern, Zs. f. Phys., **84**, 430 (1933).
101. Frisch, Zs. f. Phys., **84**, 443 (1933).
102. Lennard-Jones, Devonshire, Nature, **137**, 1069 (1936).
103. Lennard-Jones, Devonshire, Proc. Roy. Soc., **156A**, 37 (1936).
104. Lennard-Jones, Devonshire, Proc. Roy. Soc., **158A**, 242 (1937)
105. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., **28**, 333 (1932).
106. Lennard-Jones, Devonshire, Proc. Roy. Soc., **158A**, 253 (1937).
107. Lennard-Jones, Strachan, Proc. Roy. Soc., **150A**, 442 (1935).
108. Lennard-Jones, Devonshire, Proc. Roy. Soc., **156A**, 6 (1936).
109. Strachan, Proc. Roy. Soc., **150A**, 456 (1935).
110. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc., **31**, 260 (1935).
111. Roberts, Some Problems in Adsorption, C. U. P., 1939, Ch. I.
112. Roberts, Rep. Progr. Phys., **7**, 303 (1940).
113. Knudsen, Ann. d. Phys., **34**, 593 (1911).
114. Knudsen, Ann. d. Phys., **46**, 641 (1915).
115. Roberts, Proc. Roy. Soc., **129A**, 146 (1930).
116. Soddy, Berry, Proc. Roy. Soc., **84A**, 576 (1911).
117. Roberts, Proc. Roy. Soc., **152A**, 445 (1935).
118. Roberts, Proc. Roy. Soc., **135A**, 192 (1932).
119. Mann, Proc. Roy. Soc., **146A**, 776 (1934).
120. Mann, Newall, Proc. Roy. Soc., **158A**, 397 (1937).
121. Raines, Phys. Rev., **56**, 691 (1939).
122. Proc. Roy. Soc., **142A**, 518 (1933).
123. Jackson, Mott, Proc. Roy. Soc., **137A**, 703 (1932).
124. Jackson, Proc. Cambr. Phil. Soc., **28**, 136 (1932).
125. Jackson, Howarth, Proc. Roy. Soc., **142A**, 447 (1933).
126. Ландау, Phys. Zs. Sowjetunion, **8**, 489 (1935).
127. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **158A**, 269 (1937).
128*. Fetz, Brit. Journ. Appl. Phys., **6**, 288 (1955).
129*. Дунаев, Флакс, ДАН СССР, **91**, 43 (1953).
130*. Parker, Phys. Rev., **93**, 1148 (1954).
131*. Sloane, Hobson, Proc. Phys. Soc., **A66**, 663 (1953).
132*. Измайлов, Уч. записки Лен. пед. инст., № 3, 172 (1955).
133*. Lewis, Phys. Rev., **101**, 1694 (1956).
134*. Hugstrem, Phys. Rev., **96**, 336 (1954).
135*. Моргулис, Тищенко, ЖЭТФ, **30**, № 1 (1956).
136*. Wehner, Medicus, Journ. Appl. Phys. **25**, № 6 (1954).
137*. Harrison, Phys. Rev., **102**, 1473 (1956).

Глава 10

РЕКОМБИНАЦИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Явления, связанные с наличием ионов, не могут быть правильно поняты без учета скорости процессов рекомбинации положительных ионов с электронами или отрицательными ионами. Это вызывается тем, что скорость рекомбинации ограничивает равновесную концентрацию ионов, возникающих в большом объеме под действием любых источников ионизации. Характерным и важным примером подобного процесса является ионизация верхних слоев атмосферы, обусловленная ультрафиолетовым излучением Солнца и другими источниками излучения. Несмотря на то, что необходимость получения основных данных, относящихся к рекомбинации, очевидна и что первые экспериментальные результаты были получены еще в 1897 г., до сих пор нет достаточных сведений об эффективных сечениях большей части процессов, которые ведут к рекомбинации и в которых участвуют две частицы. Это обстоятельство в значительной степени обусловливается серьезными экспериментальными трудностями, возникающими в результате целого ряда причин. Так, если в процессе экспериментов концентрация любой из систем, участвующих в реакции, не может поддерживаться достаточно высокой, то измерение скорости реакции весьма затруднено. Кроме того, возникает ряд трудностей, связанных с наличием кулоновского взаимодействия между ионами, которое особенно сильно проявляется при исследовании столкновений медленных ионов — процесса, который находит ряд важных применений.

Только при высоких давлениях порядка нескольких *мм рт. ст.* или выше, когда превалирует процесс рекомбинации тройным столкновением положительных и отрицательных ионов, наблюдается согласие теоретических и экспериментальных данных, на основании которых могут быть получены достаточно полные сведения. О столкновениях, в которых принимают участие две частицы и которые приводят к рекомбинации положительных и отрицательных ионов, не существует экспериментальных данных и имеются только довольно смутные теоретические соображения. Теория здесь может дать более эффективные результаты для некоторых процессов двойной рекомбинации положительных ионов и электронов, но она не в состоянии учесть все возникающие при этом возможности. Экспериментальные данные, полученные при изучении газового разряда, скорее затрудняют, чем облегчают понимание этих процессов. Вследствие этих неопределенностей и недостаточности имеющихся сведений не является неожиданным то обстоятельство, что в настоящее время еще нет сколько-нибудь определенной уверенности в правильности понимания существа процессов, которые приводят к эффективной рекомбинации электронов в ионосфере Земли.

Начнем с рассмотрения процесса рекомбинации положительных и отрицательных ионов и, рассмотрев затем в том же плане рекомбинацию положительных ионов с электронами, закончим главу кратким изложением задач, которые возникают при интерпретации процесса рекомбинации в ионизованных слоях атмосферы, расположенных на большой высоте.

1. КОЭФФИЦИЕНТ РЕКОМБИНАЦИИ

Предположим, что в ионизованной области в любой момент времени в единице объема имеется n^+ положительных и n^- отрицательных ионов и что не существует источников ионизации; тогда в результате процесса рекомбинации имеем

$$\frac{dn^+}{dt} = \frac{dn^-}{dt} = -\alpha n^- n^+; \tag{10.1}$$

величина α называется коэффициентом рекомбинации. Этот коэффициент может быть выражен через эффективное сечение рекомбинации $Q_r(v)$ при помощи соотношения

$$\alpha = \int_0^\infty v Q_r(v) f(v)\, dv, \tag{10.2}$$

где $f(v)\,dv$ — относительное число столкновений между положительными и отрицательными ионами, когда их относительная скорость лежит в пределах от v до $v+dv$. Для многих случаев величина α может быть взята в виде $\bar{v}Q_r(\bar{v})$, где $\bar{v}$ — среднее значение скорости v. Обычно скорость рекомбинации удобнее выражать через коэффициенты рекомбинации, чем через соответствующие эффективные сечения.

§ 2. РЕКОМБИНАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

1. ВОЗМОЖНЫЕ ТИПЫ ПРОЦЕССОВ

Столкновения положительного иона Y^+ с отрицательным X^-, которые приводят к нейтрализации, могут быть следующих типов:

а) рекомбинация с излучением: $X^- + Y^+ \rightarrow XY + h\nu$, (10.3)

б) взаимная нейтрализация при перезарядке: $X^- + Y^+ \rightarrow X' + Y'$, (10.4)

в) рекомбинация тройным столкновением: $X^- + Y^+ + Z \rightarrow XY + Z$. (10.5)

Первые два процесса, в которых принимают участие две частицы, по-видимому, наиболее важны при низких давлениях. Третий процесс играет, несомненно, наибольшую роль при давлениях, превышающих несколько *мм рт. ст.*

2. РЕКОМБИНАЦИЯ С ИЗЛУЧЕНИЕМ

Процесс, подобный процессу (а), представляет собой в основном радиационный переход между двумя электронными состояниями молекулы XY. Начальное состояние должно соответствовать диссоциации молекулы на атомы $X^- + Y^+$, находящиеся на бесконечно большом расстоянии. Вероятность этого процесса на одно столкновение оценивается тем же способом, что и вероятность радиационного захвата электрона положительным ионом, описанная в гл. 6, § 2, п. 1. Отсюда следует, что даже для ионов, обладающих энергией, соответствующей комнатной температуре, эта вероятность на одно столкновение вряд ли превышает 10^{-5}. Поэтому весьма маловероятно, чтобы при комнатных температурах вклад, вносимый этим процессом в значение коэффициента рекомбинации, превосходил 10^{-14} *см*^{3}*/сек*.

3. ВЗАИМНАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Процесс (б), в сущности, есть процесс перезарядки (см. гл. 7, § 6, п. 3; гл. 8, § 5, п. 1 и § 6, п. 2 и 3). Электрон может быть захвачен на любой уровень нейтрального атома X, оставляя получившийся при этом нейтральный атом Y в любом состоянии; единственным условием для таких переходов является выполнение закона сохранения энергии. Следует, однако, ожидать,

что для некоторых пар конечных состояний X и Y вероятность этого процесса должна иметь резкий максимум.

Бэйтс и Месси (1) попытались оценить возможный вклад этого процесса в значение коэффициента рекомбинации, используя теорию пересечения кривых потенциальной энергии, рассмотренную в гл. 7, § 10, п. 3. На основании замечания, приведенного там, можно сделать вывод, что в случае, аналогичном (10.4), энергия взаимодействия V_i начальной пары сталкивающихся систем лежит в исключительно широком диапазоне, что обусловлено кулоновским взаимодействием между ионами. Точка пересечения, соответствующая дефекту энергии при резонансе $V_i - V_f = \Delta E$, достаточно точно определяется выражением

$$R = -\frac{\varepsilon^2}{\Delta E}. \tag{10.6}$$

Для неупругих столкновений 2-го рода, когда в результате этих столкновений имеет место увеличение энергии относительного движения, знак величины ΔE становится отрицательным. Поэтому для любых неупругих столкновений 2-го рода существует реальная точка пересечения.

Если I — энергия ионизации атома Y; A — сродство электрона к атому X, а E_y и E_x — энергии возбуждения соответствующих атомов в их конечных состояниях, то

$$\Delta E = A - I + E_x + E_y. \tag{10.7}$$

Такие атомы, как атомы кислорода, обладают большим числом возбужденных состояний, для которых величина $|\Delta E|$ очень мала и, следовательно, согласно уравнению (10.6), точка пересечения соответствует большим значениям R. С первого взгляда кажется, что это обстоятельство указывает на то, что эффективное сечение такого процесса могло бы достигать значения, равного $\pi R^2 k'^2/k^2$, где величина k'^2/k^2 — пропорциональное увеличение кинетической энергии относительного движения[1]). Однако по причинам, уже изложенным в гл. 7, § 10, п. 3, это обстоятельство в действительности не имеет места.

Обращаясь к гл. 7, § 10, п. 3, можно заметить, что вероятность того, что после прохождения точки пересечения и передачи заряда сталкивающиеся системы окажутся на больших расстояниях друг от друга, зависит от величины потенциальной энергии $U(r)$. В гл. 7, § 10, п. 3 указывалось, что в случае передачи заряда величина $U(r)$ спадает по экспоненциальному закону. Поэтому для больших значений R величина $U(r)$ должна быть настолько мала, чтобы эффективное сечение процесса было значительно меньше $\pi R^2 k'^2/k^2$.

При рассмотрении этих эффектов Бэйтс и Месси [1] провели детальное исследование для атомарного кислорода. Не пытаясь вначале достаточно точно оценить вероятности каких-либо определенных переходов, авторы ограничились рассмотрением области значений, которые могут иметь коэффициенты рекомбинации в результате различных столкновений типа

$$O^- + O^+ \rightarrow O' + O''. \tag{10.8}$$

При этом они приняли, что величина $U(r)$ в точке пересечения определяется выражением

$$U = \left(\frac{\varepsilon^2}{a_0}\right) e^{-R/A}, \tag{10.9}$$

где A трактуется как переменный параметр. Вычисления были проведены для значений A, лежащих в области от a_0 до $8a_0$, причем наиболее

---

[1]) Коэффициент k'^2/k^2 появляется в результате того, что эффективное сечение является сечением столкновения 2-го рода; $k\hbar$ и $k'\hbar$ — величины начального и конечного импульсов относительного движения.

вероятные значения[1]) находятся между $2a_0$ и $4a_0$. В табл. 65 приведены эффективные сечения взаимной нейтрализации при столкновениях между ионами O^- и O^+ с относительной энергией $1{,}7\cdot10^{-2}$ *эв* (соответствующей температуре 250°K) для двух значений ($2a_0$ и $4a_0$) параметра взаимодействия A, предполагая, что величины ΔE принимают различные значения. Можно заметить, что максимум эффективного сечения для каждого принятого значения A не соответствует точному резонансу $\Delta E = 0$, а имеет место тогда, когда величина $Y|\Delta E|$ становится примерно равной 1 *эв*. То обстоятельство, что острота этого максимума также является только кажущейся, влечет за собой невозможность точных теоретических предсказаний. При определении действительных значений ΔE возможно, однако, продвинуться несколько дальше, если считать, что величина ΔE обусловливается каждым отдельным процессом столкновения.

Таблица 65

Вычисленные величины эффективных сечений Q_m взаимной нейтрализации ионов O^+ и O^- для различных значений ΔE и двух значений параметра взаимодействия A

ΔE, *эв*		0,50	0,75	0,90	1,0	1,5	2,0	3,0
Q_m, $см^2$	$A=2a_0$	—	$<10^{-19}$	—	$6\cdot10^{-17}$	10^{-18}	$8{,}5\cdot10^{-18}$ (макс.)	$<10^{-19}$
	$A=4a_0$	$6\cdot10^{-16}$	$9{,}7\cdot10^{-13}$	$2{,}1\cdot10^{-12}$ (макс.)	$1{,}8\cdot10^{-13}$	$<10^{-19}$	—	—

В табл. 66 приведены различные возможные переходы и соответствующие им значения ΔE. Неточность в 0,2 *эв* в определении этих величин обусловлена тем обстоятельством, что сродство электрона к атому кислорода (см. гл. 4, § 6, п. 3) известно недостаточно точно.

Таблица 66

Различные возможные конечные состояния, возникающие в результате взаимной нейтрализации ионов, и соответствующие значения резонансных дефектов энергии

Термы	Конфигурация термов	ΔE, *эв*
$^3P + {}^3P$	$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^4$ (оба терма)	11,35±02,
$^3P + {}^1D$		9,39
$^1D + {}^1D$		7,43
$^3P + {}^1S$		7,18
$^1D + {}^1S$		5,22
$^1S + {}^1S$		3,01
$^3P + {}^5S_0$	$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^3\,3s$ + $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^4$	2,25
$^3P + {}^3S_0$		1,87
$^3P + {}^5P$	$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^3\,3p$ + $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^4$	0,65
$^3P + {}^3P$		0,40
$^1D + {}^5S_0$	$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^3\,3s$ + $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^4$	0,29

Из табл. 65, по-видимому, следует, что существенное значение имеет только один из пяти последних переходов (приведенных в табл. 66), для которых величина ΔE не превосходит 2,25 *эв*. Возможно, что по

[1]) Это можно установить на основании рассмотрения волновых функций различных орбитальных электронов атомов кислорода.

крайней мере один из этих переходов связан со значением A (лежащим между $2a_0$ и $4a_0$), для которого эффективное сечение сравнимо с максимально возможным для данного значения ΔE, т. е. достигает значения между 10^{-12} и 10^{-13} $см^2$. Однако маловероятно, что эффективное сечение может быть много больше этой величины. Так как рассматриваемое значение относительной энергии соответствует относительной скорости, равной $5\cdot10^4$ $см/сек$, то вклад в значение коэффициента рекомбинации может составлять величину от $5\cdot10^{-8}$ до $5\cdot10^{-9}$ $см^3/сек$, и очень маловероятно, что это значение может быть существенно большим.

В области температур от 250 до 1000°K коэффициент рекомбинации, обусловленный этими процессами, близко следует зависимости $v^{-1/2}$.

В нашем распоряжении нет экспериментальных данных для проверки этих теоретических выводов, и в настоящее время трудно сказать, каким образом могут быть получены какие бы то ни было прямые доказательства их справедливости[1]).

4. РЕКОМБИНАЦИЯ ТРОЙНЫМ СТОЛКНОВЕНИЕМ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Избыточная энергия, появляющаяся в результате рекомбинации, выделяется в виде излучения в процессах, подобных процессу (а), или затрачивается на возбуждение в процессе взаимной нейтрализации (б). Существует так же возможность того, что эта энергия будет поглощаться третьей частицей [процесс (в)]. Этот процесс имеет большое значение при таких высоких давлениях, когда вероятность нахождения третьего атома или молекулы в непосредственной близости от взаимодействующей пары ионов достаточно велика. При давлениях, составляющих только доли *мм рт. ст.*, рекомбинация положительных и отрицательных ионов вносит гораздо больший вклад в значение коэффициента рекомбинации.

Теория Дж. Дж. Томсона. В 1924 г. Дж. Дж. Томсон разработал теорию рекомбинации тройным столкновением, которая оказалась весьма удачной, по крайней мере для отрицательных частиц с атомными массами, при не слишком высоких давлениях.

Согласно этой теории, рекомбинация имеет место тогда, когда каждый из двух ионов различных знаков, находящихся в непосредственной близости друг от друга, в процессе столкновения с третьей частицей теряет столь значительную долю своей кинетической энергии, что может двигаться относительно другого иона по замкнутой орбите. Условие того, что два иона с массами M_1 и M_2, находящиеся на расстоянии r друг от друга, могут двигаться по замкнутым орбитам, имеет вид

$$\frac{1}{2}\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}v^2 \leqslant \frac{\varepsilon^2}{r}, \tag{10.10}$$

где v — относительная скорость ионов, находящихся на расстоянии r. При температуре T в среднем каждый ион обладает кинетической энергией, равной $^3/_2\varkappa T$, так что это условие можно переписать в виде

$$\frac{3}{2}\varkappa T \leqslant \frac{\varepsilon^2}{r}. \tag{10.11}$$

Поэтому два иона не будут рекомбинировать до тех пор, пока они не подойдут друг к другу на расстояние r_0. Это расстояние в среднем определяется

---

[1]) Подробный обзор имеющихся в литературе экспериментальных данных на 1955 г. содержится в работе [27].— *Прим. ред.*

выражением

$$r_0 = \frac{2\varepsilon^2}{3\varkappa T}. \tag{10.12}$$

Предположим теперь, что рекомбинация будет иметь место тогда, когда один из ионов, находящийся от другого на расстоянии меньше r_0, теряет при столкновении с третьей частицей энергию порядка $\varkappa T$. В результате скорость рекомбинации может быть определена по числу таких столкновений, при которых один из ионов, находящийся на расстоянии r_0 от другого, взаимодействует с атомом газа.

Пусть s_1 — вероятность того, что положительный ион сталкивается с атомом газа, когда расстояние между положительным и отрицательным ионами меньше r_0. Кроме того, предполагается, что при этом столкновении ион теряет заметную долю своей энергии. Через s_2 обозначим соответствующую вероятность для отрицательного иона. Тогда число таких актов в единицу времени, когда положительный ион приближается на расстояние r_0 или меньше к отрицательному иону с точностью до постоянного множителя порядка единицы, определяется выражением

$$\pi r_0^2 \,(u_+^2 + u_-^2)^{1/2} n^-, \tag{10.13}$$

где n^- — концентрация отрицательных ионов; u_+ и u_- — средние скорости соответствующих ионов. Вероятность того, что при подобных столкновениях будет иметь место рекомбинация, составляет $s_1 + s_2$[1]). Таким образом, вероятность рекомбинации положительного иона в единицу времени равна

$$\pi r_0^2 (u_+^2 + u_-^2)^{1/2} n^- (s_1 + s_2). \tag{10.14}$$

Поэтому, если n^+ — концентрация положительных ионов, то можно написать

$$\frac{dn^+}{dt} = -\pi r_0^2 (u_+^2 + u_-^2)^{1/2} (s_1 + s_2) n^- n^+,$$
$$= -\alpha n^- n^+.$$

Таким образом, коэффициент рекомбинации определяется выражением

$$\alpha = \pi r_0^2 (u_+^2 + u_-^2)^{1/2} (s_1 + s_2) \tag{10.15}$$

и соответствующее эффективное сечение рекомбинации равно

$$Q_r = \pi r_0^2 (s_1 + s_2). \tag{10.16}$$

Остается вычислить вероятности s_1 и s_2.

Пусть l_1 — средняя длина свободного пробега для эффективного столкновения (при котором теряется заметная доля энергии) с атомами газа. Рассмотрим положительный ион, который двигается вдоль траектории AB (фиг. 282). При этом будем считать, что отрицательный ион находится в точке O. До тех пор пока положительный ион находится на расстоянии не превышающем r_0 от точки O, он движется внутри сферы ABC. Длина AB составляет $2(r_0^2 - \rho^2)^{1/2}$, где ρ — расстояние OP. Вероятность того, что положительный ион пройдет путь BA, не испытав столкновений, равна $e^{-2(r_0^2 - \rho^2)^{1/2}/l_1}$.

Усредняя по всем таким траекториям, получаем

$$s_1 = 1 - \frac{2}{r_0^2}\int_0^{r_0} e^{-2(r_0^2 - \rho^2)^{1/2}/l_1}\, \rho d\rho = 1 + 2\left[\frac{e^{-g_1}}{g_1^2} + \frac{e^{-g_1}}{g_1} - \frac{1}{g_1^2}\right],$$

---

[1]) Более точно эта величина равна $s_1 + s_2 - s_1 \cdot s_2$, так как вероятность того, что оба иона, находясь на расстоянии r_0 друг от друга, взаимодействуют с атомами газа, учитывалась как в s_1, так и в s_2.

где $g_1 = 2r_0/l_1$. Для низких давлений $g_1 \ll 1$ и $s_1 \approx {}^4/_3\, r_0/l_1$; для высоких давлений $g_1 \gg 1$ и $s_1 \approx 1$. Теперь остается подставить значения s_1 и s_2 в уравнение (10.16). Для низких давлений, когда l_1 и $l_2 \gg r_0$, получим

$$Q_r = \frac{4\pi r_0^2}{3}\left(\frac{r_0}{l_1} + \frac{r_0}{l_2}\right). \qquad (10.17)$$

Так как величины l_1 и l_2 обратно пропорциональны давлению газа, то при низких давлениях Q_r и α пропорциональны давлению.

С другой стороны, при высоких давлениях, когда

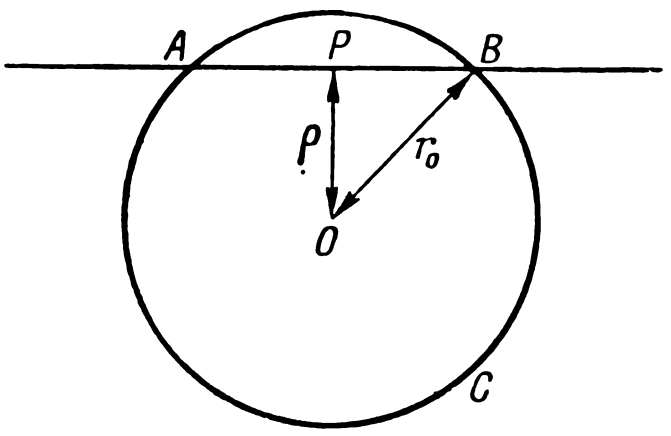
$$Q_r = 2\pi r_0^2, \qquad (10.18)$$

имеет место насыщение и коэффициент рекомбинации перестает зависеть от давления.

В области низких давлений коэффициент рекомбинации тройным столкновением определяется выражением

$$\alpha = \frac{64\,(2\pi)^{1/2}}{81}\,\frac{\varepsilon^6}{(\varkappa T)^{5/2}}\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2}\right). \qquad (10.19)$$

В функции температуры этот коэффициент изменяется как $T^{-5/2}$ [1]) и значительно слабее зависит от массы ионов, так как в выражение (10.19) входит множитель $[(M_1 + M_2)/M_1 M_2]^{1/2}$. Величина α также сравнительно слабо зависит от природы ионов через средние длины свободных пробегов l_1 и l_2.



Фиг. 282.

Согласно этой теории, при высоких давлениях коэффициент α достигает постоянного значения, определяемого соотношением

$$\alpha = \frac{16\,(2\pi)^{1/2}}{9}\,\frac{\varepsilon^4}{(\varkappa T)^{3/2}}\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2}. \qquad (10.20)$$

Как мы увидим ниже, при высоких давлениях выводы этой теории недостоверны и для воздуха выражение (10.20) справедливо только при давлениях от 700 до 1 000 *мм рт. ст.*

Два пункта этой теории требуют более подробного рассмотрения. Первый пункт относится к значениям средней длины пробега l_1 и l_2. Эти величины относятся к таким столкновениям ионов с атомами газов, когда ион теряет энергию порядка $\varkappa T$. При условии, что массы ионов и атомов сравнимы, подобный процесс будет иметь место, если при столкновении происходит заметное изменение направления вектора относительной скорости. В этом случае достаточным приближением является такое приближение, когда эффективное сечение столкновения принимается равным диффузионному эффективному сечению (см. гл. 7, § 3, п. 1) и средние длины свободных пробегов вычисляются из этих данных обычным путем. Так, если n — число молекул газа в 1 $см^3$, а Q_d — диффузионное эффективное сечение, то $l = 1/nQ_d$. Если масса M атома газа значительно больше массы m иона, то такое приближение является неточным. При этом потеря энергии на столкновение уменьшается в соответствии с коэффициентом порядка m/M, и, следовательно, свободный пробег l должен приниматься по порядку величины в M/m раз большим, чем соответствующее значение, полученное из диффузионного эффективного сечения. Кроме того, предполагается, что уменьшение кинетической энергии каждого иона при столкновении сказывается на уменьшении кине-

[1]) При этом предполагается, что величины l_1 и l_2 не зависят от температуры T.

тической энергии относительного движения двух ионов. Это может быть только в том случае, если оба иона обладают сравнимыми массами. Если один из ионов значительно легче другого, то эффективным столкновением будет только столкновение легкого иона с атомом газа. Эти оговорки обычно не имеют большого значения для процесса рекомбинации между ионами, однако они очень важны при применении этой теории к оценке скорости рекомбинации тройным столкновением между положительными ионами и электронами (см. § 3, п. 5).

Второй пункт относится к предположению о том, что рекомбинация имеет место, когда один из ионов эффективно сталкивается с атомами газа, находясь от другого иона на расстоянии, меньшем или равном r_0. При этом, однако, не делается никаких допущений о возможности последующих столкновений иона, когда он еще находится внутри сферы радиуса r_0, в центре которой расположен второй ион. Эти столкновения могут восстанавливать первоначальное движение по гиперболе, и если вероятность подобных процессов велика, то ясно, что формула (10.16) не будет давать правильных результатов. Отсюда следует, что при высоких давлениях теория Томсона неприменима. Этот случай будет рассмотрен ниже. При высоких давлениях может быть использована другая теория, данная Ланжевеном [3,4].

Теория Ланжевена. В соответствии с этой теорией рассматривается дрейф ионов, которые притягиваются друг к другу под действием кулоновских сил. Этот дрейф замедляется в результате столкновений ионов с атомами газа, так что скорость дрейфа становится пропорциональной силе притяжения. Если k_1 и k_2 — соответствующие значения подвижностей ионов при данных экспериментальных условиях, то относительная скорость дрейфа, когда ионы находятся на расстоянии r друг от друга, определяется выражением

$$(k_1 + k_2)\frac{\varepsilon^2}{r^2}. \tag{10.21}$$

Рассмотрим сферическую поверхность радиуса r, в центре которой находится отрицательный ион. Согласно выражению (10.21), число положительных ионов, дрейфующих внутри этой поверхности в единицу времени в радиальном направлении, составляет

$$4\pi n^+ (k_1 + k_2)\varepsilon^2, \tag{10.22}$$

где n^+ — концентрация положительных ионов в 1 $см^3$. Эти положительные ионы будут дрейфовать к центру и, следовательно, нейтрализовать отрицательный ион, если только они не отклонятся в результате взаимодействия с другими ионами. Если пренебречь такими столкновениями, то коэффициент рекомбинации может быть выражен в виде

$$4\pi\varepsilon^2 (k_1 + k_2). \tag{10.23}$$

Отсюда следует, что в этих условиях коэффициент рекомбинации α так же зависит от давления p, как и подвижность ионов, т. е. величина α пропорциональна $1/p$.

В дальнейшем мы увидим, что теория Ланжевена приводит к удовлетворительным результатам для рекомбинации ионов в воздухе при давлениях, превышающих 2 *атм*. С другой стороны, теория Томсона приводит к удовлетворительным результатам для диапазона давлений от 100 до 1000 *мм рт. ст.*, и, хотя области применения этих двух теорий и не перекрываются, можно, используя их совместно и проводя некоторую интерполяцию, получить достаточно полное представление о процессе рекомбинации в широкой области значений давления.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ТРОЙНЫМ СТОЛКНОВЕНИЕМ

Первые экспериментальные работы, посвященные рекомбинации ионов при атмосферном давлении, относятся к 1897 г., когда Резерфорд и Томсон [5] показали, что скорость распада ионной плотности после устранения ионизующих агентов следует квадратичному закону (10.1). Со времени этих первых экспериментов основной принцип метода, использовавшегося при измерениях коэффициента рекомбинации, подвергался очень малым изменениям, однако были проведены существенные усовершенствования техники эксперимента. В своей более поздней работе Сейерс [6] выявил некоторые причины ошибок, имевших место в ранних работах других исследователей, и получил удовлетворительные результаты, относящиеся к значению коэффициента рекомбинации в воздухе при давлениях от 100 до 1500 *мм рт. ст.* В работе Мехлера [7] также приведены надежные сведения, полученные им для области давлений от 4000 до 22 000 *мм рт. ст.* Совокупность этих двух серий исследований вместе с выводами, вытекающими из теорий Томсона и Ланжевена, дает достаточно полное описание процесса рекомбинации тройным столкновением.

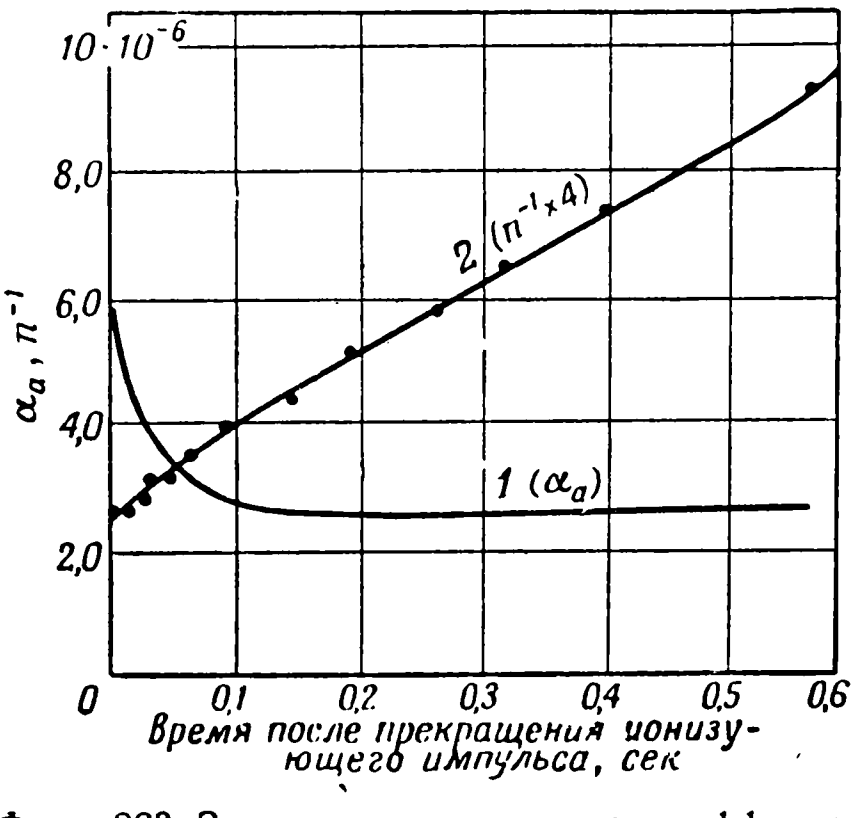
Область низких давлений. Сейерс применил принцип, использованный Резерфордом в его первой работе, посвященной этому вопросу. Газ, находящийся между двумя собирающими электродами, к которым приложена значительная разность потенциалов, ионизовался коротким импульсом рентгеновских лучей, и по истечении некоторого промежутка времени после этого импульса на собирающих электродах измерялась оставшаяся ионизация. Ионизационная камера была сконструирована с учетом последних достижений в области очистки и обезгаживания в условиях высокого вакуума. Все металлические части этой камеры и электроды были изготовлены из никеля. Собирающий электрод, соединенный с электрометрической схемой, был снабжен охранным кольцом, которое крепилось к этому электроду при помощи специальных кварцевых держателей. Чтобы жестко закрепить оба электрода и обеспечить их параллельность, использовалась кварцевая прокладка. Вся эта система помещалась в цилиндр, изготовленный из стекла пирекс размером около 9×20 *см*. Для устранения блуждающих полей, обусловленных поверхностными зарядами на стеклянных стенках, возникающими под действием электрического поля, приложенного к электродам камеры, между стеклянным цилиндром и собственно камерой помещалась цилиндрическая никелевая сетка. Поверхностные загрязнения удалялись с металлических частей перед сборкой, а после сборки вся область внутри стеклянного цилиндра откачивалась до высокого вакуума и в течение нескольких часов поддерживалась при температуре около 500°C. Последний этап тренировки заключался в том, что при помощи индукционного нагрева все металлические части доводились до температуры красного каления.

Кажущийся коэффициент рекомбинации определяется выражением

$$\alpha_a = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{n}\right), \tag{10.24}$$

где n — концентрация ионов. При выборе истинного значения α, обусловленного процессом рекомбинации тройным столкновением, большую роль играет исследование изменений величины α_a в зависимости от различных условий. Коэффициент α_a изменяется со временем как во время действия импульса рентгеновских лучей, так и после его прекращения. На фиг. 283 приведена эта зависимость. После прекращения импульса рентгеновских лучей коэффициент α_a вначале уменьшается и через несколько десятых секунды достигает постоянного установившегося значения. Если эксперимент повторяется при

большей длительности импульса, то после прекращения импульса получается аналогичная зависимость величины α_a от времени, однако установившееся значение α_a, соответствующее насыщению, в этом случае несколько меньше. Большей длительности импульса рентгеновских лучей соответствует меньшее установившееся значение α_a. Так, при изменении начальной концентрации ионов, обусловленной импульсом рентгеновского излучения, от 1,5 до $4{,}1 \cdot 10^6$ $см^{-3}$ кажущееся значение насыщения n_0 изменяется от 2,65 до 2,3 $см^3/сек$. Аналогичные результаты получили Маршалл, Лур и Гарднер [8]. Объяснение этих эффектов не вызывает затруднений.



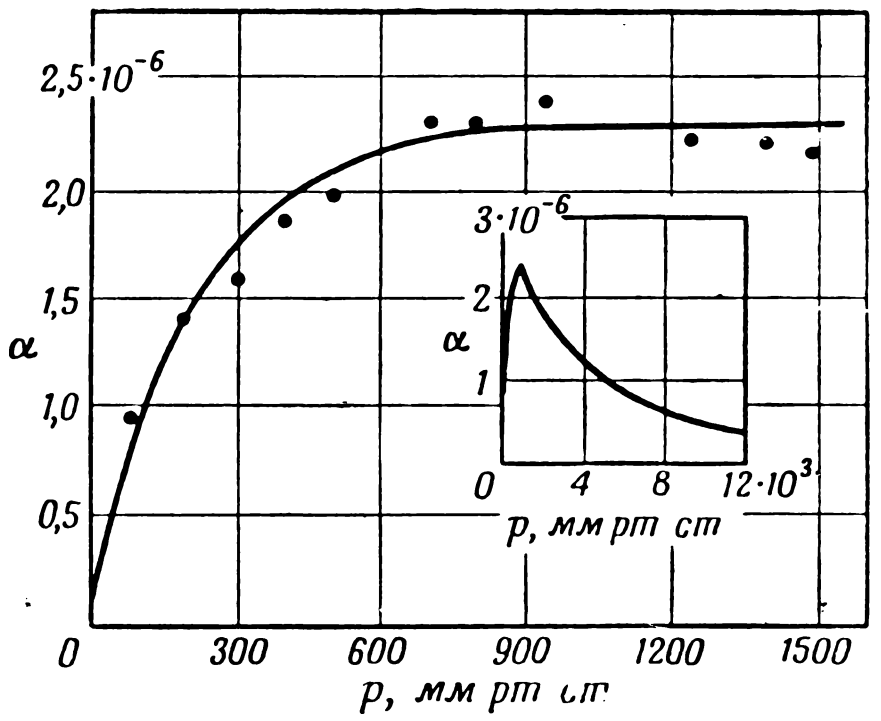
Ф и г. 283. Зависимость кажущегося коэффициента рекомбинации α_a от времени после прекращения импульса ионизующего рентгеновского излучения.

Кривая *1*, представляющая кажущийся коэффициент рекомбинации α_a, получена при помощи графического дифференцирования кривой *2* для n^{-1}, построенной по непосредственно измеренным значениям концентрации ионов.

Начальная ионизация, возникающая под действием импульса рентгеновских лучей, концентрируется преимущественно вдоль направления падения пучка этих лучей. Реальная концентрация ионов, которая определяет скорость рекомбинации, будет в этом случае больше, чем в случае равномерного распределения ионизованных частиц во всем объеме между электродами. Эффективный коэффициент рекомбинации может быть определен из выражения (10.24) в предположении равномерного распределения ионизованных частиц. При выполнении этого условия коэффициент рекомбинации должен был бы оставаться постоянным. Тот факт, что это обстоятельство экспериментально подтверждается, указывает на то, что эффекты, обусловленные наличием отдельных областей с преимущественной концентрацией ионизованных частиц, не имеют уже никакого значения. Остается объяснить увеличение установившегося значения α в зависимости от длительности импульса рентгеновских лучей. Это обстоятельство связано с изменением химического состава воздуха в результате облучения его рентгеновскими лучами. Подобный процесс приводит к образованию озона. Таким образом могут создаваться ненормально тяжелые ионы, для которых характерна очень малая скорость рекомбинации. В подтверждение этих положений было обнаружено, что подобный эффект особенно заметен в чистом кислороде и отсутствует в азоте и гелии, так как в последнем случае под действием рентгеновского излучения не образуется сложных молекул. В свете этих соображений можно считать, что правильная величина коэффициента α соответствует установившемуся значению для очень короткого импульса рентгеновского излучения. При низких давлениях необходимо вводить поправку на потерю ионов, обусловленную их диффузией к электродам. Можно легко показать, что поправка, которую необходимо ввести в наблюденное значение α, составляет величину $^5/_2\, D/nd^2$, где d — расстояние между электродами, D — коэффициент диффузии ионов. Принимая, что при нормальных температуре и давлении величина D равна 0,047 $см^2/сек$, получаем, что в экспериментальных условиях ($d = 1{,}5$ $см$; концентрация ионов $n = 10^6$ $см^{-3}$) при давлении 100 $мм$ $рт.$ $ст.$ эта поправка составляет приблизительно 40% от измеряемой величины. Величина поправки показывает, что при проведении подобных экспериментов при низких давлениях невозможно получить надежные данные.

На фиг. 284 приведены для сравнения экспериментальные результаты Сейерса для воздуха и данные, полученные на основании теории Томсона [см. (10.15) и (10.18)]. При давлениях вплоть до 1000 *мм рт. ст.* согласие результатов очень хорошее, однако при больших давлениях здесь опять намечается определенная тенденция к тому, что экспериментальные значения становятся меньшими.

Область высоких давлений. При изменении коэффициентов рекомбинации в воздухе и CO_2 Мехлер расширил область давлений до 22000 *мм рт. ст.* В качестве источника ионизации использовался препарат радия весом 40 *мг*; концентрация ионов в этих экспериментах изменялась от $0{,}4 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^5$ *см*$^{-3}$.



Фиг. 284. Зависимость коэффициента рекомбинации тройным столкновением ионов в воздухе от давления.

Сплошная кривая получена на основании теории Дж. Дж. Томсона; *кружками* обозначены экспериментальные точки. *Вставка.* Область высоких давлений, относящихся к измерениям Мехлера.

На вставке фиг. 284 приведена полученная Мехлером зависимость коэффициента α от давления воздуха. В области давлений от 11 000 до 22 000 *мм рт. ст.* при температуре 18°C произведение αp для воздуха остается постоянным. Для воздуха при температуре 52°C произведение αp не достигает постоянной величины, пока давление не превысит значения, равного примерно 15000 *мм рт. ст.* Характер этой зависимости находится в хорошем согласии с теорией Ланжевена. С другой стороны, для CO_2 величина αp достигает максимума при давлении 8000 *мм рт. ст.* и при дальнейшем увеличении давления она медленно уменьшается.

Баланс ионизации в нижних слоях атмосферы. При давлениях, характерных для нижних слоев атмосферы, наиболее важным процессом, приводящим к потере ионов, можно считать рекомбинацию тройным столкновением. Так, если q — скорость образования ионов в 1 *см*^{3} на данной высоте, а n_0 — равновесная концентрация ионов в этой точке, то для выполнения условия равновесия необходимо иметь

$$q = \alpha n_0^2. \tag{10.25}$$

Величину q измеряли на различных высотах Регенер и Пфотцер [9] при помощи шаров-зондов, тогда как Гиш и Шерман [10] измеряли на различных высотах электрическую проводимость, используя для этого автоматические регистрирующие приборы в процессе испытания аппарата „Исследователь-2“ в стратосфере. Эти измерения проводились в Южной Дакоте. Обе серии измерений проводились приблизительно на одной и той же широте. Проводимость σ выражается через концентрацию ионов соотношением

$$\sigma = \varepsilon \mu n_0, \tag{10.26}$$

где μ — подвижность ионов при рассматриваемых температуре и давлении. Из выражений (10.25) и (10.26) следует, что проводимость может быть вычислена по известным значениям q, μ и α. Сравнение полученных таким путем данных с экспериментальными результатами Гиша и Шермана указывает

на очень хорошее согласие во всей области высот, где проводились измерения (3—17 *км*). Это обстоятельство служит дополнительным доказательством правильности измеренных значений коэффициентов рекомбинации.

6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ ТИПА ИОН — ИОН

Коэффициент рекомбинации тройным столкновением в воздухе при температуре T и давлении p, меньшем 300 *мм рт. ст.*, определяется выражением

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-3} \frac{p}{T^{5/2}} \qquad (10.27)$$

(p — в *мм рт. ст.*). Теоретическое рассмотрение, приведенное в § 2, п. 3, указывает на то, что вклад от процесса двойной взаимной нейтрализации не превосходит 10^{-8} *см*^{3}/*сек*, так что рекомбинация тройным столкновением является, по-видимому, преобладающим процессом при обычных температурах и давлениях, превышающих 1 *мм рт. ст.* Поэтому при давлениях, несколько меньших этой величины, полный коэффициент рекомбинации действительно не будет зависеть от давления.

§ 3. РЕКОМБИНАЦИЯ МЕЖДУ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

1. СВОДКА ВОЗМОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Приведем сводку процессов, которые могут привести к рекомбинации положительных ионов с электронами, аналогично тому, как это было сделано в § 2, п.1:

а) рекомбинация, сопровождающаяся излучением $A^+ + e \longrightarrow A' + h\nu$; (10.28)

б) диэлектронная рекомбинация $A^+ + e \longrightarrow A''$,

(дважды возбужденный атом)

приводящая к: $A'' \begin{cases} \nearrow A^+ + e, \\ \searrow A' + h\nu; \end{cases}$ (10.29)

в) рекомбинация с диссоциацией $AB^+ + e \longrightarrow A' + B'$; (10.30)

г) рекомбинация тройным столкновением $A^+ + e + X \longrightarrow A + X$. (10.31)

Эти процессы так же, как и процессы, приведенные в § 2, п. 1, существенно отличаются друг от друга количеством избыточной энергии, выделяющейся в результате рекомбинации. Конечно, нельзя утверждать, что приведенная здесь сводка исчерпывает все возможности.

2. РЕКОМБИНАЦИЯ С ИЗЛУЧЕНИЕМ

Этот процесс уже рассматривался в гл. 6. Обращаясь к табл. 29 (стр. 287), можно заметить, что вклад в эффективное сечение рекомбинации, обусловленный процессами, сопровождающимися излучением, для электронов с энергиями, соответствующими комнатной температуре, составляет только $3 \cdot 10^{-19}$ *см*^{2}. Соответствующий коэффициент рекомбинации составляет, таким образом, только $3 \cdot 10^{-12}$ *см*^{3}/*сек*.

3. ДИЭЛЕКТРОННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

В этом случае предполагается, что избыточная энергия реализуется путем рекомбинации электрона на некоторый возбужденный уровень, причем этот процесс приводит также к возбуждению второго атомного электрона,

который таким образом оказывается в возбужденном состоянии. Образовавшийся дважды возбужденный атом энергетически нестабилен и, если избыточная энергия не может выделиться каким-либо иным способом, то атом возвращается в основное состояние путем испускания одного электрона и перехода другого на наинизший уровень. Однако существует некоторая вероятность того, что, прежде чем подобный процесс совершится, дважды возбужденный атом возвратится в стабильное, однократно возбужденное состояние путем радиационного перехода.

Этот процесс, на возможность которого впервые указал Сейерс, теоретически рассматривали Месси и Бэйтс [11], которые нашли, что в газах при температуре T коэффициент рекомбинации, обусловленный таким процессом, определяется выражением

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m \varkappa T}\right)^{3/2} \sum_s \frac{w_s}{2w_2} \tau_s^{-1} e^{-E_s/\varkappa T},$$

где E_s — избыточная энергия терма, соответствующего дважды возбужденному состоянию атома, сверх энергии основного уровня положительного иона; τ_s — время жизни терма по отношению к радиационному переходу на стабильный уровень; w_s — статистический вес дважды возбужденного терма; w_2 — статистический вес основного уровня иона.

Принимая $T = 300°\mathrm{K}$ и $\tau = 10^{-8}$ *сек* и подставляя численные значения соответствующих величин, получаем

$$\alpha \approx 10^{-11} \sum_s \frac{w_s}{2w_2} e^{-E_s/\varkappa T}.$$

Так как статистические веса — порядка единицы, то ясно, что этот процесс оказывает наибольшее влияние, когда величина E_s сравнима с $\varkappa T$. В случае атомарного кислорода, представляющего особый интерес при исследовании верхних слоев земной атмосферы, изучение вероятного распределения возбужденных уровней показало, что влияние подобного процесса невелико и что значение коэффициента рекомбинации, обусловленного этим процессом, вряд ли превосходит 10^{-12} *см*^{3}/*сек*.

4. РЕКОМБИНАЦИЯ С ДИССОЦИАЦИЕЙ

Если положительный ион является ионом многоатомной молекулы, то избыток энергии, обусловленный процессом рекомбинации, может перейти в энергию молекулярных колебаний, в результате которых возможна диссоциация молекулы на отдельные осколки, электронные состояния которых могут быть как возбужденными, так и невозбужденными. Этот процесс аналогичен соответствующему процессу образования отрицательных ионов (предиссоциация), рассмотренному в гл. 4, § 4, п. 3 и § 6, п. 3. В этих случаях избыток энергии, выделяющийся при присоединении электрона, приводит к диссоциации молекулы, как например в случае кислорода (см. гл. 4, § 6, п. 3):

$$\mathrm{O_2} + e \longrightarrow \mathrm{O} + \mathrm{O^-}. \tag{10.32}$$

Ясно, что не может быть и речи об измерении эффективного сечения соответствующего процесса рекомбинации, сопровождающейся диссоциацией

$$\mathrm{O_2^+} + e \longrightarrow \mathrm{O'} + \mathrm{O''}. \tag{10.33}$$

Сейчас невозможно сколько-нибудь разумно оценить даже порядок величины эффективного сечения ни на основании каких-либо прямых теоретических методов, ни путем соображений, основывающихся на известных значениях соответствующих величин для реакции (10.32). Величина эффективного

сечения такого процесса заметно зависит от взаимного расположения кривых потенциальных энергий, соответствующих различным электронным состояниям O_2^+ и O_2. Для реакций, подобных реакции (10.32) и ведущих к образованию отрицательных ионов, необходимо рассматривать кривые потенциальных энергий для O_2^- и O_2, которые, по-видимому, могут быть совершенно различными.

Единственные сведения (которыми мы располагаем в настоящее время), относящиеся к реакциям, подобным (10.33), были получены на основании исследований Молера и Бекнера, посвященных фотоионизации цезия. Молер, Футе и Шено [12] обнаружили, что при облучении паров цезия линиями главной серии спектра цезия может возникнуть ионизация. Ясно, что эти кванты обладают недостаточной энергией для того, чтобы вызвать фотоионизацию при прямом поглощении.

Другая возможность заключается в том, что атомы цезия возбуждаются при поглощении световых квантов и ионизуются впоследствии в процессе столкновений с атомами, находящимися в основном состоянии. При помощи этого механизма можно объяснить наблюденные ионизационные токи, обусловленные спектральными линиями, возникающими при переходах $m^2P - 6^2S_{1/2}$, когда $m > 15$. Поглощение излучения, соответствующего этим линиям, приводит к тому, что для ионизации возбужденных атомов цезия требуется энергия, равная по порядку величины всего нескольким сотым *эв*. Подобные атомы легко ионизуются при столкновениях с атомами, находящимися в основном состоянии. Однако эти эффекты наблюдаются даже тогда, когда $m = 8$. Энергия, необходимая для ионизации атомов цезия, находящихся в состоянии 8^2P, составляет 0,2 *эв*. Эта величина настолько велика, что вероятность того, что при газокинетических столкновениях будет иметь место ионизация, становится слишком малой.

В этих случаях остается только одна возможность, заключающаяся в том, что подобный процесс протекает в виде реакции

$$Cs\ (m^2P) + Cs \rightarrow Cs_2^+ + e, \qquad (10.34)$$

которая является обратной по отношению к рекомбинации, сопровождающейся диссоциацией. Это объяснение согласуется с тем фактом, что наблюдаемый фотоэлектронный ток уменьшается при добавлении постороннего газа, который, вероятно, способствует дезактивации возбужденных атомов цезия, подобно тому как это имело место при тушении резонансного излучения.

Предположив, что подобная интерпретация правильна, Молер и Бекнер [13—15] при проведении исследования фотоионизационных токов, возникающих в цезии, сумели оценить величину произведения τQ, где τ — время жизни по отношению к излучению отдельных возбужденных состояний атома цезия и Q — эффективное сечение перехода атома цезия из возбужденного состояния в соответствии с процессом (10.34). Для наинизших из исследовавшихся возбужденных состояний 8^2P и 9^2P было найдено, что величина τQ соответственно составляет $2{,}1 \cdot 10^{-22}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-20}$ *см*$^2 \cdot$ *сек*. Принимая для величины τ по грубой оценке значение 10^{-6} *сек*, получаем, что значения Q равны соответственно $2{,}1 \cdot 10^{-16}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-14}$ *см*^{2}. Вплоть до $m = 12$ наблюденные значения произведения τQ монотонно возрастают, однако для больших значений m они очень быстро уменьшаются, что, по всей вероятности, указывает на то, что при этом становятся эффективными другие дополнительные процессы.

Значения эффективных сечений процесса (10.34), полученные таким косвенным путем, можно рассматривать только как грубые оценки. Благодаря полному отсутствию каких-либо сведений относительно характера кривых потенциальной энергии для Cs_2^+ невозможно определить энергию электронов,

испускаемых в процессе (10.34). Без этих сведений из результатов Молера и Бекнера невозможно определить эффективное сечение процесса, обратного рекомбинации, сопровождающейся диссоциацией, для электронов с энергией, соответствующей комнатной температуре. Все, что можно сказать по этому поводу, сводится к тому, что эффективное сечение такого процесса может быть порядка газокинетического, что приводит к значению коэффициента рекомбинации в пределах от 10^{-8} до 10^{-9} $см^3/сек$.

5. РЕКОМБИНАЦИЯ ТРОЙНЫМ СТОЛКНОВЕНИЕМ

Формулы (10.15) и (10.18) для рекомбинации тройным столкновением положительных и отрицательных ионов можно с некоторыми изменениями использовать и для взаимодействия с электронами.

Если электрон и положительный ион находятся в пределах критического расстояния r_0, то единственным видом столкновения, приводящим к эффективному уменьшению относительной скорости двух заряженных частиц, является такое столкновение, при котором электрон теряет энергию. Эффективное сечение рекомбинации становится в этом случае равным $s_2\pi r^2$, где s_2 определяется той же формулой, что и приведенная в § 2, п. 4, однако при этом длина свободного пробега l_2 уже не равна примерно газокинетической длине свободного пробега. Как это уже рассматривалось в § 2, п. 4, чтобы столкновение было эффективным по отношению к рекомбинации, участвующий в этом процессе ион должен терять значительную долю своей энергии. Электрон, обладающий массой m, теряет при столкновении с атомом газа массы M только небольшую долю своей энергии порядка $2m/M$. Эффективное сечение такого процесса Q_d есть диффузионное эффективное сечение, определение которого приводится в гл. 1, § 5, п. 1. Следовательно, величина l_2 в выражении для s_2 должна быть взята приблизительно равной $M/2mNQ_d$, где N — число атомов газа в 1 $см^3$.

Отсюда следует, что для тройного столкновения, в котором могут участвовать атомы инертных газов, эффективное сечение рекомбинации тройным столкновением с электронами приближенно определяется выражением

$$Q_r = \frac{8\pi}{3}\frac{r_0^3 m}{lM} \tag{10.35}$$

при условии, что

$$\frac{Ml}{2m} \gg r_0, \tag{10.36}$$

где l — величина того же порядка, что и газокинетическая средняя длина свободного пробега $(1/NQ_d)$. При этих условиях коэффициент рекомбинации равен

$$\alpha = \left(\frac{8\varkappa T}{\pi m}\right)^{1/2}\frac{8\pi r_0^3 m}{3Ml}. \tag{10.37}$$

Сравнивая эту величину с соответствующим выражением (10.19) для рекомбинации между ионами, когда $l \gg r_0$, можно видеть, что

$$\alpha\,(\text{ион} - \text{ион}) \approx \left(\frac{2M}{m}\right)^{1/2}\alpha\,(\text{ион} - \text{электрон}). \tag{10.38}$$

Такое рассмотрение применимо только в том случае, если третьей частицей, участвующей в процессе, является атом. Если же третьей частицей является молекула, то необходимо ввести соответствующее допущение для потерь энергии на возбуждение электроном внутримолекулярных движений (см. гл. 4, § 7). Относительное значение потери энергии электроном λ при столк-

новении в этом случае может заметно превышать $2m/M$, и в формуле (10. 37) величину $2m/M$ необходимо заменить величиной λ.

Подставляя численные значения, найдем вклад, который вносит в электронный коэффициент рекомбинации процесс рекомбинации тройным столкновением. Результаты вычислений приведены в табл. 67. При этом длины свободных пробегов принимались равными приведенным в гл. 1, § 8 (He и Ar) и в гл. 4, § 7. Значения λ для воздуха и водорода те же, что и приведенные в табл. 23 (стр. 238). Малое значение коэффициента рекомбинации для аргона обусловлено эффектом Рамзауэра, тогда как большие значения этого коэффициента для воздуха и водорода являются следствием того, что электрон способен расходовать часть своей энергии на возбуждение молекулярных колебаний.

При достаточно высоких давлениях, когда $r_0 \approx l$, коэффициент рекомбинации электронов достигает значения, соответствующего насыщению. В табл. 67 приведены оценки для значения давлений, при которых имеет место насыщение.

Таблица 67

Коэффициенты рекомбинации тройным столкновением электронов в различных газах

Газ	α при нормальных температуре и давлении, $см^3/сек$	Оценочные значения давлений, при которых наступает насыщение, *мм рт. ст.*
Гелий	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$	$2{,}8 \cdot 10^4$
Аргон	$6{,}8 \cdot 10^{-11}$	$2{,}8 \cdot 10^5$
Воздух	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	10^4
Водород	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	10^4

Ясно, что в соответствии с теорией Томсона при обычных давлениях рекомбинация электронов с положительными ионами совершается с очень малой скоростью. Важно, однако, помнить, что мы пренебрегли здесь влиянием давления на скорость рекомбинации с излучением. В гл. 6, § 2 этот эффект был вычислен в предположении, что даже на самые высоковозбужденные уровни атома совершенно не влияют атомы, находящиеся в непосредственной близости от него. В действительности это может и не иметь места, однако до сих пор никаких попыток учесть эти эффекты с точки зрения влияния, которое они оказывают на скорость рекомбинации, сделано не было.

Кроме того, мы пренебрегли действием ближайших заряженных частиц как на скорость рекомбинации с излучением, так и на скорость рекомбинации тройным столкновением. В плазме газового разряда большой плотности могут оказаться очень важными дальнодействующие силы между соседними зарядами. Это будет, конечно, приводить как к возмущению тех внешних электронных орбит, которые могут определять процесс рекомбинации, так и к тому, что электроны, находящиеся в пределах критического расстояния r_0 от положительного иона, могут терять свою энергию другими путями. Точно учесть каждый из этих эффектов затруднительно, особенно потому, что необходимо учитывать влияние соседних электронов, которые действуют в противоположном направлении, а именно ионизуют атомы, находящиеся в состояниях с высоковозбужденными уровнями, которые ответственны за процесс рекомбинации.

В свете трудностей, связанных с интерпретацией этих экспериментальных данных или рекомбинации электронов в плотной плазме, которая будет рассмотрена ниже, важно помнить о тех эффектах, которыми мы пренебрегли при составлении сводки возможных процессов рекомбинации.

6. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ РЕКОМБИНАЦИИ В ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЕ

Для получения непосредственных сведений относительно скорости рекомбинации электронов и положительных ионов были сделаны отдельные попытки изучения распада плотности электронов в положительном столбе дугового разряда после выключения напряжения, поддерживающего этот разряд. При этом скорость распада определяется не только рекомбинацией в области столба разряда, но и дрейфом ионов к стенкам разрядной трубки. Чтобы последний эффект, который пропорционален концентрации ионов n, не был значительно больше эффекта объемной рекомбинации, пропорционального n^2, необходимо проводить эксперименты при высокой плотности ионов порядка 10^{12}—10^{13} $см^{-3}$. Это приводит к появлению неприятных последствий, заключающихся в том, что на процесс рекомбинации может оказать существенное влияние наличие заряженных частиц, находящихся в непосредственной близости от любой рекомбинирующей пары. Кроме того, здесь возникает дополнительное усложнение, связанное с тем, что процесс образования ионов не прекращается немедленно после выключения напряжения, поддерживающего разряд. Температура электронов в плазме, конечно, падает не настолько быстро, чтобы немедленно прекратился процесс ионизации от столкновения с электронами, особенно если в разряде присутствуют метастабильные атомы.

До настоящего времени процесс рекомбинации исследовался для аргона [16], цезия [17], ртути [18] и гелия [19, 20]. Для всех этих случаев, когда отрицательно заряженными частицами почти несомненно являлись в основном электроны, было получено, что эффективное значение коэффициента рекомбинации находится в пределах от $2 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-10}$ $см^3/сек$. Прежде чем рассматривать трудности, возникающие при попытке объяснения этих результатов, приведем описание типичных экспериментов, проведенных Молером для цезия.

В этих экспериментах разрядная трубка представляла собой сферическую колбу емкостью 500 $см^3$ с катодом и анодом, расположенных в диаметрально противоположных сторонах колбы. Чтобы увеличить влияние объемной рекомбинации по сравнению с пристеночной, необходимо было пользоваться сосудом достаточно больших размеров. Разряд протекал в парах цезия при давлении паров от 8 до $300 \cdot 10^{-3}$ $мм\ рт.\ ст.$ под действием постоянной разности потенциалов в 10 $в$. При помощи переключателя напряжение, поддерживающее разряд, замыкалось накоротко, а через определенный интервал времени разряд зажигался снова. Измерения послесвечения проводились в течение интервала времени, когда напряжение, поддерживающее разряд, отключалось.

При исследовании распада плотности электронов послесвечения использовались три метода измерения: 1) измерение видимой интенсивности, 2) спектрометрический метод, 3) измерения с помощью зондов.

Для измерения видимой интенсивности использовалось стробоскопическое устройство с диском, разделенным на отдельные сектора и закрепленным на оси коммутатора. При помощи этого прибора наблюдалось послесвечение, появляющееся в определенные интервалы времени непосредственно после того, как напряжение, поддерживающее разряд, замыкалось накоротко. При вращении коммутатора со скоростью 1200 $об/мин$ каждый световой импульс, из которых складывалась общая стробоскопическая картина, длился $7 \cdot 10^{-4}$ $сек$. Интенсивность измерялась обычным фотометром. В качестве эталона использовалась лампа накаливания с желтым светофильтром, соответствующим слабому желтому послесвечению разряда.

Если послесвечение обусловлено исключительно процессом рекомбинации с излучением, то интенсивность I этого послесвечения должна быть пропорциональна величине n_e^2, где n_e — концентрация электронов. Если α — коэффи-

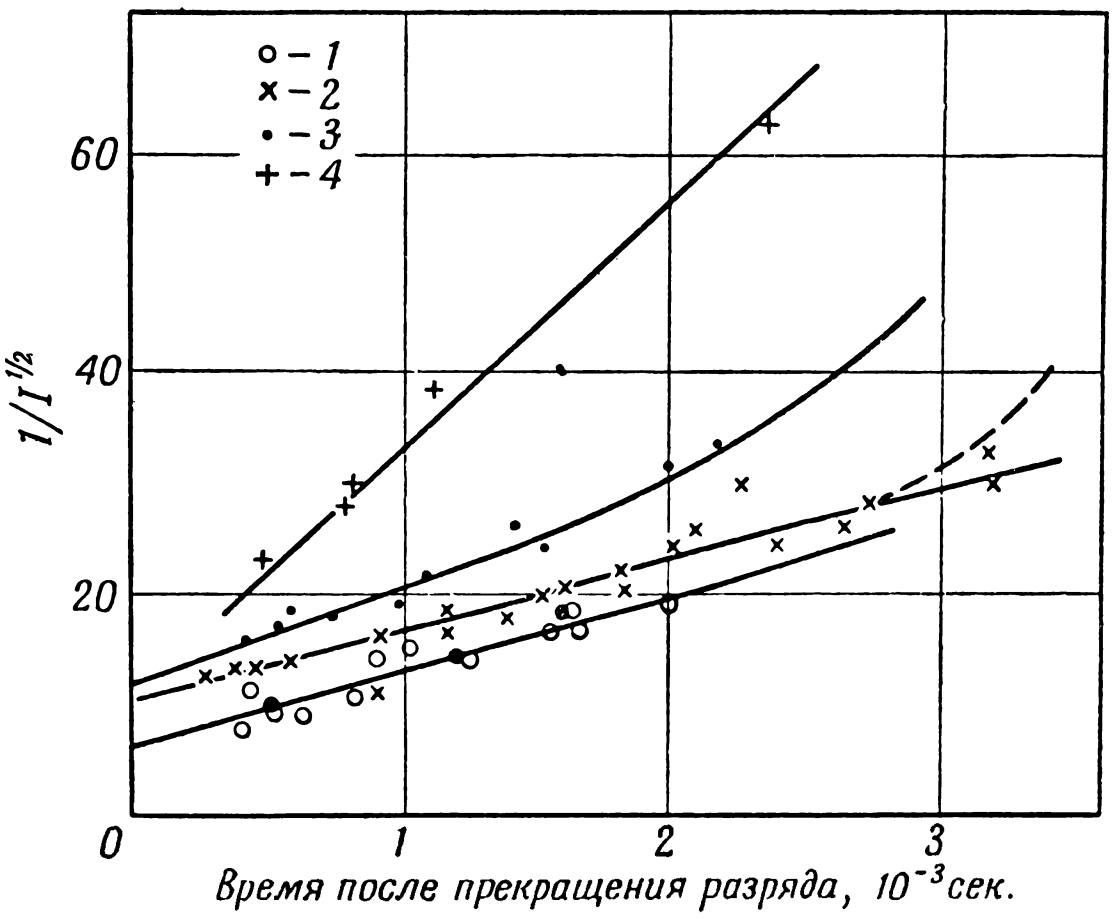
циент рекомбинации, а n_1 и n_2 — концентрации электронов в момент времени t_1 и t_2, то

$$\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = \alpha (t_2 - t_1). \tag{10.39}$$

Учитывая, что $I = kn_e^2$, получаем

$$I_1^{-1/2} - I_2^{-1/2} = k^{-1/2} \alpha (t_2 - t_1). \tag{10.40}$$

На фиг. 285 приведены зависимости величины $I^{-1/2}$ от времени, полученные при различных давлениях паров цезия. Хотя эти зависимости линейны в значительной части интервала времени, тангенсы углов наклона кривых, приведенных на фиг. 285, увеличиваются с давлением паров цезия вплоть



Ф и г. 285. Зависимость величины $I^{-1/2}$ от времени.

I — видимая интенсивность послесвечения паров Cs; ○, ×, ●, + — экспериментальные точки, полученные при давлениях паров Cs, соответственно равных 290, 46—110, 21 и $8 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*

до давления $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* Это обстоятельство обусловливается, вероятно, уменьшением влияния пристеночной рекомбинации. В области давлений от $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ до $11{,}0 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* начальный тангенс угла наклона кривых остается постоянным, что указывает на то, что в этой области мы имеем дело с истинной объемной рекомбинацией с коэффициентом, не зависящим от давления. При еще более высоких давлениях тангенс угла наклона снова возрастает, что может быть обусловлено увеличением коэффициента объемной рекомбинации с давлением. Однако если при этих давлениях послесвечение внутри колбы распределено неравномерно, то такое заключение не вполне надежно.

Из рассмотрения кривых, приведенных на фиг. 285, можно сделать вывод, что через промежуток времени, превышающий 3 *мсек*, кривизна их заметно увеличивается. Такое изменение может иметь место, если плотность электронов n_e падает до столь малой величины, что становится преобладающей диффузионная „поправка“ порядка $D/n_e r^2$ (см. § 2, п. 5); здесь r — радиус колбы, а D — коэффициент диффузии электронов и ионов. Это обстоятельство вызывает некоторые сомнения в правильности интерпретации относительно изменения начального наклона кривых, соответствующих низким давлениям и приведенных на фиг. 285. Если эти изменения обусловлены тем,

что процесс диффузии становится существенным, то непонятно, почему кривые, как это видно на фиг. 285, остаются линейными.

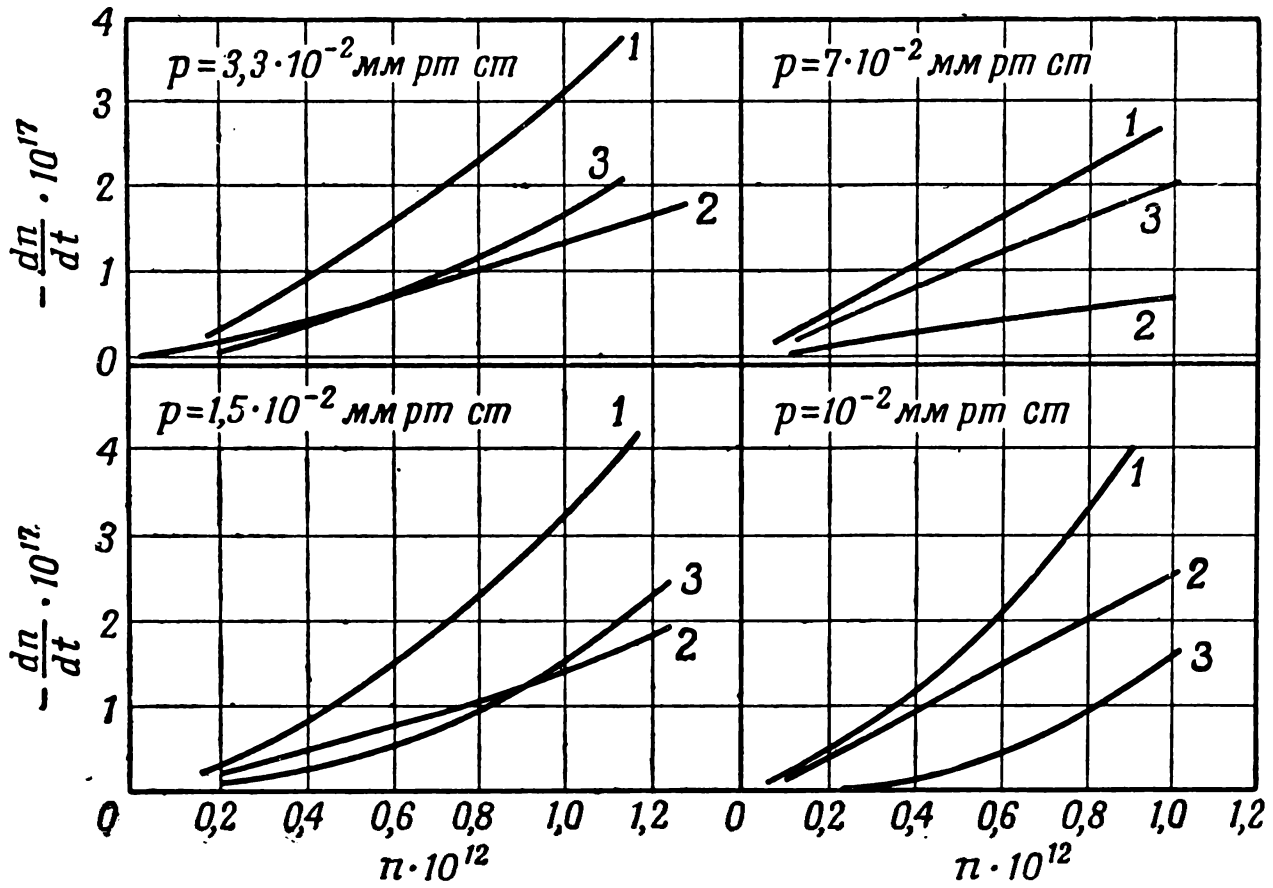
Предполагая, однако, что интерпретация этих кривых правильная, можно получить оценку величины α. При этом значение k определяется при помощи экстраполяции кривых, приведенных на фиг. 285, к значению $t=0$, а величина начальной плотности электронов n_0 принимается равной плотности электронов в стационарном разряде. В области давлений от $4{,}6\cdot10^{-2}$ до $11{,}0\cdot10^{-2}$ *мм рт. ст.* среднее число частиц (n_0), определенное из зондовых измерений, составляет $1{,}9\cdot10^{12}$ $см^{-3}$. Соответствующее значение α равно $3{,}5\cdot10^{-10}$ $см^3/сек$.

Для определения концентрации электронов послесвечения были проведены спектрометрические измерения спектра рекомбинации послесвечения, которые затем сравнивались с аналогичным спектром стационарного разряда. Измерения, проведенные Молером и Бекнером в условиях стационарного разряда, рассматривались в гл. 6, § 2, п. 6. Приведенная там формула (6.8) для определения интенсивности содержит не только концентрацию электронов, но и электронную температуру. Температура электронов послесвечения значительно меньше электронной температуры стационарного разряда. Эта температура постепенно уменьшается со временем после отключения напряжения на разряде. Поэтому измерение температуры электронов T_e проводилось для двух интервалов времени после отключения напряжения. При этом использовался тот же метод, что и при определении электронной температуры стационарного разряда, т. е. исследовалась зависимость интенсивности спектра рекомбинации от длины волны (см. гл. 6, § 2, п. 6). Для тех же интервалов времени измерялись также абсолютные значения интенсивности на границе серии. Предполагая, что эти интенсивности пропорциональны величине $n_e T^{-3/2}$, оказывалось возможным определить значение n_e для двух интервалов времени путем сравнения этих данных с результатами соответствующих измерений, проведенных в условиях стационарного разряда. Используя формулу (10.39), можно определить и величину α. Определение α проводилось дважды. При проведении первого измерения давление составляло $6{,}8\cdot10^{-2}$ *мм рт. ст.*, а интервалы времени — 0,87 и 1,63 *мсек* после выключения напряжения разряда. Было обнаружено, что в этих случаях электронная температура падала соответственно до 1300 и 1200° K по сравнению со значением 2700° K для стационарного разряда. На основании этих данных для коэффициента α было получено значение $5{,}5\cdot10^{-10}$ $см^3/сек$. Аналогичные измерения при более высоком давлении, равном $8{,}5\cdot10^{-2}$ *мм рт. ст.*, привели к значению α, равному $4{,}3\cdot10^{-10}$ $см^3/сек$.

Третий метод основывался на чисто электрических измерениях. При помощи зонда, который имел форму диска диаметром 3 *см*, измерялся ток частиц послесвечения, диффундирующих на стенки, а концентрация электронов внутри области послесвечения определялась проволочным зондом диаметром 0,5 *мм*, введенным в разрядную колбу радиально. Длина части зонда, подвергавшаяся действию плазмы, составляла 6 *см*.

Оказалось, что очень трудно получить воспроизводимые результаты при обычном использовании зондов, когда на них подается положительный потенциал относительно стенок или столба разряда. Поэтому все измерения проводились с зондами, заряженными отрицательно относительно стенок камеры или столба разряда. Истинный ток частиц, попадающих на стенки, определялся при помощи экстраполяции тока дискового зонда к тому значению этого тока, который имел бы место, если бы потенциал зонда был равен потенциалу стенки. Аналогичная экстраполяция тока проволочного зонда к значению этого тока, соответствующему потенциалу зонда, равному потенциалу области разряда, позволяет получить значение тока положительных ионов. Все же необходимо при таком необычном использовании зонда

установить соотношение между током зонда и концентрацией ионов. Чтобы определить это соотношение, Молер предположил, что оно не зависит от давления и концентрации ионов и провел измерения с обоими зондами при столь низких давлениях паров цезия, что можно было пренебречь эффектом объемной рекомбинации. В этих условиях, предполагая, кроме того, что образование ионов в области послесвечения пренебрежимо мало, можно было на основании результатов измерений тока дискового зонда определить изменение концентрации ионов Δn в интервале времени Δt. Затем можно было установить связь этой величины Δn с соответствующим изменением Δi_+ ионного тока проволочного зонда, находящегося под потенциалом столба разряда. Однако эта операция очень сомнительна, так как в настоящее время можно, по-видимому, считать, что процесс собирания положительных ионов зондом, погруженным в плазму, сложен и что предположение о том, что соотношение между плотностью ионов и током зонда, поддерживаемым под потенциалом столба разряда, не зависит от концентрации ионов и давления газа, необоснованно.



Фиг. 286. Измеренные зависимости скорости изменения dn/dt концентрации ионов (n) послесвечения Cs от этой концентрации.

1 — полная скорость изменения; *2* — потери на стенках, измеренные по току пристеночного зонда; *3* — кривая, полученная вычитанием кривой *2* из кривой *1* и представляющая потери, обусловленные рекомбинацией.

Однако, сделав эти предположения, Молер получил кривые зависимости величины dn/dt от концентрации ионов, которые приведены на фиг. 286 и в этом смысле типичны. Вычитая из этих зависимостей кривую потерь на стенки, которые измерялись при помощи дискового зонда, для давлений, меньших $3\cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*, получаются правильные квадратичные параболы, соответствующие объемной рекомбинации. Коэффициент рекомбинации, определенный в этой области давлений, составляет $3{,}4\cdot 10^{-10}$ *см*^{3}/*сек*. При более высоких давлениях эти кривые в функции n не столь близки к квадратичной зависимости, чтобы эти результаты можно было считать надежными. Однако данные, определенные при помощи измерений видимой интенсивности в области давлений от $4{,}6\cdot 10^{-2}$ до $11{,}0\cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*, непротиворечивы, ибо в соответствии с электрическими измерениями потери на стенки составляют 0,4—0,3 полной скорости убывания ионов. Принимая во внимание это обстоятельство, можно считать, что метод измерения визуальной интенсивности дает для коэффициента α значение $3{,}6\cdot 10^{-10}$ *см*^{3}/*сек*.

При проведении последующих исследований Молер [18] использовал в дуговом разряде ртутный катод и измерял коэффициент α в послесвечении паров ртути электрическим методом. Единственное отличие этого метода от использованного при проведении экспериментов с парами цезия заключалось в способе установления связи между током положительных ионов, собираемых проволочным зондом, и концентрацией ионов. Это соотношение устанавливалось путем проведения нескольких экспериментов при наличии дополнительного небольшого проволочного зонда, на который подавался положительный потенциал относительно столба разряда. На основании результатов этих экспериментов можно было определить плотность электронов и связать ее с током положительных ионов, собираемых большим проволочным зондом в тех же условиях, когда этот зонд находится под потенциалом столба разряда. При давлении 0,27 *мм рт. ст.* для коэффициента рекомбинации было получено значение $2{,}3 \cdot 10^{-10}$ *см*^{3}/*сек*. При этом оказалось невозможным установить, зависит ли коэффициент α от давления.

Удовлетворительного объяснения этих экспериментов по исследованию послесвечения до сих пор еще не дано. Из рассмотрения материалов, изложенных в п. 2, 3 и 5, ясно, что нельзя объяснить столь большое значение коэффициента рекомбинации процессами (10.28),(10.29) и (10.31). Ни рекомбинация с диссоциацией, ни какие-либо другие эффекты, обусловленные отрицательными ионами, по-видимому, в исследуемых газах не играют большой роли. Однако, как уже отмечалось в п. 5, при тех значениях давления газа и плотности ионов, которые характерны для экспериментов по исследованию послесвечения, может существенно измениться роль процесса рекомбинации с излучением, особенно рекомбинации на высоко возбужденные уровни. Действительно, Молер и Бекнер, проводя исследование интенсивности спектра рекомбинации возбужденных атомов цезия в стационарном разряде, обнаружили, что при давлениях, превосходящих $9 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*, имеет место увеличение интенсивности этого процесса, а также возрастание эффекта тушения при высоких плотностях ионов. С другой стороны, в предварительных экспериментах Сейерса по исследованию рекомбинации в послесвечении гелия, на основании которых было определено значение коэффициента α, которое оказалось того же порядка величины, что и найденное Кенти и Молером, не было обнаружено зависимости полученных результатов от давления. Это обстоятельство свидетельствует не об отсутствии процессов, в которых участвует несколько частиц, а о том, что эти процессы достигают насыщения.

Представляется весьма существенным решить, в какой степени рекомбинация в послесвечении определяется условиями, связанными с давлением газа и плотностью ионов. Иначе невозможно установить пределы экстраполяции полученных результатов в области низких давлений и малых плотностей ионов. Так как в нашем распоряжении нет других доказательств, на основании которых можно было бы допустить, что теоретические оценки различных процессов двойной рекомбинации ошибочны, то на данной стадии лучше предположить, что результаты, полученные при исследовании послесвечения, нельзя экстраполировать до тех значений, при которых эффекты рекомбинации тройным столкновением становятся пренебрежимо малыми. С другой стороны, ясно, что дальнейшее изучение рекомбинации послесвечения сохраняет важнейшее значение.

В связи с этим интересно упомянуть о возможности использования микроволнового метода для определения коэффициента α. В гл. 7, § 6, п. 2 было описано определение подвижности ионов гелия в гелии по измерению скорости уменьшения плотности электронов в гелии. Гелий при этом ионизовался микроволновым импульсом, после воздействия которого и установления теплового равновесия ионов с атомами газа определялась скорость уменьшения электронной плотности. Этот метод состоял в измерении в различные

моменты времени изменения (в результате процесса ионизации) резонансной длины волны микроволнового вибратора, содержащего сосуд с исследуемым газом. В большей части этих экспериментов потери электронов определялись главным образом диффузией к стенкам, но при давлении 20 *мм рт. ст.* преобладающим становился процесс рекомбинации. При этом давлении для коэффициента рекомбинации было получено значение $2 \cdot 10^{-8}$ *см*^{3}/*сек*. Этот результат также трудно понять, как и данные, полученные Молером и др. Например, обращаясь к табл. 67, можно видеть, что для гелия следовало ожидать значения α примерно в 100 раз меньше. Хотя при проведении этих измерений плотности электронов были примерно в 100 раз меньшими, чем в экспериментах Молера, тем не менее они все же не были настолько малы, чтобы исключить возможность появления эффектов, обусловленных взаимодействием между рекомбинирующей парой и заряженными частицами, находящимися в непосредственной близости от нее (см. Приложение I).

§ 4. РЕКОМБИНАЦИЯ В ИОНОСФЕРЕ ЗЕМЛИ [21]

В высоких слоях земной атмосферы существуют явно выраженные ионизованные области. Наибольшее значение из них имеют области E и F, соответственно расположенные ночью на высоте около 120 *км* и между 200 и 300 *км*. В течение дня область F делится на две области — F_1, расположенную на высоте, близкой к 220 *км*, и F_2, находящуюся на высоте 300 *км* и выше. Ниже области E также существует менее явно выраженный слой D. Обычно этот слой слабо ионизован, однако в течение периода солнечной активности его ионизация заметно увеличивается. Значительная часть сведений, имеющихся в настоящее время в нашем распоряжении, относится к слоям E и F. В табл. 68 приведены известные ныне свойства этих слоев, относящиеся к дневному времени[1]). При этом с различной степенью регулярности наблюдаются некоторые изменения этих свойств, однако здесь мы не будем касаться этого вопроса.

Таблица 68

Обычные свойства слоев ионосферы в дневное время

Свойства	Слои		
	E	F_1	F_2
Высота, *км*	120	220	300
Масштаб, *км*	10	30	70
Плотность газа, *см*$^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
Плотность электронов, *см*$^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{5}$	$2{,}5 \cdot 10^{5}$	$1 \cdot 10^{6}$
Коэффициент рекомбинации, *см*^{3}/*сек*	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$
Полная скорость образования электронов, *см*$^{-2}$ *кулон*$^{-1}$·*сек*$^{-1}$	$6 \cdot 10^{8}$	$2 \cdot 10^{9}$	$1{,}5 \cdot 10^{9}$

Данные, приведенные в табл. 68, получены на основании работ многих исследователей, использовавших как радиометоды, так и другие методы изучения этих явлений[2]). Мы не собираемся здесь обсуждать, каким образом были получены те или иные сведения, а ограничимся лишь рассмотрением возможных объяснений наблюдаемых скоростей рекомбинации.

Последняя строка относится к скорости образования электронов с учетом потерь в соответствии с уравнением

$$\frac{dn_e}{dt} = q - \alpha n_e^2, \tag{10.41}$$

[1]) Из обширного материала, посвященного исследованию ионосферы, ограничимся ссылкой на статьи [28, 29]. — *Прим. ред.*

[2]) В качестве справочного материала можно указать работы [22, 23].

где n_e — концентрация электронов; q — скорость образования электронов. Задача сводится к интерпретации наблюденных значений α. Приведенный в табл. 68 коэффициент α для слоя E, определенный согласно выражению (10.41), не зависит от давления газа и плотности электронов; таким образом, в этой области справедлив истинный закон рекомбинации. Значение α, найденное днем и равное 10^{-8} *см*^{3}/*сек*, слишком велико. Обращаясь к § 3, можно видеть, что все рассмотренные там возможные процессы рекомбинации, за исключением рекомбинации с диссоциацией (10.30), исключаются. Поскольку при этом могут присутствовать отрицательные ионы O^- или O_2^- или и те и другие, и так как известно, что эти ионы стабильны, то необходимо допустить, что наблюденное изменение плотности электронов может быть связано с присоединением их к нейтральным атомам или молекулам с последующей рекомбинацией возникающих таким образом отрицательных ионов с положительными ионами.

Так как наши сведения относительно скорости рекомбинации, сопровождающейся излучением, весьма неопределенны, то прежде чем использовать этот процесс для интерпретации наблюдаемых явлений, что, по-видимому, правильно, необходимо исследовать возможное влияние отрицательных ионов.

Если n_e, n^-, n^+ и n — соответственно концентрации электронов, отрицательных ионов, положительных ионов и нейтральных атомов, то можно написать следующие уравнения:

$$\frac{dn_e}{dt} = \mu n - \eta n_e n + \rho n^- + \varkappa n^- n, \tag{10.42}$$

$$\frac{dn^-}{dt} = \eta n_e n - \rho n^- - \alpha_i n^- n^+ - \varkappa n^- n, \tag{10.43}$$

$$n^+ = n^- + n_e; \tag{10.44}$$

здесь μn — скорость образования электронов в результате фотоионизации; $\eta n_e n$ — скорость присоединения электронов к нейтральным молекулам с образованием отрицательных ионов; $\varkappa n^- n$ — скорость диссоциации отрицательных ионов в результате процессов, подобных

$$O + O^- \longrightarrow O_2 + e; \tag{10.45}$$

ρn^- — скорость фотодиссоциации отрицательных ионов; α_i — коэффициент рекомбинации положительных ионов с отрицательными. Рекомбинацией электронов с положительными ионами пренебрегаем.

При тех давлениях, которые доминируют в области E, наиболее важным процессом присоединения электрона является радиационный захват, описанный в гл. 6, § 2. Процесс, рассмотренный в гл. 4, § 6, п. 3 и важный при обычных давлениях, при давлениях, составляющих 10^{-6} — 10^{-7} этой величины, будет играть пренебрежимо малую роль. В табл. 69 приведены значения ηn для этой области, оцененные при помощи теоретического рассмотрения, приведенного в гл. 6, § 2, п. 5, и данных табл. 68 (в предположении, что в области E кислород находится главным образом в атомарном состоянии [24, 25]).

В соответствии с неопределенностью, которая рассмотрена в гл. 6, § 2, п. 5 и связана с возможным существованием стабильного возбужденного уровня O^-, здесь приведены два значения каждой величины. Одно из этих значений вычислено на основании расчетного значения поляризуемости атома кислорода (кривая A на фиг. 159, стр. 292), другое — в предположении большей поляризуемости, которая в точности соответствовала введенному стабильному возбужденному уровню O^- (кривая B на фиг. 159).

Так как фотодиссоциация отрицательных ионов является обратным процессом, то оценка величины ρ не вызывает затруднений, если сделать обычное предположение о том, что излучение Солнца эквивалентно излучению

абсолютно черного тела, нагретого до температуры 6000°K. Найденные таким образом значения ρ приведены в табл. 69.

Сравнение величин ηn и ρ с наблюденными значениями αn_e показывает, что скорость фотодиссоциации на один отрицательный ион (ρ) значительно превосходит скорость двух других процессов. Скорость присоединения на один электрон, вероятно, также значительно больше скорости рекомбинации.

Таблица 69

Сравнение скоростей рекомбинации, присоединения электронов и фотодиссоциация отрицательных ионов в ионосфере

Слой	Скорость рекомбинации на один электрон в 1 *сек* ($=\alpha n_e$)	Скорость присоединения на один электрон в 1 *сек* ($=\eta n$)		Скорость фотодиссоциации на один отрицательный ион, $сек^{-1}$ ($=\rho$)	
		a	*b*	*a*	*b*
70 *км*		10		$\approx 0{,}5$	
E	$1{,}5\cdot10^{-3}$ *(набл.)*	$2\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-2}$	0,35	0,85
F_1	$1{,}0\cdot10^{-3}$ *(набл.)*	$4\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$	0,35	0,85
F_2	$8\cdot10^{-5}$ *(набл.)*	$7\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-5}$	0,35	0,85

В течение дня отношение λ концентрации отрицательных ионов к концентрации электронов не превосходит величины $\eta n/\rho$, т. е. λ не больше $^1/_2$. В качестве достаточного приближения можно также предположить, что пока происходит образование электронов и идет процесс рекомбинации, отрицательные ионы и электроны остаются в динамическом равновесии

$$\lambda \approx \frac{\eta n}{\rho + \varkappa n} \tag{10.46}$$

при учете вклада, вносимого в значение скорости диссоциации отрицательных ионов процессами, подобными процессу (10.45).

Сложив теперь уравнение (10.42) и (10.43) и используя уравнение (10.44), получаем

$$\frac{dn^+}{dt} = \mu n - \alpha_i n^- n^+. \tag{10.47}$$

Однако если $n^- = \lambda n_e$ и $n^+ = (1+\lambda) n_e$, то

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{\mu n}{1+\lambda} - \lambda \alpha_i n_e^2. \tag{10.48}$$

Таким образом, эффективный коэффициент рекомбинации α, определенный, согласно выражению (10.41), составляет

$$\lambda \alpha_i.$$

Было показано, что значение λ должно быть меньше $^1/_2$, однако если коэффициент α не зависит от давления, то величина λ должна быть значительно меньше. Обращаясь к уравнению (10.46), можно заметить, что это условие выполняется, когда величина $\varkappa n$ значительно больше ρ. Чтобы можно было с требуемой точностью получить наблюденное значение α, величина $\varkappa n$ должна быть по крайней мере равна 4ρ. При этом $\lambda < {}^1/_{10}$ и $\alpha_i > 10^{-7}$ $см^3/сек$. При тех давлениях, которые существуют в слое E, очень важную роль играет процесс рекомбинации тройным столкновением типа ион — ион. Таким образом, на основании уравнения (10.27) и данных, приведенных в табл. 68, можно получить значение коэффициента α, составляющее только 10^{-11} $см^3/сек$. Единственной возможностью объяснения этих явлений остается процесс взаимной нейтрализации, который был рассмотрен в § 2, п. 3, где было показано, что вероятность того, что подобный процесс может внести существенный

вклад в значение коэффициента рекомбинации, превышающее 10^{-8} *см*^{3}/*сек*, крайне мала.

Поэтому объяснение процесса рекомбинации в слое E рекомбинацией типа ион — ион крайне неудовлетворительно, если не невозможно. Тем более оно несостоятельно для слоев F. В табл. 69 приведены оценки значений величин $\gamma_1 n$, ρ и αn_e для этих слоев. Так как для слоя F_1 величина $\eta n/\rho \gtrsim 6 \cdot 10^{-4}$, то значение λ должно быть даже меньше этой величины. Чтобы можно было объяснить эти явления процессом рекомбинации типа ион — ион, требуется, чтобы наблюденное значение ($4 \cdot 10^{-9}$ *см*^{3}/*сек*) коэффициента α в этой области составляло по порядку величины 10^{-6} *см*^{3}/*сек*, что абсолютно невозможно, не говоря уже о том, что это и теоретически невероятно. Если бы коэффициент рекомбинации двойным столкновением был так велик, то это можно было бы обнаружить по отклонению зависимости коэффициента рекомбинации от давления от линейного закона при давлении 100 *мм рт. ст.* Эта зависимость, полученная Сейерсом для ионов в воздухе, приведена на фиг. 284. Для слоя F_2 имеет место такое же положение.

Поскольку наблюденный процесс рекомбинации электронов в слоях E и F невозможно объяснить при помощи взаимодействия с отрицательными ионами, необходимо вернуться к рассмотрению рекомбинации с диссоциацией. Если даже скорость этого процесса достаточно высока, то он играет заметную роль только при рекомбинации с молекулярными ионами. Также почти несомненно, что во всех слоях образуются ионы O^+. Если эти ионы не нейтрализуются в процессе рекомбинации с молекулами, то необходимо найти дополнительный процесс рекомбинации. В противном случае концентрация атомарных ионов увеличивалась бы по сравнению с концентрацией молекулярных ионов, так что коэффициент рекомбинации уменьшился бы до величины, обусловленной атомарными ионами, что находилось бы в противоречии с результатами наблюдений. Возможный способ устранения этой трудности заключается в рассмотрении области E. Этот слой не далек от той области перехода, выше которой кислород находится преимущественно в атомарном состоянии и ниже которой — в молекулярном. Поэтому в этой области присутствуют, вероятно, в значительном количестве молекулы кислорода. Даже если первоначально и образуются ионы O^+, то они превращаются в ионы O_2^+ в результате процесса перезарядки

$$O^+ + O_2 \longrightarrow O + O_2^+ + 1{,}3 \text{ эв} \qquad (10.49)$$

(см. гл. 7, § 6, п. 3 и гл. 8, § 5, п. 1). Так как эта реакция экзотермическая (потенциал ионизации молекулы O_2 составляет 12,2 *в* и соответственно меньше потенциала ионизации атома O, равного 13,5 *в*), то она может протекать между ионами и атомами, обладающими газокинетическими энергиями. Если скорость этого процесса велика по сравнению со скоростью рекомбинации с диссоциацией, то ионы всегда будут преимущественно молекулярными и наблюденные условия независимости коэффициента рекомбинации от давления будут выполняться. Так как есть основания предполагать, что в области E образуются преимущественно ионы O_2^+, а не ионы O^+, то для этого слоя не возникает трудностей, связанных с необходимостью удаления атомарных ионов. Однако не вызывает сомнений тот факт, что в слоях F значительная доля первоначально образующихся ионов находится в атомарном состоянии. Все же теория рекомбинации с диссоциацией может быть использована и в этом случае, если молекулы XY присутствуют в количестве, достаточном для того, чтобы при помощи экзотермического процесса перезарядки, подобного процессу (10.49), превратить атомарные ионы в молекулярные. Потенциал ионизации таких молекул должен быть ниже соответствующего потенциала атомарного кислорода. В слое F_1, где коэффициент рекомбинации не

зависит от давления, концентрация молекул XY и эффективное сечение процесса

$$O^+ + XY \rightarrow XY^+ + O \tag{10.50}$$

должны быть достаточно велики, так как скорость рекомбинации, определяемая скоростью процесса

$$XY^+ + e \rightarrow X' + Y', \tag{10.51}$$

больше скорости процесса (10.50). Принимая в качестве очень грубой оценки для эффективного сечения процесса (10.50) значение 10^{-17} $см^2$ и используя для концентрации нейтральных частиц данные, приведенные в табл. 68, получаем, что время жизни иона O^+ относительно реакции (10.50) на уровне слоя F составляет $10/f$ $сек$, где f — парциальная концентрация молекул XY на этом уровне. Используя для коэффициента рекомбинации и плотности электронов данные, приведенные в табл. 68, получаем, что время жизни молекулы XY^+ относительно рекомбинации должно быть равно $1/\alpha n_e$, что составляет 10^3 $сек$. Чтобы это время было меньше времени жизни иона O^+, необходимо только, чтобы значение f превосходило 10^{-2}. Тогда теория самосогласуется только при условии очень малого относительного содержания молекул XY.

С другой стороны, весьма вероятно, что парциальная концентрация молекул XY падает с высотой, так что в слое F_2 скорость реакции (10.50) может уменьшиться до столь малой величины, что этот процесс будет существенно определять скорость исчезновения электронов. При этих условиях коэффициент рекомбинации, определенный согласно уравнению (10.41), может быть выражен в виде

$$\alpha n_e^2 = \beta_0^+ n n_{xy}, \tag{10.52}$$

где $\beta = \bar{v} Q_{ex}$, причем $\bar{v}$ — средняя относительная скорость иона O^+ и молекулы XY; Q_{ex} — эффективное сечение реакции; n_{xy} — концентрация нейтральных молекул XY; n_0^+ — концентрация ионов O^+. Если ионы в основном атомарные, то n_0^+ почти равно n_e и

$$\alpha \approx \frac{\beta n_{xy}}{n_e}. \tag{10.53}$$

Последнее соотношение приводит к тому, что эффективное значение коэффициента рекомбинации оказывается пропорциональным концентрации молекул XY и величины $1/n_e$. Эта зависимость такая же, как и для случая уменьшения плотности электронов в результате присоединения их к нейтральным молекулам. Подобный характер изменения α не находится в противоречии с экспериментальными данными, полученными для слоя F_2. Для этого слоя не существует каких-либо сведений, свидетельствующих о том, что коэффициент α не зависит от давления. Напротив, если коэффициент α выражается в виде (10.53), то задача, связанная с объяснением происхождения этого слоя, упрощается. Слой F_2 может возникать в результате того же процесса ионизации, что и слой F_1, вследствие уменьшения эффективного коэффициента рекомбинации с высотой, так что для него также имеет место некоторое соотношение, подобное (10.53)[1]). Это обстоятельство согласуется также с большой протяженностью слоя F_2 в высоту. Ввиду отсутствия каких-либо количественных данных относительно скоростей как рекомбинации с диссоциацией, так и реакции перезарядки (10.50), теорию молекулярной рекомбинации нельзя считать достаточно надежной. Это обстоятельство заставляет предположить, что существует определенная вероятность того, что в

[1]) Впервые предложено Бредбери [26].

областях F присутствуют в достаточном количестве такие молекулы, как O_2 и NO, которые могут играть роль молекул XY в процессе (10.50). Подобное предположение не кажется неправдоподобным. Если же оно, однако, неправильно, то трудно представить себе, какие еще можно использовать дополнительные процессы для объяснения наблюдаемых явлений. С первого взгляда может показаться, что любые процессы, которые приводят к возрастанию кажущегося коэффициента рекомбинации до величины порядка 10^{-10} *см*^{3}/*сек*, в послесвечении газоразрядной плазмы могут быть ответственны также и за рекомбинацию в слое F_2, для которого коэффициент рекомбинации с электронами имеет тот же порядок величины. Однако экстраполяция результатов, полученных при давлениях порядка 10^{-2} *мм рт. ст.* и концентрациях, равных $10^{12} - 10^{13}$ *см*$^{-3}$ к значениям давлений, в 1000 раз меньшим, и к значениям концентрации, в 10^6 раз меньшим, кажется весьма сомнительной, особенно если принять во внимание, что, по-видимому, не существует теоретического объяснения результатов, относящихся к послесвечению, на основании каких-либо процессов, в которых участвуют две частицы. В любом случае, если это и имеет место в области F_2, то все еще остаются нерешенными вопросы, относящиеся к слоям E и F_1.

На высоте около 70 *км* (ниже слоя E) давление столь велико, что приведенные выше положения претерпевают существенные изменения. На этом уровне кислород находится почти исключительно в молекулярном состоянии. Присоединение электронов происходит преимущественно в результате процесса, рассмотренного в гл. 4, § 6, п. 3 и приводящего к появлению ионов O_2^-. В табл. 69 приведены для этих условий оценки значения скорости присоединения на один электрон и скорости диссоциации отрицательных ионов на один такой ион. Можно заметить, что отношение концентрации отрицательных ионов и электронов λ велико и составляет величину, равную 20, что заметно отличается от значений этой величины для слоев, лежащих выше. Эффективный коэффициент рекомбинации должен теперь, по-видимому, определяться величиной $\lambda\alpha_i$, где α_i — коэффициент рекомбинации типа ион — ион, полученный на основании теории рекомбинации тройным столкновением. Вклад, вносимый этим процессом в значение коэффициента α, определяется на основании формулы (10.27), причем используется известное значение концентрации нейтральных молекул на уровне 75 *км* ($2\cdot10^{15}$ *см*$^{-3}$). Этот вклад составляет только $3\cdot10^{-10}$ *см*^{3}/*сек*. Вклад, вносимый в значение α_i процессами взаимной нейтрализации (см. § 2, п. 3), может быть в 100 раз больше, что приводит к значению эффективного коэффициента рекомбинации порядка 10^{-6} *см*^{3}/*сек*, который пропорционален давлению, так как он зависит от λ[1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bates, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc., **239A**, 269 (1943).
2. Thomson, Phil. Mag., **47**, 337 (1924).
3. Langewin, Ann. Chim. Phys., 28, 289 (1903).
4. Langewin, Ann. Chim. Phys., **28**, 433 (1903).
5. Rutherford, Thomson J. J., Phil. Mag., **44**, 422 (1897).
6. Sayers, Proc. Roy. Soc., **169A**, 83 (1938).
7. Mächler, Phys. Zs., **37**, 211 (1936).
8. Marshall, Luhr, Gardner, Phys. Rev., **53**, 75 (1938).
9. Regener, Pfotzer, Phys. Zs., **35**, 779 (1934).

[1]) В работе [30], посвященной исследованию рекомбинации в нижних слоях ионосферы, приводится обзор литературных данных, а также экспериментальные и теоретические результаты исследований, проведенных авторами.—*Прим. ред.*

10. Gish, Sherman, Bull. Int. Ass. Terr. Mag. Elect., **10**, 382 (1936).
11. Massey, Bates, Rep. Progr. Phys., **IX**, 62 (1942).
12. Mohler, Foote, Chenault, Phys. Rev., **27**, 37 (1926).
13. Mohler, Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res., **5**, 51 (1930).
14. Mohler, Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res., **5**, 399 (1930).
15. Mohler, Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res., **5**, 831 (1930).
16. Kenty, Phys. Rev., **32**, 624 (1928).
17. Mohler, Bur. Stand. Journ. Res., **19**, 447 (1937).
18. Mohler, Bur. Stand. Journ. Res., **19**, 559 (1937).
19. Sayers, Nature (1947).
20. Biondi, Brown, Phys. Rev., **75**, 1700 (1949).
21. Bates, Massey, Proc. Roy. Soc., **192A**, 1 (1947).
22. Bates, Massey, Proc. Roy. Soc., **187A**, 261 (1946).
23. Bates, Occasional Notes R. A. S.
24. Chapman, Proc. Roy. Soc., **132A**, 353 (1931).
25. Wulf, Deming, Terr. Magn. Atmos. Elect., **43**, 283 (1938).
26. Bradbury, Terr. Magn. Atmos. Elect., **43**, 55 (1938).
27*. Bayet Quemada, Journ. de phys. et le Radium, **16**, № 4 (1955).
28*. Альперт, Успехи физич. наук, **61**, вып. 3, 423 (1957).
29*. Becker. Arch. elektr., **9**, 277 (1955).
30*. Mitra, Jones, Journ. Geophys. Res., № 3, 391 (1954).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О НОВЫХ ДОСТИЖЕНИЯХ

Теория рассеяния электронов атомами. Использование вариационного метода [1, 2]. В последнее время для изучения упругого рассеяния электронов атомами водорода использовались вариационные методы, которые были разработаны на протяжении нескольких последних лет. Хуанг [3] этим методом исследовал влияние поляризации при рассеянии медленных электронов, тогда как Месси и Моисейвич [4, 5] рассмотрели как влияние поляризации, так и обменные эффекты (см. гл. 3, § 2, п. 5 и § 3, п. 6).

Вариационный метод может быть также использован и для исследования неупругих столкновений [6].

Тонкая структура края полосы поглощения рентгеновских лучей в молекулярных газах (см. гл. 4, § 2, п. 2). Глазер [7], использовав двойной кристаллический спектрометр с высокой разрешающей способностью, недавно исследовал тонкую структуру границы полосы поглощения *K*-линии германия в GeH_4, Ge_2H_6; $GeCl_4$ и $GeBr_4$. Результаты, полученные им при изучении этого эффекта в $GeCl_4$, указывают, по-видимому, что теория Хартри, Кронига и Петерсена [8] не так хорошо согласуется с экспериментальными данными, как это следует из фиг. 99. При использовании прибора с высокой разрешающей способностью было обнаружено значительно больше максимумов поглощения, чем в более ранних работах.

Теории вторичной электронной эмиссии. В последнее время привлекла внимание теория вторичной электронной эмиссии, разработанная Кадышевичем и получившая название теории свободного электрона. Более простое математическое изложение этой теории, данное Баруди [9], подтверждает выводы, полученные на основании более ранних вычислений и заключающиеся в том, что теория свободного электрона может быть с успехом принята для объяснения большей части наблюдаемых явлений.

Было показано, что как теория свободного электрона Кадышевича, так и теория Фрелиха — Вулдриджа приводят к одному и тому же соотношению между коэффициентом вторичной электронной эмиссии δ и первичной энергии электронов E_p [10]. Это соотношение может быть записано в виде

$$\frac{\delta}{\delta_{\max}} = f\left(\frac{E_p}{E_{p\max}}\right),$$

где $E_{p\max}$ — та максимальная энергия, при которой коэффициент δ достигает максимального значения $\delta_{\max}$.

Брофи [11] измерил также зависимости коэффициентов δ от энергии электронов E_p для висмута, гелия, свинца и ртути, находящихся в жидком состоянии, и обнаружил, что они не отличаются от соответствующих зависимостей для твердых металлов.

Микроволновые исследования распада электронной плотности послесвечения разряда. Очень интересные результаты были получены при использовании микроволнового метода для исследования скорости распада электронной плотности послесвечения безэлектродного разряда в различных газах. Этот метод был описан в гл. 7, § 6, п. 2.

Наибольшее внимание уделялось при этом изучению послесвечения гелия. Первые измерения, проведенные Бионди и Брауном [12], описаны в гл. 7. Хотя эти эксперименты в первую очередь были посвящены изучению подвижности ионов He^+ в гелии, тем не менее они позволили определить коэффициент рекомбинации для электронов. Эта величина составляла $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ *см*^{3}/*сек* и оказалась значительно больше того значения, которое можно было бы ожидать для рекомбинации тройным столкновением (см. гл. 10, § 3, п. 5) и рекомбинации с излучением (см. гл. 10, § 3, п. 2). Поэтому Бэйтс [13] предположил, что при проведении этих исследований значительная доля положительных ионов послесвечения являлась скорее ионами He_2^+, нежели ионами He^+, и, следовательно, процесс рекомбинации с диссоциацией протекал в соответствии с реакцией

$$He_2^+ + e \longrightarrow He' + He''.$$

Бэйтс указал также, что ионы He_2^+ могли возникать с нужной скоростью в результате процессов тройных столкновений

$$He^+ + 2He \longrightarrow He_2^+ + He$$

и, следовательно, можно было ожидать, что ионы послесвечения являются преимущественно ионами He_2^+. Спустя некоторое время Бойд [14] экспериментально доказал, что даже в дуговом разряде в гелии при давлении 0,01 *мм рт. ст.* и разрядном токе 100 *ма* преобладающую часть положительных ионов в положительном столбе составляли ионы He_2^+. В более поздней статье Бэйтс [15] сумел показать теоретически, что это возможно по крайней мере тогда, когда коэффициент рекомбинации с диссоциацией достаточно велик. Тем не менее из одновременных наблюдений длины волны, интенсивности спектральных линий, испускаемых послесвечением, и плотности электронов были сделаны попытки [16, 17, 18] решить, возможно ли на основании процесса рекомбинации с диссоциацией получить правильное объяснение наблюдаемых явлений. Однако в настоящее время мы еще не располагаем данными для решающих выводов (см., однако, *Примечание* на стр. 562).

Так как экспериментальные исследования показали, что в плазме разряда в гелии очень важную роль играют ионы He_2^+, то еще раз было обращено внимание на расхождение (см. гл. 7, § 6, п. 5) теоретических и экспериментальных данных относительно подвижностей ионов He^+ в гелии. По-видимому, объяснение этих расхождений, данное Мейероттом [19], правильно. Ионы, подвижности которых измеряли Тиндалл и Поуэлл [20], были ионами He_2^+. Хорнбек и Ванье [21], используя импульсный метод, провели одновременные измерения подвижностей ионов He_2^+ и He^+ в гелии. Для комнатной температуры они получили значения, соответственно равные 18 и 9,4 *см*^{2}/*в·сек* для He_2^+ и He^+. Эти величины следует сравнивать со значением 19,9 *см*^{2}/*в·сек*, экспериментально определенным Тиндаллом и Поуэллом, и со значением 11 *см*^{2}/*в·сек*, вычисленным Месси и Мором [22] для ионов He^+. Хорнбек и Ванье также провели аналогичные измерения для неона и обнаружили, что в обоих этих случаях их экспериментальные результаты для Ne_2^+ и Ar_2^+ согласуются в пределах экспериментальных ошибок со значениями, которые Мунсон и Тиндалл [23] приписывали Ne^+ и Ar^+. Голштейн [24] вычислил подвижности ионов Ne^+ и Ar^+ в этих же газах и обнаружил, что его результаты находятся в хорошем согласии с данными измерений Хорнбека.

Дальнейшее очень интересное направление этих исследований явилось следствием экспериментов, проведенных Бионди [25], который обнаружил, что после выключения поля, поддерживающего разряд, сначала наблюдается увеличение концентрации электронов. Этот процесс продолжается около 10^{-3} *сек* и является следствием ионизации, обусловленной столкновениями метастабильных атомов между собой. Из анализа начальной скорости возрастания Бионди вычислил значение коэффициента диффузии метастабильных атомов гелия в гелии и эффективное сечение дезактивации метастабильных атомов при столкновении с атомами, находящимися в основном состоянии. Полученные им значения очень хорошо согласуются с результатами измерений Эббингхауза [26], который использовал метод, описанный в гл. 7, § 9. Бионди обнаружил тот же эффект и в неоне.

Микроволновые методы использовались также для изучения распада плотности электронов в аргоне [27, 28], цезии [29], ртути [30], водороде [27, 31], азоте [27] и кислороде [27]; однако в большинстве этих случаев интерпретация полученных результатов остается все еще далеко не ясной. До сих пор еще не получил удовлетворительного объяснения тот факт, что коэффициент рекомбинации, найденный для аргона, цезия и ртути, в 10—100 раз превышает коэффициент рекомбинации, измеренный зондовыми методами (см. гл. 10, § 3, п. 6).

Изучение процесса перезарядки. Используя прибор того же типа, что и Вольф (см. гл. 8, § 5, п. 16), Хастед [32] начал систематическое экспериментальное исследование процесса перезарядки ионов с энергиями от 25 до 900 *эв*. Хастед обнаружил, что если дефект энергии ΔE, характеризующий процесс, достаточно точно определен и рассматриваются только атомарные ионы или атомы, то эффективное сечение с увеличением энергии ионов возрастает и достигает максимума, когда $a|\Delta E|/h\upsilon \approx 1$, где υ — скорость бомбардирующих ионов; a лежит в пределах от $5 \cdot 10^{-8}$ до $10 \cdot 10^{-8}$ *см*. Эти результаты находятся в согласии с теоретическими данными, полученными при рассмотрении почти адиабатических столкновений (см. гл. 8, § 6, п. 1). В других случаях, когда такое рассмотрение приводит к неудовлетворительным результатам, это может быть следствием недостаточной точности в определении величины ΔE. Некоторые бомбардирующие ионы могут находиться не в основном, а в метастабильном возбужденном состоянии. В возбужденных состояниях могут находиться также некоторые ионы и атомы, возникающие в процессе перезарядки.

Примечание. Бионди [33] получил недавно строгое экспериментальное доказательство того, что высокая скорость рекомбинации электронов в гелии действительно может быть правильно объяснена наличием процесса рекомбинации с диссоциацией. Проводя измерения коэффициента рекомбинации электронов послесвечения в гелии, содержащем $0{,}1\%$ аргона, Бионди обнаружил, что коэффициент рекомбинации составляет в этом случае только 10^{-3} величины, полученной для чистого гелия. Результаты экспериментов по определению подвижностей указывают, что при этом основную роль играют ионы Ar^+, которые преимущественно образуются в результате ионизации атомов аргона при столкновениях их с метастабильными атомами гелия. Низкое парциальное давление аргона препятствует образованию ионов Ar_2^+ в заметном количестве, а молекулярные ионы $HeAr^+$, по-видимому, нестабильны или очень слабо связаны. Если при проведении подобных экспериментов присутствуют исключительно атомарные ионы, то рекомбинация с диссоциацией отсутствует, и только это обстоятельство, как это следует из измерений, приводит к очень низкому значению коэффициента рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hulthen, K. Fysrogr. Sällsk. Lund. Förk, № 21 (1944).
2. Kohn, Phys. Rev., **74,** 1763 (1948).
3. Huang, Phys. Rev., **76,** 477 (1949).
4. Massey, Moiseiwitsch, Phys. Rev., **78,** 180 (1950).
5. Massey, Moiseiwitsch, Proc. Roy. Soc., **205A,** 483 (1951).
6. Moiseiwitsch, Phys. Rev., **82,** 753 (1951).
7. Glaser, Phys. Rev., **82,** 616 (1951).
8. Hartree, Kronig, Petersen, Physica, **1,** 895 (1934).
9. Baroody, Phys. Rev., **78,** 780 (1950).
10. Brophy, Phys. Rev., **82,** 757 (1951).
11. Brophy, Phys. Rev., **83,** 534 (1951).
12. Biondi, Brown, Phys. Rev., **75,** 1700 (1949).
13. Bates, Phys. Rev., **77,** 718 (1950).
14. Boyd, Proc. Phys. Soc., **63A,** 543 (1950).
15. Bates, Phys. Rev., **78,** 492 (1950).
16. Johnson, McClure, Holt, Phys. Rev., **80,** 376 (1950).
17. Bates, Phys. Rev., **82,** 103 (1951).
18. Biondi, Holstein, Phys. Rev., **82,** 962 (1951).
19. Meyerott, Phys. Rev., **66,** 242 (1944).
20. Tyndall, Powell, Proc. Roy. Soc., **134A,** 125 (1931).
21. Hornbeck, Wannier, Phys. Rev., **82,** 458 (1951).
22. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **144A,** 188 (1934).
23. Munson, Tyndall, Proc. Roy. Soc., **177A,** 187 (1941).
24. Holstein, Conf. on Gaseous Electronics, New York, 1950.
25. Biondi, Phys. Rev., **82,** 453 (1951).
26. Ebbinghaus, Ann. d. Phys., **7,** 267 (1930).
27. Biondi, Brown, Phys. Rev., **76,** 1697 (1949).
28. Redfield, Holt, Phys. Rev., **82,** 874 (1951).
29. Dandurand, Holt, Phys. Rev., **82,** 278 (1951).
30. Dandurand, Holt, Phys. Rev., **82,** 868 (1951).
31. Richardson, Holt, Phys. Rev., **81,** 153 (1951).
32. Hasted, Proc. Roy. Soc., **205A,** 421 (1951).
33. Biondi, Phys. Rev., **83,** 1078 (1951).

ПРИЛОЖЕНИЕ II

МОЛЕКУЛЫ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МАСС-СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

H_2	[5,23]	CS_2	[6,8]	C_4H_8	[25—27, 33]
O_2	[23]	CCl_4	[16]	C_4H_{10}	[24, 32, 33, 35]
N_2	[10]	$SiCl_4$	[38]	C_5H_{10}	[33]
Br_2	[12]	CCl_2F_2	[16]	C_5H_{12}	[33, 35]
J_2	[1]	$AsCl_3$	[14]	C_6H_6	[14]
CO	[23]	PCl_3	[14]	C_6H_{12}	[14, 33]
CO_2	[2,3, 4, 33]	$SbCl_3$	[14]	C_6H_{14}	[33, 35]
NO	[10]	KJ	[34]	C_7H_{14}	[33]
NO_2	[3]	NaJ	[34]	C_7H_{16}	[33, 35]
N_2O	[3]	CsCl	[34]	C_8H_{16}	[33]
CN_2	[14]	CH_2	[36]	C_8H_{18}	[30, 33]
NH_3	[22]	CH_4	[15, 33, 35]	C_9H_{20}	[33]
N_2H_4	[11]	CD_4	[33]	$C_{10}H_{20}$	[33]
H_2O	[22]	C_2H_2	[10, 14, 33]	$C_{10}H_{22}$	[33]
B_2H_6	[21]	C_2H_4	[14, 33]	CH_3OH	[20]
HCN	[14]	C_2H_6	[17, 24, 33, 35]	C_2H_5OH	[20]
HCl	[13]	C_3H_4	[19]	CH_3Cl	[9]
C_5H_5N	[14]	C_3H_6	[19, 25, 33]	$(CH_3)_3CCl$	[25]
SO_2	[7]	C_3H_8	[19, 25, 33, 35]	$(CH_3)(CH_2)_2Cl$	[25]
				$CHBrF_2$	[18]

ЛИТЕРАТУРА

1. Hogness, Harkness, Phys. Rev., **32,** 784 (1928).
2. Kallmann, Rosen, Zs. f. Phys., **61,** 61 (1930).
3. Smyth, Stueckelberg, Phys. Rev., **36,** 478 (1930).
4. Friedlander, Kallmann, Rosen, Naturwiss., **19,** 510 (1931).
5. Bleakney, Phys. Rev., **40,** 496 (1932).
6. Linder, Phys. Rev., **41,** 149 (1932).
7. Smyth, Mueller, Phys. Rev., **43,** 121 (1933).
8. Smyth, Blewett, Phys. Rev., **46,** 276 (1934).
9. Bauer, Hogness, Journ. Chem. Phys., **3,** 687 (1935).
10. Tate, Smyth, Vaughan, Phys. Rev., **48,** 525 (1935).
11. Taylor, Phys. Rev., **47,** 666 (1935).
12. Blewett, Phys. Rev., **49,** 900 (1936).

13. Nier, Hansen, Phys. Rev., **50,** 722 (1936).
14. Kusch, Hustrulid, Tate, Phys. Rev., **52,** 840, 843 (1937).
15. Smith, Phys. Rev., **51,** 260 (1937).
16. Baker, Tate, Phys. Rev., **53,** 683 (1938).
17. Hippel, Phys. Rev., **53,** 530 (1938).
18. Baker, Tate, Phys. Rev., **55,** 236 (1939).
19. Delfosse, Bleakney, Phys. Rev., **56,** 256 (1939).
20. Cummings, Bleakney, Phys. Rev., **58,** 787 (1940).
21. Hippel, Phys. Rev., **57,** 350 (1940).
22. Mann, Hustrulid, Tate, Phys. Rev., **58,** 340 (1940).
23. Hagstrum, Tate, Phys. Rev., **59,** 354 (1941).
24. Stevenson, Hippel, J. A. C. S., **64,** 1588 (1942).
25. Stevenson, Hippel, J. A. C. S., **64,** 2766 (1942).
26. Stevenson, J. A. C. S., **65,** 209 (1943).
27. Dibeler, Journ. Res. Bur. Stand., **38,** 329 (1947).
28. Dibeler, Mohler, Journ. Res. Bur. Stand., **39,** 149 (1947).
29. Mariner, Bleakney, Phys. Rev., **72,** 792, 807 (1947).
30. Bloom, Mohler, Langel, Wise, Journ. Res. Bur. Stand., **49,** 129 (1948).
31. Dibeler, Mohler, J. A. C. S., **70,** 987 (1948).
32. Hippel, Journ. Phys. and Coll. Chem., **52,** 456 (1948).
33. Honig, Journ. Chem. Phys., **16,** 105 (1948).
34. Ионов, ДАН СССР, **59,** 467 (1948).
35. Koppel, Lad, Journ. Chem. Phys., **16,** 420 (1948).
36. Langer, Hippel, Phys. Rev., **69,** 691 (1948).
37. Nier, Abbott, Pickard, Leland, Taylor, Stevens, Dickey, Goertzel, Ann. Chem., **20,** 188 (1948).
38. Vought, Phys. Rev., **71,** 93 (1947).

ПРИЛОЖЕНИЕ III

ВЕЩЕСТВА, ДЛЯ КОТОРЫХ БЫЛИ ПОЛУЧЕНЫ ДАННЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО КОЭФФИЦИЕНТА ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ [1)]

(Hg^+, Li) [15]; (H^+, Be) [28]; (H^+, C) [12, 28]; (Hg^+, Na) [15]; (Ne^+, Mg) [24]; (Ar^+, Mg) [22, 24, 27]; (Hg^+, Mg) [15]; (O_2^+, Mg) [24]; (He^+, Al) [22, 24]; (Ne^+, Al) [22, 24]; (Ar^+, Al) [22, 24, 34]; (Li^+, Al) [1, 32]; (K^+, Al) [1, 3, 4, 20, 7]; (Rb^+, Ai) [1, 3, 4]; (Cs^+, Al) [3, 4]; (H^+, Al) [11, 29]; (Hg^+, Al) [15]; (H_2^+, Al) [29, 31]; (O_2^+, Al) [24]; (He^+, K) [24]; (Ne^+, K) [24]; (Ar^+, K) [24]; (Hg^+, K) [15]; (Ne^+, Ca) [22]; (Ar^+, Ca) [22]; (He^+, Fe) [8, 24]; (Ne^+, Fe) [8, 24]; (Ar^+, Fe) [8, 24, 27]; (Kr^+, Fe) [8]; (H_2^+,Fe) [24]; (N_2^+, Fe) [24]; (O_2^+, Fe) [23, 24]; (He^+, Ni) [8, 29, 33]; (Ne^+, Ni) [6, 8, 33]; (Na^+, Ni) [5]; (Ar^+, Ni) [13, 27, 30, 33, 8]; (Kr^+, Ni) [8]; (K^+, Ni) [3 — 5, 7]; (Rb^+, Ni) [3, 4]; (Cs^+, Ni) [3 — 5, 9]; (H^+, Ni) [28]; (Hg^+, Ni) [10, 15]; (H_2^+, Ni) [16, 33]; (D_2^+, Ni) [33]; (He^+, Cu) [24, 14]; (Ne^+, Cu) [21, 24, 26, 14]; (Ar^+, Cu) [18, 24, 14]; (Kr^+, Cu) [24, 26]; (Xe^+, Cu) [24]; (K^+, Cu) [20]; (H^+, Cu) [11, 28, 29]; (Hg^+, Cu) [15]; (H_2^+, Cu) [24, 29, 31, 14]; (N_2^+, Cu) [24]; (O_2^+, Cu) [23, 24]; (He^+, Zn) [24]; (Ne^+, Zn) [24]; (Ar^+, Zn) [24]; (H_2^+, Zn) [24]; (O_2^+, Zn) [24]; (He^+, Mo) [7]; (Na^+, Mo) [5]; Ar^+, Mo) [34]; (K^+, Mo) [3, 4, 5]; (Rb^+, Mo) [3, 4]; (Cs^+, Mo) [3, 4, 5]; (H^+, Mo) [29]; (Hg^+, Mo) [15]; (H_2^+, Mo) [29]; (He^+, Ag) [24]; (Ne^+, Ag) [24]; (Ar^+, Ag) [24]; (Kr^+, Ag) [24]; (Xe^+, Ag) [24]; (Hg^+, Ag) [15]; (H_2^+, Ag) [24, 31]; (N_2^+, Ag) [24]; (O_2^+, Ag) [24]; (Hg^+, Sn) [15]; (He^+, Sb) [24]; (Ne^+, Sb) [24]; (Ar^+, Sb) [24]; (H_2^+, Sb) [24]; (N_2^+, Sb) [24]; (O_2^+, Sb) [24]; (Ar^+, Ba) [27]; (He^+, W) [8]; (Ne^+, W) [8]; (Kr^+, W) [8]; (Cs^+, W) [17, 25]; (Hg^+, W) [15]; (He^+, Pt) [24]; (Ne^+, Pt) [24]; (Ar^+, Pt) [24]; (Li^+, Pt) [1]; (K^+, Pt) [1, 20, 7]; (Rb^+, Pt) [1]; (H^+, Pt) [28]; (H_2^+, Pt) [24]; (Ne_2^+, Pt) [24]; (O_2^+, Pt) [24]; (H^+, Au) [2, 11]; (He^+, Pb) [24]; (Ne^+, Pb) [24]; (Ar^+, Pb) [24]; (H^+, Pb) [29]; (H_2^+, Pb) [24, 29]; (N_2^+, Pb) [24]; (O_2^+, Pb) [24]; (He^+, Bi) [24]; (Ne^+, Bi) [24]; (Ar^+, Bi) [24]; (H_2^+, Bi) [24]; (N_2^+, Bi) [24]; (O_2^+, Bi) [24]; (Ar^+, MgH) [22]; (H_2^+, MgH) [22]; (Ar^+, MgO) [22]; (H_2^+, Al_2O_3) [22]; (N_2^+, Al_2O_3) [22]; (O_2^+, Al_2O_3) [22]; (H_2^+, CaH) [22]; (He^+, латунь) [14]; (Ne^+, латунь) [14]; (Ar^+, латунь) [14]; (H^+, латунь) [12]; (H_2^+, латунь) [14]; (Ar^+, Cs — AgO) [30]; (Cs^+, слой W — H) [25]; (Cs^+, слой W — O) [25]; (Cs^+, слой W — K) [25]; (Cs^+, W — Cs) [25].

Использованные методы:

1. Прямые измерения [1—4, 7—13, 15—17, 20, 25, 28, 29, 31—33].
2. Калориметрический метод Гюнтершульце [22—24].
3. Измерения второго коэффициента Таунсенда [18, 19, 21, 26, 27, 30].

[1)] В каждом случае на первом месте указывается падающий ион, а на втором — материал мишени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheney, Phys. Rev., **10**, 325 (1917).
2. Hahn, Zs. f. Phys., **14**, 355 (1923).
3. Jackson, Phys. Rev., **28**, 524 (1926).
4. Jackson, Phys. Rev., **30**, 473 (1927).
5. Oliphant, Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 451 (1928).
6. Uyterhoeven, Harrington, Phys. Rev., **35**, 124 (1930).
7. Oliphant, Proc. Roy. Soc., **127A**, 373 (1930).
8. Penning, Proc. Amst. Acad., **33**, 841 (1930).
9. Moon, Proc. Camb. Phil. Soc., **27**, 570 (1931).
10. Chaudrhi, Proc. Camb. Phil. Soc., **28**, 349 (1931).
11. Schneider, Ann. d. Phys., **11**, 357 (1931).
12. Ramsauer, Kollath, Ann. d. Phys., **16**, 560 (1933).
13. Brasefield, Phys. Rev., **44**, 1002 (1933).
14. Rostagni, Zs. f. Phys., **88**, 55 (1934).
15. Linford, Phys. Rev., **47**, 279 (1935).
16. Healea, Chaffee, Phys. Rev., **49**, 925 (1936).
17. Koch, Zs. f. Phys., **100**, 685 (1936).
18. Kruithof, Penning, Physica, **3**, 515 (1936).
19. Jones, Willott, Proc. Phys. Soc., **48**, 830 (1936).
20. Veith, Ann. d. Phys., **29**, 189 (1937).
21. Kruithof, Penning, Physica, **4**, 430 (1937).
22. Güntherschulze, Betz, Zs. f. Phys., **108**, 780 (1938).
23. Güntherschulze, Bär, Zs. f. Phys., **109**, 121 (1938).
24. Güntherschulze, Bär, Winter, Zs. f. Phys., **111**, 208 (1938).
25. Paetow, Walcher, Zs. f. Phys., **110**, 69 (1938).
26. Kruithof, Penning, Physica, **5**, 303 (1938).
27. Schöfer, Zs. f. Phys., **110**, 21 (1938).
28. Allen, Phys. Rev., **55**, 336 (1939).
29. Hill, Buechner, Clark, Fisk, Phys. Rev., **55**, 463 (1939).
30. Huxford, Phys. Rev., **55**, 754 (1939).
31. Grassman, Ann. d. Phys., **35**, 465 (1939).
32. Неменов, Федюрко, ЖЭТФ, **9**, 532 (1939).
33. Healea, Houtermans, Phys. Rev., **58**, 608 (1940).
34. Timoshenko, Journ. Appl. Phys., **12**, 69 (1941).

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Скорость света, c	$2{,}9978 \cdot 10^{10}$ *см·сек*$^{-1}$
Заряд электрона, ε	$4{,}8024 \cdot 10^{-10}$ CGSE
	$1{,}6020 \cdot 10^{-20}$ CGSM
Масса электрона, m	$9{,}1055 \cdot 10^{-28}$ *г*
Отношение заряда электрона к массе, ε/m	$1{,}7594 \cdot 10^{7}$ CGSM/*г*
Масса протона, M_p	$1{,}6724 \cdot 10^{-24}$ *г*
Отношение, M_p/m	1836,6
Постоянная Планка, h	$6{,}624 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*
Радиус первой орбиты бора, равный единице атомной длины, a_0	$0{,}5292 \cdot 10^{-8}$ *см*
Постоянная тонкой структуры, α	$7{,}2978 \cdot 10^{-3}$
Потенциал ионизации атома водорода, равный половине единицы энергии	13,54 *эв*
Потенциал ионизации атома гелия	24,46 *эв*
Энергия, эквивалентная 1 *эв*	$1{,}6020 \cdot 10^{-12}$ *эрг*
Температура, при которой $\varkappa T = 1$ *эв*	$1{,}161 \cdot 10^{4}$ °K
Длина волны λ электрона с энергией V *эв*	$(153{,}5/V)^{1/2} \cdot 10^{-8}$ *см*
Энергия фотона с длиной волны λ в *эв*	$\frac{1{,}2395}{\lambda} \cdot 10^{4}$ *эв* (λ в Å)
Постоянная Больцмана, $\varkappa$	$1{,}3803 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*
Число Авогадро, N_0	$6{,}0251 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$
Число Лошмидта, n_0	$2{,}6873 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$ при нормальных температуре и давлении
$\frac{3}{2}\varkappa T$ при 0°C	$5{,}657 \cdot 10^{-14}$ *эрг*
Число электронных зарядов, эквивалентных одному кулону	$6{,}2422 \cdot 10^{18}$
Эффективное сечение, πa_0^2	$8{,}806 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}
Эффективное сечение, a_0^2	$2{,}803 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}
Эффективное сечение (1 *см*^{2}/*см*^{3}) при давлении 1 *мм рт. ст.*	$2{,}81 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}

Скорость V и длина волны λ электронов и атомов H, He, Ar и Hg различных энергий

Энергия, *эв*	Электроны			Атомы H	
	$(1-\beta^2)^{-1/2}$	$V\cdot10^{10}$ *см/сек*	λ, Å	$V\cdot10^{7}$ *см/сек*	λ, Å
1	1,000002	0,005932	12,26	0,1386	0,286
10	1,0000196	0,01876	3,878	0,4388	0,0905
100	1,0001957	0,05932	1,226	1,386	0,0286
1 000	1,001957	0,1873	0,3877	4,388	0,00905
10 000	1,01957	0,5846	0,1220	13,86	0,00286
100 000	1,1957	1,644	0,03702	43,88	0,00091

Энергия, *эв*	Атомы He		Атомы Ar		Атомы Hg	
	$V\cdot10^{7}$ *см/сек*	λ, Å	$V\cdot10^{7}$ *см/сек*	λ, Å	$V\cdot10^{7}$ *см/сек*	λ, Å
1	0,06978	0,144	0,02203	0,0455	0,00982	0,0203
10	0,2209	0,0455	0,06969	0,0144	0,03111	0,00640
100	0,6978	0,0144	0,2203	0,00455	0,09816	0,00203
1 000	2,209	0,00455	0,6969	0,00144	0,3111	0,00064
10 000	6,978	0,00144	2,203	0,000455	0,9816	0,00020
100 000	22,09	0,000455	6,969	0,00014	3,111	0,000064

Г. МЕССИ

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Theory of the Scattering of Slow Electrons
H. S. W. Massey
Reviews of Modern Physics, 28, № 3, 199 (1956)

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Прежде всего необходимо провести четкое различие между быстрыми и медленными столкновениями электронов с атомами. Пусть V — скорость электрона, сталкивающегося с атомами, а U — скорость того же порядка, что и скорость электронов в атоме. Столкновения, при которых $V \gg U$, мы будем называть „быстрыми“ столкновениями; в противном случае столкновения будут „медленными“. В построении общей теории рассеяния быстрых электронов, действительной как для упругих, так и для неупругих столкновений, нет принципиальных трудностей. В этом случае пользуются хорошо известным первым приближением Борна. Для медленных столкновений мы не располагаем таким общим эффективным методом. Предметом настоящего обзора является рассмотрение того, что было до сих пор сделано при этих условиях. Чтобы при обсуждении методов избежать введения излишних усложнений, подробно будут рассмотрены столкновения электронов только с атомами водорода. На этом примере благодаря его относительной простоте наиболее успешно разработаны основные методы, которые применяются в настоящее время. Поэтому такой пример служит достаточной иллюстрацией этих методов. За исключением значительного усложнения количественных оценок, обобщение самих методов на случай более сложных атомов обычно не представляет трудностей. Некоторое внимание будет, однако, уделено рассмотрению таких столкновений с атомами и ионами, в результате которых возбуждаются уровни, принадлежащие основной конфигурации. Сведения об эффективных сечениях таких столкновений особенно существенны для астрофизики и физики атмосферы.

Особое внимание в обзоре уделяется проблеме точного вычисления эффективных сечений столкновений. Рассмотреть здесь общие вопросы теории столкновений не представляется возможным. Во всех случаях предполагается, что решения, удовлетворяющие тем граничным условиям, которые задаются физическими требованиями, существуют, хотя мы отдаем себе отчет в том, что с математической точки зрения часто может быть очень трудно доказать соответствующие теоремы существования.

§ 2. СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С АТОМАМИ ВОДОРОДА

Волновое уравнение для двух электронов в этом случае принимает вид

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)+E-\frac{e^2}{r_{12}}+\frac{e^2}{r_1}+\frac{e^2}{r_2}\right]\Psi=0\,, \tag{1}$$

где r_1 и r_2 — координаты двух электронов. Если электрон с волновым числом k_0 падает на атом, находящийся в основном состоянии с энергией E_0, то полная энергия E определяется выражением

$$E=E_0+\frac{\hbar^2}{2m}k_0^2. \tag{2}$$

Чтобы получить Ψ в приближении, достаточном для определения эффективных сечений упругих и неупругих столкновений, обычно ищут решение в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\left(\sum+\int\right)\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\,F_n(\boldsymbol{r}_2), \tag{3}$$

причем для данного момента времени тождественность обоих электронов не учитывается, а индекс 2 приписывается величинам, относящимся к падающему электрону. Функции ψ_n являются функциями различных состояний, а символ интегрирования учитывает интегральный вклад от сплошного спектра. Подставляя (3) в (1) и пользуясь тем обстоятельством, что

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2+E_n+\frac{e^2}{r_1}\right)\psi_n(\boldsymbol{r}_1)=0, \tag{4}$$

получаем

$$\left(\sum_n+\int\right)\left\{\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_2^2+k_n^2)+\frac{e^2}{r_1}-\frac{e^2}{r_{12}}\right\}\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\,F_n(\boldsymbol{r}_2)=0, \tag{5}$$

где

$$k_n^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_n). \tag{6}$$

Умножая это уравнение на $\psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)$ и интегрируя на $d\boldsymbol{r}_1$, получаем бесконечный ряд совместных дифференциальных уравнений для F_n

$$(\nabla_2^2+k_n^2)\,F_n=\left(\sum_n+\int\right)U_{nm}F_m, \tag{7}$$

где

$$U_{nm}=\frac{2me^2}{\hbar^2}\int\psi_n^*\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_2}\right)\psi_m\,d\boldsymbol{r}_1. \tag{8}$$

Теперь требуется найти решения этих уравнений. Решения представляют собой конечные непрерывные функции, асимптотическая форма которых имеет вид

$$F_n\sim r^{-\frac{1}{2}}e^{ik_nr_2}f_n(\theta_2,\varphi_2)+e^{ik_0\cdot r}\delta_{0n}. \tag{9}$$

Дифференциальное эффективное сечение возбуждения n-го состояния определится тогда выражением

$$I_n(\theta,\varphi)\,d\omega=|f_n(\theta,\varphi)|^2\,d\omega, \tag{10}$$

где $d\omega$ — элемент телесного угла около (θ,φ).

Чтобы сделать этот путь применимым практически, необходимо разработать методы приближенного решения уравнения (7). Поэтому прежде всего рассмотрим те возможности, которыми мы располагаем в настоящее время.

§ 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА

Если предположить, что электрон слабо взаимодействует с атомом, что будет справедливо при энергии падающего электрона $k^2\hbar^2/2m\gg E_0$, то уравнение (7) может быть решено подстановкой в правую часть значений

$$F_n=0,\ n\neq 0;\ F_0=e^{ik_0\cdot r}. \tag{11}$$

Таким образом,

$$(\nabla_2^2+k_n^2)\,F_n=U_{n0}\,e^{ik_0\cdot r} \tag{12}$$

и

$$f_n(\theta,\varphi)=-\frac{1}{4\pi}\int U_{n0}\,e^{i(k_0-k_n)\cdot r_2}\,d\boldsymbol{r}_2, \tag{13}$$

причем

$$|\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_n|=(k_0^2+k_n^2-2k_0k_n\cos\theta)^{1/2}.$$

§ 4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДВУХ СОСТОЯНИЙ. МЕТОД ИСКАЖЕННЫХ ВОЛН

Для медленных столкновений приближение Борна перестает быть справедливым. В этом случае первым шагом к удовлетворительному приближению является значительно менее грубое предположение о том, что диагональные матричные элементы U_{nn} в уравнении (7) много больше недиагональных. Поэтому всеми недиагональными элементами, за исключением тех, которые связаны с начальным состоянием, можно пренебречь. При этом получается система уравнений

$$(\nabla^2 + k_0^2 - U_{00})\, F_0 = 0, \tag{14}$$

$$(\nabla^2 + k_n^2 - U_{nn})\, F_n = U_{n0} F_0, \quad n \neq 0. \tag{15}$$

Уравнение для упруго рассеянной волны F_0 имеет такой же вид, как и уравнение для частицы с волновым числом k_0, движущейся под действием статического потенциала $\hbar^2 U_{00}/2m$.

Уравнение для F_n может быть решено путем использования обобщенной функции Грина. Решение имеет вид [1]

$$f_n(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int \mathcal{F}_n(r_2, \pi - \theta)\, U_{n0}(\boldsymbol{r}_2)\, F_0(r_2, \theta_2)\, d\boldsymbol{r}_2, \tag{16}$$

где

$$\cos\Theta = \cos\theta \cos\theta_2 + \sin\theta \sin\theta_2 \cos(\varphi - \varphi_2);$$

F_0 — решение уравнения (14), имеющее асимптотическую форму (9); $\mathcal{F}_n$ — решение однородного уравнения вида (14), т. е. уравнения

$$(\nabla^2 + k_n^2 - U_{nn})\, \mathcal{F}_n = 0, \tag{17}$$

решение которого имеет вид

$$\mathcal{F}_n \sim e^{i\boldsymbol{k}_n \cdot \boldsymbol{r}_2} + f_n(\theta_2\, \varphi_2)\, r^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n \cdot r_2}. \tag{18}$$

Сравнение с первым приближением Борна (13) показывает, что теперь учтено искажение начальной и конечной электронных волн, обусловленное средним статическим полем атома соответственно в начальном и конечном состояниях.

§ 5. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДВУХ СОСТОЯНИЙ. СЛУЧАЙ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

В методе искаженных волн предполагалось, что в процессе возбуждения промежуточное состояние вообще не играет роли. Таким образом, мы могли сразу получить уравнения (14) и (15), считая, что Ψ в уравнении (3) имеет вид

$$\Psi = \psi_0(\boldsymbol{r}_1)\, F_0(\boldsymbol{r}_2) + \psi_n(\boldsymbol{r}_1)\, F_n(\boldsymbol{r}_2). \tag{19}$$

Отсюда получаем

$$(\nabla^2 + k_0^2 - U_{00})\, F_0 = U_{0n} F_n, \tag{20}$$

$$(\nabla^2 + k_n^2 - U_{nn})\, F_n = U_{n0} F_0. \tag{21}$$

Если предположить что эти уравнения решаются методом итерации, начиная с F_0, то первая ступень итерации приведет к приближению, соответствующему методу искаженных волн. Если связь $|U_{0n}|$ мала, то нет необходимости продолжать эту серию приближений. Приближение искаженных волн будет действительно только при таких условиях. Возможно, однако, что в некоторых случаях, когда промежуточными состояниями можно пренебречь, связь $|U_{0n}|$ все же оказывается достаточно сильной. Тогда удовлетворительное приближение обеспечивается уравнениями (20) и (21) для случая сильной связи.

§ 6. УЧЕТ ОБМЕНА

До сих пор мы никак не учитывали неразличимость двух электронов. Однако у нас нет оснований пренебрегать в приближении (19) такими членами, как $\psi_0(\boldsymbol{r}_2)F_0(\boldsymbol{r}_1)$ или $\psi_n(\boldsymbol{r}_2)F_n(\boldsymbol{r}_1)$, так как они соответствуют состояниям атома с теми же энергиями, что и энергии уже учтенных состояний. Эти члены в выражении (3) соответствуют тем состояниям атома в сплошном спектре, в которых энергия настолько высока, что k_n^2, определяемое выражением (6), оказывается меньше нуля. С этой точки зрения учесть обмен в рамках приближения двух состояний не представляется возможным, тем не менее можно получить обобщение уравнений (20) и (21), которое в некотором смысле можно рассматривать как приближение двух состояний с учетом обмена. Чтобы получить это обобщение, напишем

$$\Psi^{\pm}=\psi_0(\boldsymbol{r}_1)F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\pm\psi_0(\boldsymbol{r}_2)F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)+\psi_n(\boldsymbol{r}_1)F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\pm\psi_n(\boldsymbol{r}_2)F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_1). \quad (22)$$

Иначе говоря, мы будем оперировать с функцией симметричной либо антисимметричной в пространстве координат электронов, но рассматривать будем только два состояния атома. Подставляя теперь (22) в (1) и следуя по тому же пути решения, который уже использовался ранее, получаем уравнения

$$(\nabla^2+k_0^2-U_{00})F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\pm\int K_{00}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2')F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_2')\,d\boldsymbol{r}_2'=$$
$$=U_{0n}F_n^{\pm}\mp\int K_{0n}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2')F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_2')\,d\boldsymbol{r}_2', \quad (23)$$

$$(\nabla^2+k_n^2-U_{nn})F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\pm\int K_{nn}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2')F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_2')\,d\boldsymbol{r}_2'=$$
$$=U_{n0}F_0^{\pm}\mp\int K_{n0}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2')F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_2')\,d\boldsymbol{r}_2', \quad (24)$$

где

$$K_{00}=\psi_0^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\left\{k_0^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{r_{12}}+E_0\right)\right\}, \quad (25)$$

$$K_{nn}=\psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_n(\boldsymbol{r}_2)\left\{k_n^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{r_{12}}+E_n\right)\right\}, \quad (26)$$

$$K_{0n}=\psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\left\{k_n^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{r_{12}}+E_0\right)\right\}=K_{n0}^*. \quad (27)$$

Таким образом, два связанных дифференциальных уравнения (20) и (21) заменены теперь двумя связанными интегродифференциальными уравнениями. Ядра K_{00} и K_{nn} описывают дополнительные зависящие от скорости взаимодействия, благодаря которым искажаются соответственно начальная и конечная электронные волны, а K_{0n} вносит вклад в связь, которая обусловливает переходы между двумя состояниями. Если уравнения могут быть решены таким образом, что решения будут иметь правильную асимптотическую форму, то дифференциальное эффективное сечение возбуждения n-го состояния определится выражением

$$I_n(\theta,\varphi)\,d\omega=\left\{\frac{1}{4}\left|f_n^{+}(\theta)\right|^2+\frac{3}{4}\left|f_n^{-}(\theta)\right|\right\}d\omega. \quad (28)$$

Относительный вес, приписываемый пространственно симметричным и антисимметричным случаям, определяется из вероятности того, что спины электронов должны быть либо параллельными, либо антипараллельными, причем полная волновая функция, включающая спин, обязательно должна быть антисимметричной относительно перестановки обоих электронов.

Обобщенная форма приближения искаженных волн, которое мы будем называть приближением обмена и потенциально искаженного обмена, или, сокращенно, приближением E.P.D.E., получается в предположении, что U_{0n}

и K_{0n} в уравнениях (23) и (24) малы, и поэтому решение методом итерации, начиная с $F_0^{\pm}$, сходится очень быстро. Теперь вместо (14) и (15) имеем

$$(\nabla^2 + k_0^2 - U_{00}) F_0^{\pm} \pm \int K_{00}(\boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_2) F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_2') d\boldsymbol{r}_2' = 0, \tag{29}$$

$$(\nabla^2 + k_n^2 - U_{nn}) F_n^{\pm} \pm \int K_{nn}(\boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_2) F_n^{\pm}(\boldsymbol{r}_2') d\boldsymbol{r}_2' =$$

$$= U_{n0} F_0^{\pm} \mp \int K_{n0}(\boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_2) F_1(\boldsymbol{r}_2') d\boldsymbol{r}_2'. \tag{30}$$

Первое уравнение описывает упругое рассеяние. Оно отличается от уравнения (14) тем, что учитывает обменное взаимодействие.

Симметричное и антисимметричное дифференциальные эффективные сечения возбуждения n-го состояния принимают теперь вид

$$I_n^{\pm}(\theta, \varphi) d\omega = |f_n^{\pm}(\theta, \varphi)|^2 d\omega, \tag{31}$$

где

$$f_n^{\pm}(\theta, \varphi) =$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \int \mathcal{F}_n^{\pm}(r, \pi - \theta) \left\{ U_{n0} F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \theta) \mp \int K_{n0}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_0^{\pm}(\boldsymbol{r}', \theta) d\boldsymbol{r}' \right\} d\boldsymbol{r}; \tag{32}$$

здесь $F_0^{\pm}$ — решения уравнения (29), имеющие асимптотическую форму (9), а $\mathcal{F}_n^{\pm}$ — решения уравнения (30) с правой частью, равной нулю, имеющие асимптотическую форму (18).

Учет обмена, таким образом, вызывает изменение как искажения начальной и конечной электронных волн, так и связи, которая приводит к переходу.

Теперь легко получить два следующих приближения. Первое из них заключается в том, что можно пренебречь влиянием обмена на искажение, т. е. пренебречь в уравнениях (29) и (30) ядрами K_{00} и K_{nn}. Это приближение обычно не очень эффективно, если также нельзя пренебречь ядром K_{0n}.

Следующее, более грубое приближение можно получить, если вообще пренебречь искажением. Тогда F_0 и $\mathcal{F}_n$ в уравнении (32) заменяются плоскими волнами и мы приходим к видоизменению первого приближения Борна, которое впервые получил Оппенгеймер [2],

$$f_n^{\pm}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \left[\int U_{n0} e^{i(\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_n)\cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \pm \int\int e^{i(\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{k}_n \cdot \boldsymbol{r}_2)} \times \right.$$

$$\left. \times \left\{ k_n^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{r_{12}} + E_0 \right) \right\} \psi_0(\boldsymbol{r}_2) \psi_n^*(\boldsymbol{r}_1) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \right]. \tag{33}$$

Практически, если нельзя пренебречь U_{n0}, это приближение не имеет большого значения. Таким образом, оно справедливо только при высокой энергии электронов, когда второй, обменный, интеграл пренебрежимо мал по сравнению с первым, если только при этом само U_{n0} не ничтожно мало.

Чтобы суммировать различные приближения двух состояний и ввести для каждого приближения краткое обозначение, лучше всего исходить из уравнений (23) и (24). Характерные особенности всех этих приближений сведены в табл. 1.

Таблица 1

Приближение в уравнениях (23) и (24)	Название	Краткое обозначение
$K_{00}=K_{nn}=K_{0n}=U_{00}=U_{nn}=0$, U_{0n} мало	Первое приближение Борна	B.
$K_{00}=K_{nn}=U_{00}=U_{nn}=0$, U_{0n} и K_{0n} малы	Приближение Борна — Оппенгеймера	B.O.
$K_{00}=K_{nn}=K_{0n}=0$, U_{0n} мало	Приближение искаженных волн	D.W.
$K_{00}=K_{nn}=0$, K_{0n} и U_{0n} малы	Приближение потенциально искаженного обмена	P.D.E.
K_{0n} и U_{0n} малы	Приближение обмена и потенциально искаженного обмена	E.P.D.E.
$K_{00}=K_{nn}=K_{0n}=0$	Случай сильной связи без обмена	C.C.
Нет	Случай сильной связи с обменом	E.C.C.

§ 7. УЧЕТ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

При некоторых обстоятельствах необходимо учитывать взаимодействие хотя и не очень большого числа состояний, но уже большего двух. Примером такого случая может служить возбуждение переходов между состояниями с одинаковой конфигурацией. Так, из основной $2p^4$ конфигурации OI возникают три терма: в порядке возрастания энергии — термы ^3P, ^1D и ^1S. Было показано [3, 4], что для того чтобы получить разумно точные значения дифференциальных эффективных сечений столкновений медленных электронов с атомами кислорода, необходимо учитывать сильную связь между этими тремя термами. Особое значение это имеет в том случае, когда возбуждаются переходы между термами, хотя сильную связь следует учитывать также и при возбуждении других переходов. По-видимому, общей особенностью является то обстоятельство, что при вычислении эффективных сечений возбуждения перехода между двумя состояниями необходимо учитывать сильную связь либо одного из этих состояний, либо обоих состояний с состояниями той же конфигурации. В подобных случаях трудности численного определения эффективных сечений возрастают, однако вычисления могут быть выполнены при помощи электронных вычислительных машин.

По утверждению Ситона [4], на основании его личного опыта, для такого случая можно часто получать хорошее первое приближение, если последовательно пренебрегать разностями энергии между состояниями той же конфигурации. Если принять такой метод, то во многих случаях сравнительно легко можно пользоваться конечными уравнениями. Ниже (см. § 10, п. 2) это будет подробнее проиллюстрировано на примере.

Гораздо труднее учесть влияние всех возможных промежуточных состояний, каждое из которых может давать только малый вклад. Важным примером этого служит влияние поляризации на упругое рассеяние. Если это влияние незначительно и рассматриваются столкновения при не слишком малых скоростях, то удовлетворительную поправку может дать второе приближение Борна. Используя вариационный метод Швингера [1]), можно получить дальнейшее улучшение вычисленных таким образом поправок. Однако определение второго приближения является сложной и громоздкой задачей. При столкновении с малой энергией, особенно в случае упругого рассеяния,

[1]) Неопубликованные лекции 1947 г.

можно использовать более простой вариационный метод вычислений, основанный на таком же методе Хюлтена [5]. Примеры использования этих методов будут рассмотрены в § 11.

§ 8. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Область применимости первого приближения Борна очень хорошо известна и не вызывает сомнений, особенно в случае упругого рассеяния [6]. О рассмотренных выше методах приближения для медленных столкновений в настоящее время известно гораздо меньше. Однако в течение последних нескольких лет в этой области был накоплен значительный опыт. Результаты этих недавних исследований будут рассмотрены в § 12.

Теперь мы подробно остановимся на применении различных методов.

§ 9. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИСКАЖЕННЫХ ВОЛН

1. СТОЛКНОВЕНИЯ С АТОМАМИ ВОДОРОДА. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ

При помощи метода искаженных волн можно рассматривать упругое рассеяние совершенно независимо от неупругого. Поэтому рассмотрим сначала этот вид столкновений.

Интегродифференциальным уравнением для упруго рассеянной волны F_0 является уравнение (29). Если представить F_0 в виде

$$F_0(r)=r^{-1}\sum_l f_l(r)\,P_l(\cos\theta), \tag{34}$$

то функция f_l должна удовлетворять соотношению

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+k_0^2-U_{00}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]f_l^{\pm}\pm\int \varkappa_l(r,r')f_l^{\pm}(r')\,dr'=0, \tag{35}$$

где

$$\varkappa_l=\frac{4\pi rr'}{2l+1}\left\{k_0^2\delta_{0l}-\frac{2m}{\hbar^2}\left[E_0\delta_{0l}+e^2\gamma_l(r,r')\right]\right\}, \tag{36}$$

$$\gamma_l(r,r')=\frac{r'^l}{(r)^{l+1}},\quad r>r';\quad \gamma_l(r,r')=\frac{r^l}{(r')^{l+1}},\quad r<r'.$$

В принципе, можно найти решение этого уравнения. Решение представляет собой непрерывную, конечную и однозначную функцию, которая имеет асимптотическую форму

$$f_l^{\pm}\sim\sin\left(k_0r-\frac{1}{2}l\pi+\eta_l^{\pm}\right). \tag{37}$$

Дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния принимает вид

$$I_0^{\pm}(\theta)=\frac{1}{4k^2}\left|\sum(2l+1)\,(e^{2i\eta_l^{\pm}}-1)\,P_l(\cos\theta)\right|^2, \tag{38}$$

и теперь задача сводится к определению $\eta_l^{\pm}$.

При столкновениях с малыми скоростями единственно существенным фазовым сдвигом оказывается $\eta_0^{\pm}$, и действительно при столкновениях с атомами водорода только эта фаза сдвига обычно достигает или даже превышает величину $\pi/2$. Все фазы высшего порядка достаточно малы, и поэтому их можно вычислять по формуле теории возмущений

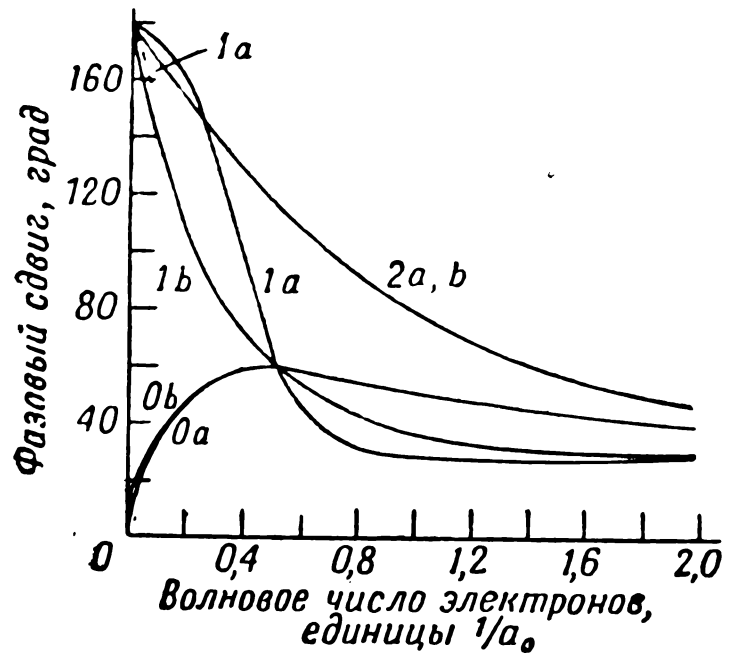
$$\eta_l^{\pm}=-k_0\left\{\int_0^{\infty} rj_l(k_0r)\left[rU(r)\,j_l(kr)\pm\int_0^{\infty}\varkappa_l(r,r')\,j_l(k_0r')\,r'dr'\right]dr\right\}=\eta_{lB}^{\pm}, \tag{39}$$

где $j_l(x)=(\pi/2x)^{1/2}J_{l+1/2}(r)$, а $I_0(\vartheta)$ достаточно точно определяется выражением

$$I_0(\vartheta)=I_0^B(\vartheta)+[I_0^B(\vartheta)]^{1/2}k^{-1}(\sin 2\eta_0-2\eta_{0B})+$$
$$+\frac{1}{4k^2}[(\sin 2\eta_0-2\eta_{0B})^2+(\cos 2\eta_0-1)^2]; \qquad (40)$$

здесь $I_0^B(\vartheta)$ определяется при помощи первого приближения Борна.

Интегродифференциальные уравнения (35) могут быть решены непосредственно методом численной итерации, как это впервые сделали Морзе и Аллис [7]. Полученные ими данные о фазовых сдвигах нулевого порядка приведены на фиг. 1. Там же приведены данные, полученные в предположении, что обменом можно пренебречь. Недавние повторные вычисления $\lim_{k_0\to 0}\eta_0^{\pm}/k_0$, выполненные Ситоном [8], показывают, что это предельное значение η_0^+ Морзе и Аллис получили неточно. Соответствующая поправка также приведена на фиг. 1.



Фиг. 1. Фазовые сдвиги $\eta_0^{\pm}$ для случая рассеяния электронов на атомах H.
Кривые *0* вычислены без учета обмена путем точного численного интегрирования (*a*) и при помощи вариационного метода Хюлтена (*b*); кривые *1* — с учетом обмена (для симметричного случая) *a* — путем точного численного интегрирования (*сплошная* линия — данные Морзе и Аллиса; *пунктирная* — данные Ситона) и *b* — при помощи вариационного метода Хюлтена; кривые *2* — с учетом обмена (для антисимметричного случая) *a* — путем точного численного интегрирования; *b* — при помощи вариационного метода Хюлтена.

Другой способ, основанный на использовании вариационного метода, позволяет несколько облегчить вычисления. Кроме того, он может быть обобщен применительно к более сложным условиям, например, на случай, когда учитывается поляризация.

Был предложен ряд вариационных методов. Наиболее широко в настоящее время применяются методы, предложенные Хюлтеном [5] и Коном [9].

Эти методы связаны с определением интеграла I^t, который имеет вид

$$I^t=\int_0^\infty f_l^t(r)\,Lf_l^t(r)\,dr; \qquad (41)$$

при этом уравнение (35) может быть записано в виде $Lf_l(r)=0$, где L — оператор

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+k_0^2-U_{00}-\frac{l(l+1)}{r^2}\pm\int \varkappa_l(r,r')\,dr'\right]. \qquad (42)$$

Если f_l^t — точное решение уравнения (35), то I^t должен стремиться к нулю. Если даже это не так, а f_l^t представляет собой конечную, непрерывную и однозначную функцию с асимптотической формой

$$f_l^t\sim\sin\left(k_0r-\frac{1}{2}l\pi\right)+a\cos\left(k_0r-\frac{1}{2}l\pi\right), \qquad (43)$$

то можно показать, что I^t удовлетворяет условию применимости вариационного метода. Так, если функция f_l^t варьируется, то ее асимптотическая форма (43) сохраняется, хотя и с другим значением a. При этом можно показать, что

$$\delta\left(I^t+\frac{a}{k}\right)=0. \qquad (44)$$

Чтобы использовать этот результат, вводится пробная функция f_l^t, в которую входит ряд произвольных параметров $c_1, \ldots, c_n$ и параметр a. Для этой функции вычисляется I^t, что дает зависимость $I^t(c_1, \ldots, c_n, a)$. Параметры $c_1, c_2, \ldots, c_n, a$ определяются затем из уравнений

$$\frac{\partial I^t}{\partial c_r}=0, \quad r=1, \ldots, n; \quad \frac{\partial I^t}{\partial a}=\frac{1}{k}. \tag{45}$$

Правильное значение a есть $\operatorname{tg}\eta_l$, поэтому из условия (44) имеем

$$\operatorname{tg}\eta_l = I^t + \frac{a}{k}. \tag{46}$$

В этом и состоит метод Кона. Метод Хюлтена отличается от него тем, что вместо того, чтобы использовать уравнение (44), налагается условие

$$I^t=0, \tag{47}$$

так что

$$\operatorname{tg}\eta_l = a. \tag{48}$$

Практически недостаток этого метода заключается в том, что уравнение (47) является квадратичным и поэтому имеет два решения относительно a. Чтобы устранить неопределенность, приходится обратиться к какому-то дополнительному условию, как например интегральное уравнение

$$\sin\eta_l = -k\left\{\int_0^\infty rj_l(kr)\left[rU(r)f_l(kr) \pm \int_0^\infty x_l(r, r')\, f_l(kr')\, r'dr'\right]dr\right\}. \tag{49}$$

Месси и Моисейвич [10] применяли эти методы для вычисления $\eta_0^\pm$ из уравнений (46) и (48), причем они использовали пробную функцию в форме, предложенной впервые Хуангом [11]:

$$f_0^t = \sin k_0 r + (a + be^{-r/a_0})(1 - e^{-r/a_0})\cos k_0 r. \tag{50}$$

Пробная функция содержит, кроме a, еще один параметр. На фиг. 1 для сравнения с данными Морзе и Аллиса [7], полученными путем численного решения уравнения (35), приведена кривая фазовых сдвигов, вычисленная Месси и Моисейвичом при помощи метода Хюлтена. Данные согласуются достаточно хорошо, особенно для η_0^-. Для этой фазы оба вариационных метода дают почти одинаковые результаты, но данные, полученные методом Кона для η_0^+, заметным образом отличаются. Существенно, что согласие с точными вычислениями в этом случае менее удовлетворительно. Полезным способом оценки точности результатов, полученных при помощи обоих вариационных методов, является, по-видимому, их сравнение. Если они совпадают, то, вероятно, оба дают правильный результат, если же они заметно расходятся, то имеющиеся в нашем распоряжении данные указывают на то, что следует отдать предпочтение методу Хюлтена, но для подтверждения этого требуется гораздо больше данных.

Хотя фазовые сдвиги определяются при помощи вариационных методов с точностью до 2-го порядка, этого ни в коем случае нельзя сказать о самих пробных волновых функциях. Тем не менее в применении к задачам, рассматриваемым в следующем параграфе, они дают, по-видимому, хорошее приближение. Сравнение некоторых пробных функций для случая, когда обмен не учитывается, с точными численными решениями приведено в табл. 2. Полученное согласие приводит к обнадеживающим выводам.

Таблица 2

Сравнение волновых функций $f_0(kr)$ для случая рассеяния электронов на атомах водорода, вычисленных при помощи точного численного интегрирования и вариационного метода Хюлтена (в обоих случаях обмен не учитывался)

	$ka_0 = 0{,}2$		$ka_0 = 1{,}0$	
r, a_0	численное интегрирование	вариационный метод	численное интегрирование	вариационный метод
0,2	+ 0,309	0,309	+ 0,425	+ 0,421
0,4	+ 0,517	0,519	+ 0,695	+ 0,701
0,6	+ 0,658	0,664	+ 0,849	+ 0,864
0,8	+ 0,755	0,764	+ 0,913	+ 0,933
1,0	+ 0,823	0,834	+ 0,908	+ 0,926
2	+ 0,968	0,977	+ 0,238	+ 0,227
3	+ 0,998	1,000	— 0,691	— 0,703
4	+ 0,979	0,981	— 0,981	— 0,985
5	+ 0,920	0,921	— 0,369	— 0,370
6	+ 0,824	0,825	+ 0,583	— 0,582
7	+ 0,695	0,696	+ 0,999	— 0,999
8	+ 0,538	0,539	+ 0,496	+ 0,498
9	+ 0,360	0,361	— 0,463	— 0,461
10	+ 0,168	0,169	— 0,996	— 0,996

Экспериментальные данные, относящиеся к упругому рассеянию на атомах водорода, до сих пор едва ли могли быть полезными (см., однако, § 11). Соответствующие вычисления для гелия, которые могут быть проведены путем сравнения с экспериментом, приведены в п. 6. Учет влияния поляризации при вычислении эффективных сечений упругого рассеяния рассматривается в § 11.

2. СТОЛКНОВЕНИЯ С АТОМАМИ ВОДОРОДА. ВОЗБУЖДЕНИЕ УРОВНЯ 2*s*

Использование приближения E. P. D. E. для случая возбуждения уровня $2s$ атома водорода связано с определением не только функции F_0 движения падающего электрона в обменном и потенциальном полях невозбужденного атома, но и функций $\mathcal{F}_n$ движения рассеянного электрона в поле атома, находящегося в состоянии $2s$. Имея в виду, что вариационные методы Хюлтена и Кона дают удовлетворительные приближения для функции F_0, Эрскин и Месси [12] применили подобный же метод для определения функций $\mathcal{F}_n$. Так же как и F_0, можно представить функцию $\mathcal{F}_n$ в виде

$$\mathcal{F}_n = r^{-1} \sum f_{n,l}(r) P_l(\cos\theta). \qquad (51)$$

Полем возбужденного атома заметно искажаются только такие функции $F_{n,l}$, у которых $l = 0$ и 1, причем наиболее резко выражен этот эффект для функции с $l = 0$. Поэтому Эрскин и Месси [12] вычисляли только тот вклад в эффективное сечение неупругого рассеяния, который обусловлен падающими электронами с моментом количества движения, равным нулю. Путем сопоставления с точными численными решениями для функций $F_{n,0}$, когда искажение, обусловленное обменом, не учитывается [в уравнении (30) K_{nn} точно равно 0], они обнаружили, что пробная функция вида (50) неудовлетворительна и заменили ее функцией вида

$$f^t_{n,0} = (1 + ce^{-r/a_0}) \sin k_n r + a(1 - e^{-r/a_0}) \cos k_n r. \qquad (52)$$

Основанием для замены выражения (50) выражением (52) служит то обстоятельство, что поле возбужденного атома занимает гораздо большую область, чем поле нормального атома. Поэтому фазовый сдвиг ζ_0, который оно создает в $f_{n,0}$, по величине превышает π в пределах области энергий, существенной для вычислений. Фазовый сдвиг η_0 в падающей волне всегда меньше π.

Полученные таким образом парциальные эффективные сечения возбуждения уровня $2s$ нулевого порядка приведены в табл. 3. Если учитывается обмен, то, как указывалось выше, необходимо вычислять как симметричное, так и антисимметричное эффективные сечения и при возбуждении пучком неполяризованных электронов брать среднее взвешенное.

Таблица 3

Сравнение эффективных сечений возбуждения $2s$-состояния водорода электронами с нулевым моментом количества движения, вычисленных при помощи различных приближений *

Волновое число падающих электронов (k_0), атомн. ед.	Энергия падающих электронов, *эв*	Теоретический максимум ($1/k^2_0$)	Эффективные сечения, единицы πa_0^2								
			Обмен не учитывается			Обмен учитывается					
						Симметричное		Антисимметричное		Среднее	
			B.	D. W.	C. C.	B. O.	E. P. D. E.	B. O.	E. P. D. E.	B. O.	E. P. D. E.
0,866	10,2	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	13,5	1,00	0,198	0,239	0,204	0,287	0,711	2,02	0,0316	1,59	0,178
1,2	19,4	0,694	0,127	0,118	0,102	0,011	0,344	0,668	0,010	0,503	0,094
1,5	30,4	0,444	0,0585	0,045	0,045	0,014	0,127	0,134	0,010	0,104	0,035
2,0	54	0,250	0,0194	0,014	0,0155	0,018	0,0255	0,0205	0,006	0,020	0,011

* В пятой колонке приведены результаты, полученные при помощи тщательного числового интегрирования для случая, когда обменом пренебрегают.

В табл. 3 приведены эффективные сечения, вычисленные в различных приближениях (согласно обозначениям, принятым в табл. 1 — в приближениях B., B. O., D. W. и E. P. D. E.). На первый взгляд сопоставление результатов вычислений в приближениях B. и D. W. свидетельствует о том, что искажение, обусловленное потенциалом, не очень велико, однако совпадение данных, приведенных во второй и третьей колонках, оказывается иллюзорным. В действительности соответствующие амплитуды имеют противоположные знаки. Это следует из того факта, что, в то время как приближение B. O. приводит к много большему значению симметричного эффективного сечения по сравнению с антисимметричным, приближение E. P. D. E. дает как раз противоположный результат.

Сравнение с максимально возможным эффективным сечением π/k^2_0, которое допускается теоремой сохранения [1]), показывает, что антисимметричное эффективное сечение, полученное в приближении B. O. при $k_0 a_0 = 1$, в действительности превышает этот предел, а сечения, полученные в приближении E. P. D. E., всегда остаются ниже этого предела. Однако даже в случае приближения E. P. D. E., симметричное сечение достигает при $k_0 a_0 = 1$ максимального значения 0,7, что указывает на то, что при этих условиях на самом деле связь не очень слабая.

[1]) См. монографию Мотта и Месси [1], стр. 167 русского перевода. — *Прим. перев.*

Брансден и Мак-Ки [13] рассчитали этот случай в приближении С. С. путем численного решения совместных дифференциальных уравнений. Эти результаты также включены в табл. 3. Можно видеть, что они очень хорошо согласуются с результатами, полученными в приближении D. W. Это говорит о том, что связь, обусловленную потенциалом U_{0n}, можно во всяком случае рассматривать как слабую. Приближение Е. С. С. еще не вычислялось, хотя оно представляет значительный интерес (см., однако, п. 6). К тому же экспериментальные данные, с помощью которых можно было бы проверить эти вычисления, отсутствуют.

3. СТОЛКНОВЕНИЯ С АТОМАМИ ВОДОРОДА. ВОЗБУЖДЕНИЕ $2p$-СОСТОЯНИЙ

Решение задачи о возбуждении $2p$-состояния в приближении искаженных волн существенно осложняется зависимостью от угла волновых функций, описывающих p-состояния. Эту задачу сформулировали Кашаба и Месси [14]. Волновая функция, описывающая движение рассеянного электрона в поле атома, находящегося в $2p$-состоянии, может быть разложена по гармоникам (которые уже не являются исключительно зональными), но радиальные функции в этом разложении теперь представляют собой решения совместной системы интегродифференциальных уравнений. Сделав некоторые упрощающие предположения относительно членов, обусловленных связью, они получили предварительные численные результаты, которые указывают на большое значение искажения, которое сказывается в очень сильном уменьшении вклада, вносимого в эффективное сечение падающими электронами с нулевым моментом количества движения. Это обстоятельство существенно при определении поляризации излучения, испускаемого атомами водорода, которые возбуждаются в $2p$-состояние ударами электронов с энергиями, близкими к пороговой.

4. ВОЗМОЖНЫЕ СЛУЧАИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ ОРБИТАЛЬНО-ВЫРОЖДЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Существующие данные указывают на то, что возбуждение $2s$- и $2p$-состояний атома водорода может, по-видимому, с достаточной степенью точности описываться с помощью метода искаженных волн. Однако есть еще один аспект, требующий рассмотрения. Состояния $2s$ и $2p$ рассматривались как независимые, однако они обладают одинаковой энергией и поэтому могут считаться сильно связанными в следующем смысле. Что касается формулы (32) приближения искаженных волн, то в приведенных выше вычислениях предполагалось, что функция $\mathcal{F}_n$ описывает движение рассеянного электрона в поле атома, находящегося соответственно в $2s$- или $2p$-состоянии. Орбитальное вырождение предполагает необходимость замены этой функции, по существу, более сложными функциями, которые являются решениями связанных уравнений, учитывающих как $2s$-, так и $2p$-состояния, но не $1s$-состояния. В настоящее время эта точка зрения проверяется путем соответствующих вычислений. Подобное же положение вещей возникает при возбуждении атомов кислорода, но в этом случае имеется существенная связь между тремя термами основной конфигурации и поэтому усложнение касается функции, эквивалентной функции F_0 в уравнении (32) (см. § 10, п. 3).

5. ВОЗБУЖДЕНИЕ $2s$-СОСТОЯНИЯ He^+

Брансден и Дальгарно [15] вычислили эффективные сечения возбуждения He^+ в $2s$-состояние при помощи, по существу, такого же метода, как и тот, который Эрскин и Месси использовали для Н. Дополнительная трудность связана с наличием кулоновского поля иона, благодаря которому осложняется выбор пробной функции в соответствии с уравнениями (50) и (52).

Они обнаружили, что в этом случае связь значительно слабее, чем в случае водорода, так что метод искаженных волн является почти несомненно надежным методом, если не считать некоторого усложнения, связанного с орбитальным вырождением.

6. СТОЛКНОВЕНИЯ С ГЕЛИЕМ

Метод искаженных волн применялся Моисейвичом [16] для упругого рассеяния и Месси и Моисейвичом [17] для неупругих столкновений с возбуждением уровней 2^1S и $2\,S$. В настоящее время исследуется возбуждение соответствующих уровней P. Кроме того, Мариотт [18] провел обширное исследование неупругих столкновений 2-го рода с атомами гелия в 2^1S-состоянии, приводящих к дезактивации, в результате которой атом переходит в $2\,S$-состояние. Данные, полученные в результате этих исследований, свидетельствуют о том, что в случае столкновений с атомом гелия, находящимся в основном состоянии, метод искаженных волн, по-видимому, достаточно точен. Однако еще остается возможность для подстановки в соответствующим образом измененное уравнение (32) получить искаженные волновые функции, учитывающие сильную связь между уровнями 2^1S и $2\,S$, которая возникает благодаря обмену.

В этой задаче, связанной с необходимостью рассматривать три электрона, вид волновой функции столкновения Ψ несколько отличается от уравнения (22). Чтобы различать эти электроны, будем приписывать им индексы 1, 2 и 3. Рассмотрим упругое рассеяние и возбуждение уровней $2S$. В качестве исходной функции примем функцию вида

$$\Psi(1, 2; 3) = \sum_{\text{цикл.}} [\psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) F_0(\boldsymbol{r}_3) \chi^-(1, 2; 3) + \\ + \psi_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) F_1(\boldsymbol{r}_3) \chi^-(1, 2; 3) + \psi_3(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) F_3(\boldsymbol{r}_3) \chi^+(1,2; 3)], \quad (53)$$

где ψ_0, ψ_1 и ψ_3 — волновые функции, описывающие соответственно состояния 1^1S, 2^1S и 2^3S гелия; χ^- и χ^+ — дублет спиновых функций

$$\chi^-(1, 2; 3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)\,\alpha_3,$$
$$\chi^+(1, 2; 3) = \frac{1}{\sqrt{6}}[(\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)\,\alpha_1 - 2\alpha_1\,\alpha_2\,\beta_3], \quad (54)$$

где α и β — обычные одноэлектронные спиновые функции. Функция (53) описывает дублетное состояние и подчиняется принципу Паули. Эта функция подобна волновым функциям резонансного комплекса, которые используются в ядерной физике.

Подставляя в волновую функцию функции ψ_0, ψ_1 и ψ_3 и используя свойства этих функций, получаем совместные интегродифференциальные уравнения относительно F_0, F_1 и F_3. Поскольку выражения для функций ψ_0, ψ_1 и ψ_3 известны недостаточно точно, то, чтобы получить полноценные результаты, следует проявить особую осторожность. Месси и Моисейвич получили следующие уравнения:

$$[\nabla_3^2 + k_i^2 - U_{ii}] F_i(\boldsymbol{r}_3) - \int\int F_i(\boldsymbol{r}_1) K_{ii}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \\ = \sum_{j,k} [\alpha_{ij} \int\int F_j(\boldsymbol{r}_1) K_{ij}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 + U_{ij} F_j(\boldsymbol{r}_3)], \quad i, j, k = 0,\ 1,\ 3 \quad (55)$$

где

$$U_{ij} = \frac{2me^2}{\hbar^2} \int\int \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \left(-\frac{2}{r_3} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}\right) \psi_j(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1,\ d\boldsymbol{r}_2,$$
$$K_{ij} = \left[\psi_j(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) \nabla_1^2 \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \nabla_2^2 \psi_j(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \nabla_3^2 \psi_j(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) + \right. \\ \left. + \frac{2me^2}{\hbar^2}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} + \frac{2}{r_3} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{23}} + E\right) \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\, \psi_j(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3)\right]; \quad (56)$$

k_0, k_1 и k_3 — волновые числа соответственно падающего электрона и электрона, рассеянного после возбуждения состояний 2^1S и 2^3S; $\alpha_{01}=1$, $\alpha_{03}=\alpha_{13}=-\sqrt{3}$. Из соображений симметрии ясно, что $U_{03}=U_{13}=0$.

Теперь тем же путем, что и ранее, перейдем к приближению искаженных волн. Если принять, что малы U_{01}, K_{01}, K_{03} и K_{13}, а не U_{00}, U_{11}, U_{33}, K_{00}, K_{11} и K_{33}, то амплитуды рассеянных волн $f_1(\theta)$ и $f_3(\theta)$ в случае возбуждения состояний 2^1S и 2^3S, согласно уравнению (32), определяются выражением

$$f_j(\theta)=-\frac{1}{4\pi}\int \mathcal{F}_j(\boldsymbol{r},\ \pi-\theta)\times$$

$$\times\left[U_{ji}F_i(\boldsymbol{r},\ \theta)+\alpha_{ji}\int\int K_{ji}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r})\ F_i(\boldsymbol{r}_1,\ \theta_1)\,d\boldsymbol{r}_1,\ d\boldsymbol{r}_2\right]d\boldsymbol{r} \qquad (57)$$

$$\text{при}\quad i=0;\quad j=1\ \text{или}\ 3,$$

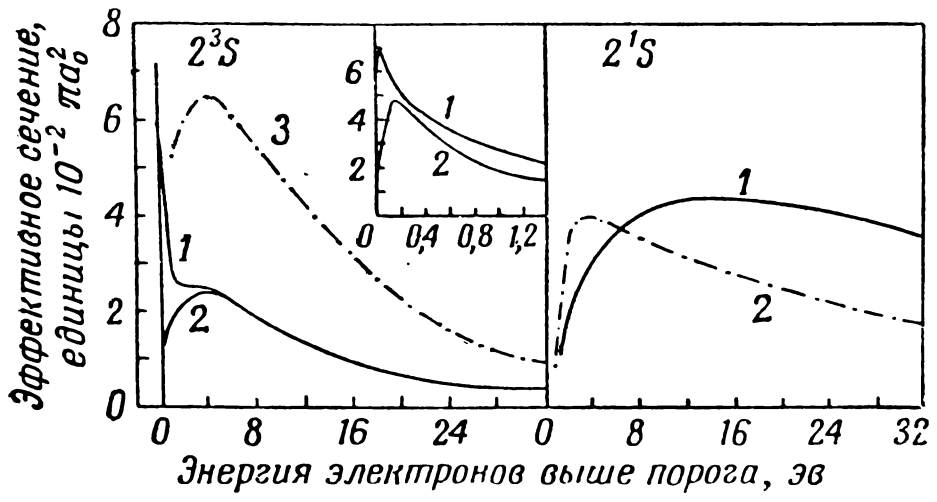
где $\mathcal{F}_j$ — решение уравнения (55) при $i=1$ или 3, когда правая часть принимается равной нулю. Это решение нормируется таким же образом, как и решение (18); F_0 есть такое же решение при $i=0$. Прежде чем перейти к рассмотрению результатов вычисления, необходимо отметить, что наиболее серьезным допущением является, вероятно, пренебрежение ядром K_{13}, так как оно соответствует связи между состояниями с почти равными энергиями. Подобное же положение вещей имеет место в случае орбитального вырождения в водороде (см. § 9, п. 4). Тот факт, что связь между состояниями 2^1S и 2^3S очень велика, подтверждается вычислениями эффективных сечений возбуждения перехода 2^1S-2^3S, которые будут рассмотрены ниже. Чтобы учесть эту связь, функции $\mathcal{F}_1$ и $\mathcal{F}_3$ следует определять из уравнения (55), в правой части которого опущены все члены, кроме тех, которые содержат K_{13}. Вычисления при этом, очевидно, усложняются, но в конечном счете это все равно должно быть сделано.

Только при упругом рассеянии электронов с энергией меньше 20 *эв* падающие электроны с нулевым моментом количества движения играют значительную роль. Сечение упругого рассеяния этих электронов было вычислено Моисейвичом при помощи тех же вариационных методов и пробных волновых функций того же вида, что и функции (50). Результаты Моисейвича очень хорошо согласуются с данными Аллиса и Морзе [7], полученными при решении численными методами интегродифференциальных уравнений для функции F_0. Что касается полного эффективного сечения упругого рассеяния, то при сравнении с экспериментальными данными обнаруживается очень хорошее согласие вплоть до весьма низких значений энергии электронов. Это согласие даже для тепловых электронов не становится неудовлетворительным. Расчетное предельное значение эффективного сечения при низких энергиях составляет $8{,}6\pi a_0^2$, тогда как экспериментальное значение [19] для тепловых электронов равно $6{,}1\pi a_0^2$. Чтобы подчеркнуть важность обменного искажения при низких энергиях, следует заметить, что если пренебречь величиной K_{00}, то расчетная величина сечения возрастет до значения, равного $79\pi a_0^2$, что значительно превышает измеренное значение.

При проведении подробных вычислений, касающихся возбуждения состояний 2^1S и 2^3S, использовались функции F_0, определенные при помощи вариационных методов. Функции $\mathcal{F}_1$ и $\mathcal{F}_2$ были определены аналогично тому, как это было сделано для соответствующих функций $\mathcal{F}_1^{\pm}$ в случае водорода. При этом, в частности, в выражении (51) пренебрегалось искажениями парциальных волн, за исключением s-волны ($l=0$). В нашем случае это пренебрежение немного более существенно, чем для водорода, так как здесь су-

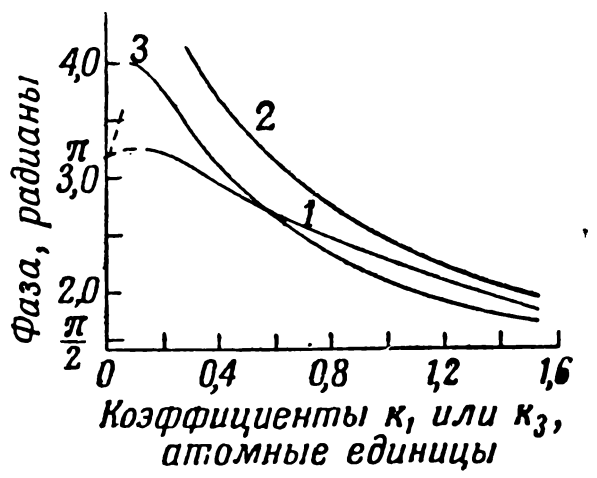
ществует заметное искажение конечных волн с $l=1$. Однако все еще остается справедливо то обстоятельство, что влияние искажения значительно более существенно для рассеяния s-волн.

На фиг. 2 приведены результаты, полученные при исследовании возбуждений уровня 2^3S. Очевидно, значительное по сравнению с данными, полученными на основании приближения Борна — Оппенгеймера, уменьшение величины эффективного сечения обусловлено падающими волнами с $l=0$. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные доказательства [20] указывают на то, что абсолютная величина сечения, вычисленная согласно приближению E.P.D.E., не очень далека от истинного. Исключая область, близкую к порогу, можно заметить, что при применении этого приближения полученные результаты значительно меньше отличаются от тех, которые были определены при использовании приближения P.D.E. Однако вблизи порога можно заметить замечательную особенность, заключающуюся в том, что на кривой *1* существует очень острый пик, который отсутствует на кривой *2*. Этот пик возникает вследствие наличия почти резонансного эффекта в процессе искажения волны $\mathcal{F}_3$. Если обмен учитывается в той же степени, что и потенциальные искажения, то фазовый сдвиг ζ_0^3 компоненты $l=0$ волны $\mathcal{F}_3$, который, хотя и стремится к π при $k_3\to 0$, остается близким к значению $3\pi/2$, конечно, пока k_3 остается очень малым, т. е. величина $\lim\limits_{k_3\to 0}\zeta_0^3/k_3$ велика (фиг. 3). Резонансный эффект возникает, когда величина этого предела стремится к бесконечности, а $\zeta_0^3\to 3\pi/2$. В этом случае при пороговом значении энергии электронов величина эффективного сечения будет стремиться к конечному пределу и не будет исчезающе мала, как величина k_3. Наличие острого пика указывает на приближение к этим условиям. В случае P. D. E. величина $\lim\limits_{k_3\to 0}\zeta_0^3/k$ значительно меньше и почти резонансные эффекты не появляются.



Ф и г. 2. Эффективные сечения возбуждения состояний 2^1S и 2^3S гелия электронным ударом.

1 — приближение E.P.D.E.; *2* — приближение P.D.E.; *3* — приближение B.O., × 1/20. *Вставка*: *1* — приближение E.P.D.E. (2^3S); *2* — наблюденные результаты Майер-Лейбница (2^3S).



Ф и г. 3. Фазовые сдвиги нулевого порядка для случая движения электронов в поле возбужденного атома He, вычисленные при помощи вариационных методов.

1 — атом находится либо в состоянии 2^1S, либо в состоянии 2^3S (обмен не учитывается); *2* — атом находится в состоянии 2^1S (обмен учтен); *3* — атом находится в состоянии 2^3S (обмен учтен); *пунктиром* указано поведение кривой вблизи предельного нулевого значения энергии.

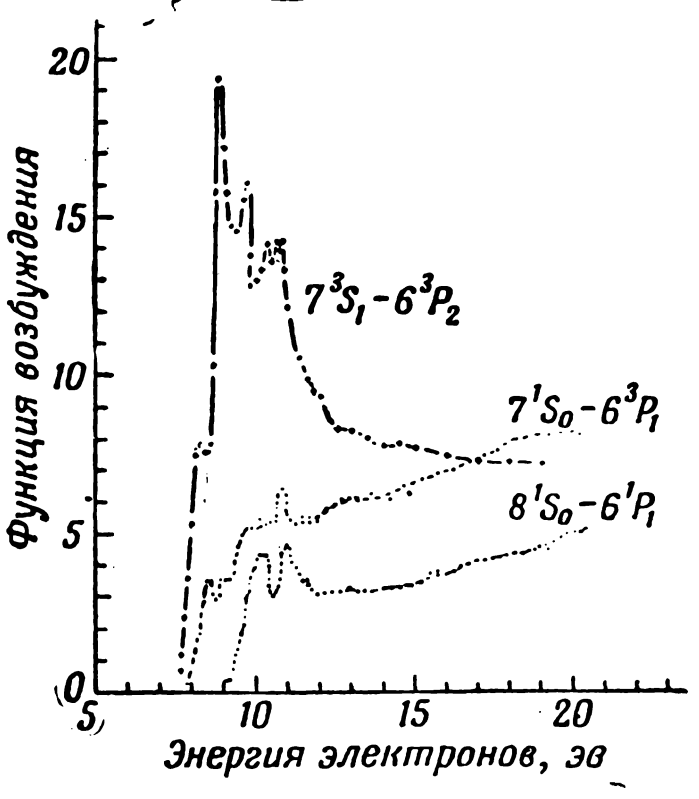
Трудно предположить, чтобы точность этой теории позволяла правильно предсказать искажение при очень малых величинах k_3. Однако в этом случае имеются некоторые экспериментальные доказательства Майер-Лейбница [21], подтверждающие тот факт, что вблизи порога существует острый пик (см. вставку на фиг. 2). Независимо от того, будет ли это подтверждено дальнейшими экспериментами, по-видимому, остается мало сомнений в том, что при возбуждении определенных состояний некоторых атомов вблизи порога возникают почти резонансные эффекты.

На фиг. 2 приведены результаты, полученные при исследовании возбуждения уровня 2^1S. В этом случае даже приближение E. P. D. E. не приводит к появлению резонанса вблизи порога[1]); на фиг. 3 приведена зависимость фазового сдвига для компоненты $l=0$ волны $\mathcal{F}_1$.

Используя уравнение (55) со всеми членами, не содержащими F_0 [3], Мариотт [18] вычислил эффективное сечение неупругого столкновения 2-го рода, приводящего к переходу $2^1S - 2^3S$. Он обнаружил, что в этом случае существует сильная связь для падающих электронов с энергией < 2 *эв*. Метод искаженных волн определяет сечение дезактивации *s*-электронами, которое существенно больше допустимого минимума, равного π/k_1^2. Вследствие этого Мариотт сделал попытку численно решить совместные интегродифференциальные уравнения для F_1 и F_3. Полученные Мариоттом результаты будут рассмотрены в § 10, п. 3.

7. СТОЛКНОВЕНИЯ С ДРУГИМИ АТОМАМИ

Для тяжелых атомов влияние искажений очень сложно, и следует ожидать, что вблизи порога зависимости эффективных сечений возбуждения различных уравнений от энергии электронов также будут весьма сложными. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение в последних опытах Жонгериуса и Смита [22], относящихся к исследованию возбуждения атомов ртути. На фиг. 4 приведены некоторые результаты этих авторов. При рассмотрении фазовых сдвигов следует заметить, что, несмотря на то, что при возбуждении низких уровней водорода и гелия сдвиги фаз, измеряющие степень искажения, не превосходят заметно величины π (и то только для *s*-волны), для сложных атомов эти сдвиги могут быть значительно больше даже для *p*- и *d*-волн. Таким образом, матричные элементы, входящие в формулу типа (32) для искаженной волны, очень быстро изменяются с изменением волнового числа электрона, соответствующего конечному состоянию.



Фиг. 4. Эффективное сечение возбуждения электронным ударом некоторых линий Hg.

При неупругих столкновениях со сложными атомами влияние искажений проявляется в том, что для таких атомов, как атомы аргона или ртути, при больших углах рассеяния электронов после возбуждения резонансных уровней на кривой углового распределения [23, 24] наблюдаются колебания сложной формы. Несколько лет назад при проведении более точных вычислений для неона и аргона [25] было показано, что это обстоятельство действительно связано с формулой для искаженной волны.

Подробные вычисления по методу искаженных волн были главным образом проведены для возбуждения переходов между наинизшими термами, включая, в частности, термы ионов O^{++}, O^+ и атомов O. Так как в этих случаях при возбуждении *p*-электронами имеет место сильная связь, то рассмотрение этих вопросов будет проведено в следующем параграфе.

---

[1]) Сильная связь между состояниями 2^1S и 2^3S, которая не учитывается при использовании приближения E. P. D. E., может, конечно, привести к резонансу вблизи порога также и для состояния 2^1S.

§ 10. ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

1. СХЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При рассмотрении схематической модели, подобной той, которая была введена Морзе и Аллисом [7] для изучения влияния обменных эффектов на упругое рассеяние, возможно получить сведения о том, почему метод искаженных волн перестает быть справедливым, когда благодаря обмену преобладает сильная связь. Так Месси и Мор [26] исследовали уравнения этой схематической модели

$$\begin{aligned} f_0'' + (k_0^2 - U_{00}) f_0 &= \int K(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') f_1(\boldsymbol{r}')\, d\boldsymbol{r}', \\ f_1'' + (k_1^2 - U_{11}) f_1 &= \int K(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') f_0(\boldsymbol{r}')\, d\boldsymbol{r}', \end{aligned} \tag{58}$$

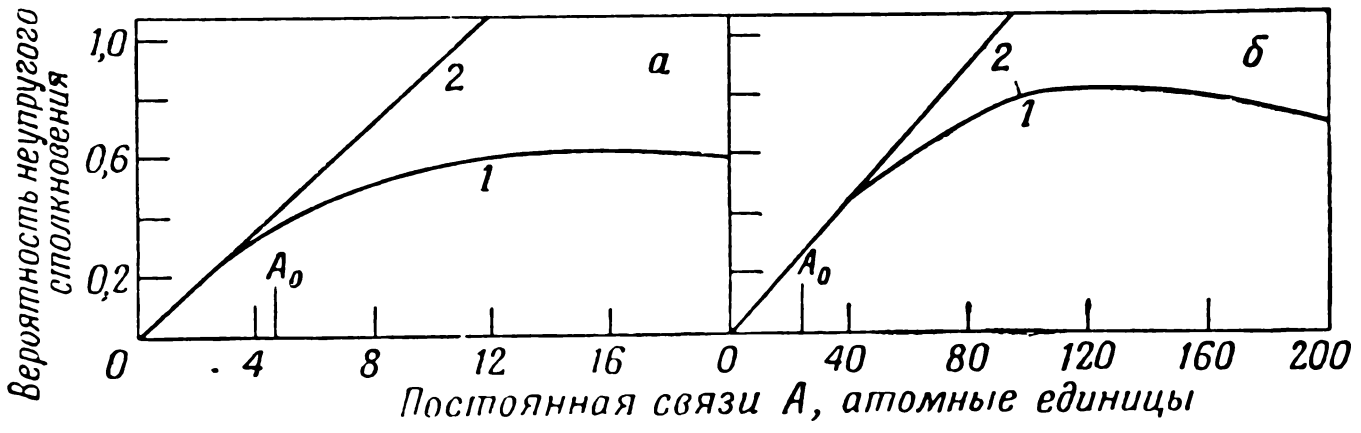
где

$$\begin{aligned} U_{00} &= -C_0 \text{ при } r < r_0; \quad U_{11} = -C_1 \text{ при } r < r_1, \\ &= 0 \quad \text{при } r > r_0; \qquad = 0 \quad \text{при } r > r_1; \end{aligned} \tag{59}$$

$$K = \frac{6\, me^2}{\hbar^2} \frac{A r r'}{(r_0^3 r_1)^{1/2}} \text{ при } r < r_0;\ r' < r_1, \text{ в противном случае } K = 0. \tag{60}$$

Можно считать, что ядро K возникает из трехмерного ядра, пропорционального функции $Ae^2/|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$. Решение этих уравнений не представляет трудностей, так что для любого данного k_0 можно вычислить вероятность упругого столкновения с изменением волнового числа электрона k_0 на k_1 в зависимости от постоянной связи A.

Эта вероятность может быть определена как отношение данного значения эффективного сечения к максимально возможному значению π/k_0^2. Естественно, что приближение искаженных волн определяет эту вероятность как пропорциональную величине A^2. Из графика, приведенного на фиг. 5, видно,



Ф и г. 5. Зависимость вероятности возбуждения от параметра $A = 9A^2/(r_0 r_1)^3$ для схематической модели.

а — искажение, аналогичное случаю H; *б* — искажение, аналогичное случаю He. В каждом случае *A* указывает примерный порядок реальной связи. Кривые *1* — точное вычисление; кривые *2* — приближение E.P.D.E.

как изменяется эта вероятность, полученная в результате точного расчета на основании схематической модели, когда приближение искаженной волны приводит к слишком большим значениям. В этом случае, по-видимому, оказывается, что даже для очень сильной связи пробное значение эффективного сечения остается очень близким к максимальному. Это весьма полезное свойство; однако не следует полагать, что с его помощью можно объяснить все возникающие положения.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПРИ НАЛИЧИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Все доступные в настоящее время методы расчета можно классифицировать следующим образом: а) непосредственное численное решение совместных интегродифференциальных уравнений; б) вариационные методы; в) приближенные методы, основывающиеся на предположении о существовании точного резонанса.

Необходимо сказать несколько слов о первом методе. Численное решение столь сложных уравнений целесообразно только в определенных пределах, связанных с практическими возможностями вычислителей, однако наличие электронных счетных машин открывает широкие возможности для проведения большинства вычислений подобного рода.

Вариационные методы, пригодные для решения двух совместных уравнений, могут быть получены путем совершенно очевидного распространения методов, которые использовались при исследовании упругого рассеяния. Эти совместные уравнения могут быть записаны в форме

$$L_{00}f_0 = L_{01}f_1, \tag{61}$$

$$L_{11}f_1 = L_{10}f_0, \tag{62}$$

где

$$\begin{aligned} L_{00}f_0 &= f_0'' + (k_0^2 - U_{00})f_0 + \int K_{00}(r',r)f_0(r')\,dr', \\ L_{11}f_1 &= f_1'' + (k_1^2 - U_{11})f_1 + \int K_{11}(r',r)f_1(r')\,dr', \\ L_{01}f_1 &= U_{01}f_1 + \int K_{01}(r',r)f_1(r')\,dr'. \end{aligned} \tag{63}$$

Вообще говоря, $U_{01} = U_{10}^*$, $K_{01} = K_{10}^*$, однако для простоты примем, что все операторы взаимодействия действительны. Найдем решение, которое имеет асимптотическую форму при больших r

$$\begin{aligned} f_0 &\sim \sin \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r} + \alpha e^{i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}}, \\ f_1 &\sim \beta e^{i\boldsymbol{k}_1 \cdot \boldsymbol{r}}, \end{aligned} \tag{64}$$

так что парциальное эффективное сечение возбуждения составляет $4\pi(k_1/k_0)|\beta|^2/|1-i\alpha|^2$. Вариационный метод, разработанный Моисейвичом [27], основывается на интеграле

$$I = \int_0^\infty [f_1^*(L_{00}f_0 - L_{01}f_1) + f_0^*(L_{11}f_1 - L_{10}f_0)]\,dr. \tag{65}$$

Введем теперь пробные функции f_0^t, f_1^t, которые стремятся к нулю при $r = 0$ и имеют асимптотическую форму в виде (64); однако коэффициенты α_t и β_t, входящие в выражение для этих функций, не обязательно точно равны коэффициентам α и β. Эти функции, естественно, содержат также n произвольных „подгоночных“ параметров $c_1, \ldots, c_n$. Оптимальные значения коэффициентов α_t и β_t находятся затем из уравнений

$$I^t = 0, \quad \frac{\partial I^t}{\partial \beta_t} + 2i\frac{k_1}{k_0}\beta_t^* \frac{\partial I^t}{\partial \alpha_t} = 0, \quad \frac{\partial I^t}{\partial c_r} = 0, \quad r = 1, \ldots, n. \tag{66}$$

Значения полученных таким образом коэффициентов α_t, β_t могут быть уточнены для приближения к истинным значениям α и β путем наложения добавочного условия, которое точно удовлетворялось бы временны́ми решениями. Моисейвич проделал эту операцию, вводя дополнительный интеграл

$$I' = \int_0^\infty [f_1(L_{00}f_0 - L_{01}f_1) + f_0(L_{11}f_1 - L_{10}f_0)]dr. \tag{67}$$

При этом для данного β уточненное значение β_t' приобретает вид

$$\beta_t' = \beta_t - \frac{I^{t'}}{k_0}. \tag{68}$$

Этот метод имеет то преимущество, что при его использовании результаты, полученные для коэффициентов α и β, автоматически удовлетворяют необходимым условиям сохранения

$$\mathrm{Im}\alpha = |\beta|^2 \frac{k_1}{k_0}. \tag{69}$$

Однако применять этот метод на практике несколько утомительно, так как необходимо проводить операции с комплексными числами. Могут быть разработаны альтернативные методы, которые обеспечивают проведение вычислений исключительно с действительными числами. Это обстоятельство существенно зависит от того факта, что асимптотические свойства решений уравнений (61) и (62) таковы, что они исчезающе малы в начале координат, и могут быть выражены через два фазовых сдвига η и ζ и параметр смешивания λ, так что

$$\begin{aligned} f_0 &\sim A\sin(k_0 r + \eta) + B\sin(k_0 r + \zeta), \\ f_1 &\sim \frac{k_0}{k_1}\left\{A\lambda\sin(k_1 r + \eta) - B\lambda^{-1}\frac{k_1}{k_0}\sin(k_1 r + \zeta)\right\}, \end{aligned} \tag{70}$$

и парциальное эффективное сечение возбуждения тогда определяется выражением

$$4\pi\frac{k_1}{k_0}\left(\frac{\lambda}{k_1 + k_0\lambda^2}\right)^2 \sin^2(\eta - \zeta). \tag{71}$$

Рубинов [28] и Блатт и Биденхарн [29] разработали вариационный принцип определения величин η, ζ и λ в любом данном случае. Хотя этим авторам и удалось избежать вычислений с комплексными числами, тем не менее их методы слишком сложны для практического использования. Относительно простой принцип определения истинных фаз η и ζ был разработан Коном, однако этот метод не позволяет определить соответствующего принципа определения величины λ.

Может быть также применен и вариационный принцип Швингера, однако этот принцип сравнительно недостаточно гибок относительно выбора пробных функций и слишком сложен для вычислений даже в случае простейших функций. В более общей форме принцип Швингера будет подробнее рассмотрен в § 11 в связи с учетом промежуточных состояний, для которых его применение более удобно.

Для вычисления эффективных сечений возбуждения переходов в пределах основных конфигураций p^2, p^3 или p^4 ионов или атомов. Ситон [4] весьма успешно применил третий метод. Этот метод основан на том, что если $k_0^2 = k_1^2$, $U_{00} = U_{11}$ и $K_{00} = K_{11}$, то при помощи подстановки $g^+ = f_0 + f_1$, $g^- = f_0 - f_1$ уравнения (61) и (62) могут быть разделены; таким образом,

$$(L_{00} \pm L_{01})\, g^{\pm} = 0. \tag{72}$$

Если решения этих разделенных уравнений получены и имеют асимптотическую форму

$$g^{\pm} \sim \sin(k_0 r + \eta^{\pm}), \tag{73}$$

то парциальные эффективные сечения q_{00}, q_{01} упругого рассеяния и возбуждения соответственно определяются выражениями

$$q_{00} = \frac{\pi}{k_0^2}[2\sin^2\eta^+ + 2\sin^2\eta^- - \sin^2(\eta^+ - \eta^-)], \tag{74}$$

$$q_{01} = \frac{\pi}{k_0^2}\sin^2(\eta^+ - \eta^-). \tag{75}$$

Этот метод может быть обобщен на случай трех или более совместных уравнений. При формулировке задачи о столкновении электронов с рассматриваемыми ионами или атомами Ситон обнаружил, что если последовательно пренебречь некоторыми относительно малыми обменными членами, то три совместных уравнения, определяющие функции F_0, F_1, F_2 для сталкивающегося электрона, связанного с ионом или атомом на одном из соответствующих уровней основной конфигурации, могут быть разделены; при этом разности энергий между термами становятся исчезающе малыми. Решения этих разделенных уравнений могут затем использоваться для получения очень хороших первых приближений, являющихся основой для серии приближений, которые быстро сходятся к точному решению связанных уравнений.

3. ИССЛЕДОВАВШИЕСЯ СЛУЧАИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

В настоящее время единственным случаем рассмотрения обменной связи явилась попытка решить прямым численным методом задачу, связанную с переходом $2^1S - 2^3S$ в гелии, на что мы уже ссылались в § 9, п. 6. Окончательные результаты Мариотта [18] для эффективного сечения этого процесса отличаются от средних значений Фелпса и Молнара [30] для почти тепловых электронов, полученных ими при экспериментальном исследовании распада 2^1S метастабильной концентрации гелия в послесвечении разряда на величину, не сильно превосходящую экспериментальные ошибки измерений. Брансден и Мак-Ки [13] решили уравнения для $(1s - 2s)$ возбуждения в водороде, пренебрегая обменной связью. В табл. 3 приведены их результаты, которые уже обсуждались в § 9, п. 2. В настоящее время эта работа углубляется и ведется с учетом обменной связи.

Однако все еще проведено очень мало расчетов, включающих вариационные методы. Месси и Моисейвич [31] использовали метод, предложенный Моисейвичом [27] для расчета возбуждения перехода $1s - 2s$ в водороде. Вследствие сложности вычислений они использовали очень простые пробные функции

$$f_0^t = \sin k_0 r + (\alpha + be^{-r/a_0})(1 - e^{-r/a_0}) \cos k_0 r, \qquad (76)$$
$$f_1^t = (1 - e^{-r/a_0})\beta e^{ik_1 r}.$$

Эти функции не совсем удовлетворительны, так как они не учитывают смешивания падающих и конечных волн, пренебрежение которым, по-видимому, серьезно в случае сильной связи. Конечные результаты Месси и Моисейвича заметно отличаются от данных, получаемых по методу E. P. D. E., однако они, по-видимому, не пригодны для этих целей. Это обстоятельство подтверждается тем фактом, что при пренебрежении обменом точные численные решения Брансдена и Мак-Ки [13] согласуются с данными метода искаженных волн, а не вариационного метода. Ясно, что для определения того, какой из вариационных методов дает лучшие результаты и какие формы наиболее пригодны в качестве пробных функций, необходимо провести дополнительные вычисления для простых уравнений, которые могут быть точно решены. Подобные вычисления провел Хук.

Третий метод, который основывается на уравнениях для точного резонанса, был применен Ситоном [4] в обширной серии исследований, посвященных определению эффективных сечений для астрофизических и геофизических приложений. Для переходов между уровнями в пределах основной конфигурации, когда непрерывный переход является переходом $p - p$-типа, связь очень сильна. Так, вычисления [32] эффективных сечений переходов $^3P - {}^1S$ и $^3P - {}^1D$ атомов кислорода, проведенные по методу P. D. E., дали результаты, превосходящие максимально возможное значение этого сечения

соответственно в 66 и 89 раз! При переходе к ионам O^+ и O^{++} [33] этот фактор резко уменьшается, однако даже в последнем случае он равен 2. Ситон вычислил эффективное сечение возбуждения p-электронами, используя волновые функции Хартри — Фока для самосогласованного поля атомов и ионов и форму резонансного комплекса для волновых функций, что, по существу, эквивалентно обобщению метода Хартри — Фока на случай учета сплошного спектра. Некоторая проверка точности волновых функций сплошного спектра, использованных Ситоном, получается из соотношения между предельным значением фазового сдвига при минимальной энергии и высшим предельным значением квантового дефекта для соответствующих серий граничных состояний. Несмотря на то, что эта проверка не претендует на полноту и была выполнена только для иона O^{++}, она тем не менее, по-видимому, указывает на то, что волновые функции сплошного спектра определены без значительной ошибки.

Тот вклад [34], который вносится электронами с орбитальным квантовым числом, отличающимся от единицы, может быть вычислен при помощи приближения E. P. D. E. или часто просто по методу P. D. E; при этом принимается, что связь не слишком сильна и обменные эффекты сравнительно малы.

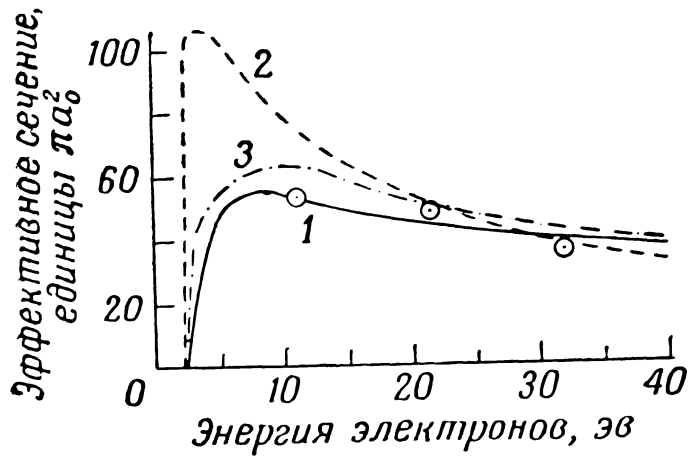
С целью определения температур и концентраций электронов в газовых туманностях Ситон [35] применил, в частности, результаты своих вычислений к ионам O^+, O^{++} и N^+, N^{++}. Он использовал также результаты, полученные для атома O, при рассмотрении причин свечения воздуха и северного сияния. Персиваль и Ситон [36] рассматривали также некоторые аспекты поставленных выше задач, которые связаны с эффективными сечениями возбуждения уровней $(2p)^3 3p^5\, P$ и $(2p)^5 3p^3\, P$ атомов O из основного состояния. Для этих расчетов может быть использован метод E. P. D. E. при условии, что при искажении падающей p-волны учитывается наличие сильной связи между термами основной конфигурации. Персиваль [37] учел эту связь, используя точно резонансное решение совместных уравнений. При этом точность вычислений соответствует точности, необходимой для этой цели. Основная неопределенность возникает вследствие трудности определения точных p-орбитальных функций для возбужденных термов ^3P, которые ортогональны p-функциям основного терма ^3P.

14. СИЛЬНАЯ СВЯЗЬ ПРИ ОПТИЧЕСКИ РАЗРЕШЕННЫХ ПЕРЕХОДАХ

Случаи сильной связи, которые были уже рассмотрены, возникают при переходах в пределах одной конфигурации, вследствие чего эти переходы являются оптически запрещенными. Хотя соответствующие эффективные сечения достигают часто вблизи порога больших значений, тем не менее оптически разрешенные переходы наиболее сильно проявляются при более высоких энергиях. Из сравнения экспериментальных данных с результатами, полученными с помощью приближения Борна, следует, что это приближение обусловливает завышенные значения эффективного сечения при энергиях, в несколько раз превышающих пороговую; при энергиях же, близких к пороговой, расхождение теоретических и экспериментальных данных не очень велико. В большинстве случаев можно, по-видимому, считать, что ошибка, возникающая вследствие пренебрежения малым вкладом, вносимым промежуточными состояниями, играет бо́льшую роль, чем ошибка, обусловленная пренебрежением влияния сильной связи. Тем не менее Ситон [38] обнаружил, что в некоторых случаях сильная связь все же может иметь большое значение.

При оптически разрешенных переходах основное взаимодействие между атомом и падающим электроном устанавливается на столь больших расстояниях, что искажение не играет заметной роли, и путем вычисления с помощью прибли-

жения Борна парциальных эффективных сечений для падающих электронов с данным моментом количества движения можно попытаться определить степень силы связи. Если результирующие значения превышают максимально допустимую для данного момента количества движения величину, то это, конечно, означает, что превалирует сильная связь. При возбуждении высших уровней натрия (D-линии, соответствующей энергии 2,10 *эв*) имеет место сильная связь для электронов с очень большим моментом количества движения. Так, для электронов с энергией, равной 30 *эв*, сильная связь проявляется при $l \leqslant 6$, а для электронов с энергией 3 *эв* — при $l \leqslant 3$. Ситон определил грубую поправку к эффективным сечениям возбуждения, вычисленным при помощи приближения Борна, путем замены всех тех парциальных эффективных сечений в этом приближении, которые превышают допустимый максимум, средней величиной, равной половине соответствующего максимального значения, оставив все остальные величины без изменений. Как видно из кривых, приведенных на фиг. 6, эта операция заметно улучшает согласие расчетной и экспериментальной кривых.



Фиг. 6. Сравнение наблюденных и вычисленных эффективных сечений возбуждения D-линий Na электронным ударом.

1 **— экспериментальные результаты [42, 43];** ***2*** **— данные, вычисленные в приближении Борна;** ***3*** **— данные, вычисленные Ситоном, грубо учитывавшим сильную связь для падающих электронов с малым моментом количества движения.**

Другой случай, в котором проявляется сильная связь, хотя и в заметно меньшей степени, относится к возбуждению перехода $2s - 2p$ в атомарном водороде. При возбуждении перехода $1s - 2p$ сильная связь не играет, по-видимому, большой роли, и основная ошибка возникает вследствие пренебрежения влиянием промежуточных состояний.

§ 11. ВЫЧИСЛЕНИЯ С УЧЕТОМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

Первые вычисления [25], при проведении которых учитывалось влияние промежуточных состояний, были выполнены для упругого рассеяния электронов на атомах водорода и гелия. В этой работе была сделана оценка второго приближения Борна по методу, при использовании которого пренебрегалось по сравнению с энергией падающих электронов энергией возбуждения наиболее сильно возбужденных состояний, обусловливающих поляризацию. Полученные результаты были обнадеживающими в том отношении, что при малых углах на расчетной кривой углового распределения рассеянных электронов существовал крутой срыв, соответствующий экспериментально наблюдавшемуся. Достаточно хорошее согласие действительно было получено для электронов с энергиями, лежащими в области от 200 до 50 *эв*, для которых рассмотренные приближения особенно важны.

Аналогичные вычисления для возбуждения уровня $2p$ водорода и уровня 2^1P гелия провел недавно Ротенштейн [39]. Автор также обнаружил лучшее согласие с экспериментальными данными в районе, где скорость уменьшения вычисленного эффективного сечения возрастает при уменьшении энергии электронов, причем он получил приблизительно правильный порядок величины вплоть до предельного значения энергии электронов, для которого этот метод дает, по-видимому, точные результаты.

Чтобы повысить эффективность вычислений, основанных на втором приближении Борна, используется вариационный метод Швингера. Если f_{B1} и f_{B2} — амплитуды рассеянных волн, согласно первому и второму приближению Борна соответственно, то по методу Швингера лучшее приближение для истинной

амплитуды рассеянной волны определяется выражением, содержащим функции f_{B1} и f_{B2}:

$$f = \frac{f_{B1}^2}{f_{B1} - f_{B2}}.$$

Влиянием обмена при этом пренебрегается. Так, в случае столкновения с атомом водорода электрона с волновым числом k имеем

$$f_{B1} = -\frac{2me^2}{\hbar^2}\int\int\left|\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\right|^2\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_1}\right)e^{ik(n_0-n)\cdot r}\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2,$$

$$f_{B2} = \frac{16m^2e^4}{\hbar^4}\int\int\int\int e^{ikn_0\cdot r_1}\,\psi_0(\boldsymbol{r}_2)\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_1}\right)\left(\sum\nolimits_n+\int\right)\times$$

$$\times\left\{\frac{e^{ki_r\left|r_1-r_1'\right|}}{\left|r_1-r_1'\right|}\psi_n(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_n^*(\boldsymbol{r}_2')\right\}\left(\frac{1}{r_{12}'}-\frac{1}{r_1'}\right)e^{ik_0n_0\cdot r'}\,\psi_0(\boldsymbol{r}_2')\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\,d\boldsymbol{r}_1'\,d\boldsymbol{r}_2',$$

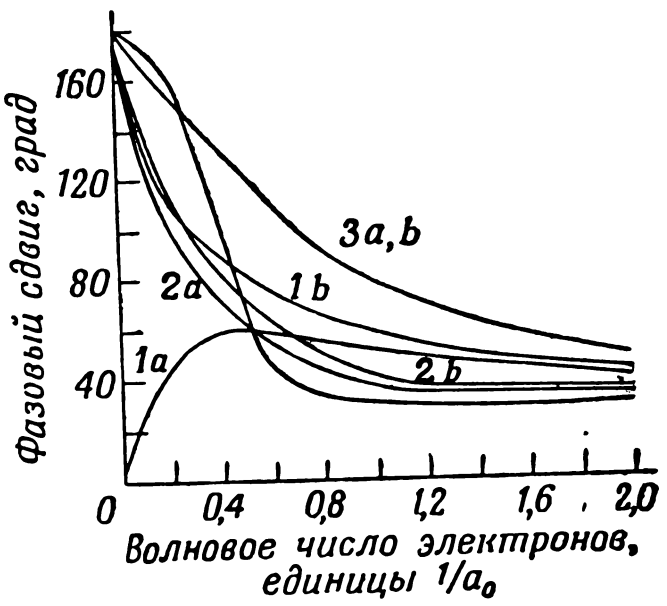
где ψ_0 и ψ_n — соответственно волновые функции основного и n-го возбужденных состояний, а $\boldsymbol{n}_0$ и $\boldsymbol{n}$ — единичные векторы, характеризующие направления движения электрона до и после столкновения. Влияние обмена может быть учтено путем аналогичного вычисления амплитуды обмена.

Ньюштейн [40] использовал этот метод при исследовании упругого рассеяния на атомах водорода электронов с энергией меньше 10 *эв*. Полученная автором кривая углового распределения далека от изотропной даже для электронов с энергией 3 *эв*, однако полное эффективное сечение не сильно отличается от того значения, которое было вычислено в предположении, что влиянием поляризации можно пренебречь.

Другой подход к этой проблеме заключается в попытке распространить методы Хюлтена и Кона. Так, Хуанг [11] указал, что при выборе пробной функции возможно точно учесть зависимость волновой функции, описывающей столкновение, от межэлектронных расстояний. При рассмотрении столкновений медленных электронов с атомами водорода пробная функция (50) изменяется так, что становится зависящей от межэлектронного расстояния r_{12}:

$$f_0^t = \sin k_0 r_1 + \\ +[a+(b+cr_{12})\,e^{-r_1/a_0}](1-e^{-r_1/a_0})\cos k_0 r_1.$$

На фиг. 7 и в табл. 4 приведены результаты подробных вычислений, проведенных Месси и Моисейвичом [10], использовавших эту пробную функцию. Из рассмотрения кривых фиг. 7 можно заключить, что наличие члена r_{12} слабо влияет на антисимметричную фазу η_0^-. Этого можно было ожидать, так как антисимметрия волновой функции ослабляет в этом случае влияние межэлектронного отталкивания. Влияние симметричной фазы η_0^+ при этом значительно сильнее.



Фиг. 7. Влияние члена, зависящего от межэлектронного расстояния, на фазовые сдвиги нулевого порядка η_0, вычисленные при помощи вариационного метода Хюлтена.

1a — обмен и поляризация не учитываются; *1b* — поляризация учитывается, обмен не учитывается; *2a* — обмен учтен, поляризация не учитывается (симметричный случай); *2b* — обмен и поляризация учитываются (симметричный случай); *3a* — обмен учтен, поляризация не учитывается (антисимметричный случай); *3b* — обмен и поляризация учитываются (антисимметричный случай).

Данные, приведенные в табл. 4, позволяют сделать вывод, что влияние поляризации на эффективное сечение очень мало, за исключением случая, когда энергии электронов становятся меньше 2 *эв*. Это обстоятельство согласуется с результатами Ньюштейна,

за исключением предположения о том, что угловое распределение должно оставаться изотропным. К сожалению, имеется очень мало данных относительно истинной величины эффективного сечения упругого рассеяния при низких энергиях электронов. Все данные, касающиеся этого вопроса и имеющиеся в нашем распоряжении, были получены [41] некоторыми косвенными методами при изучении дугового разряда в водороде. На основании этих данных можно предположить, что истинная величина эффективного сечения в 2—3 раза больше расчетной, вычисленной с учетом влияния обмена и поляризации; однако это положение все еще недостаточно ясно.

До настоящего времени еще не проведено вычисления вариационными методами влияния поляризации при упругом рассеянии на атомах других элементов, а также для неупругих столкновений. Остается еще многое сделать, прежде чем удастся надежно оценить роль поляризации.

Таблица 4

Сравнение величин эффективных сечений упругого рассеяния электронов атомами водорода, вычисленных при помощи различных приближений

Волновое число электрона, единицы a_0^{-1}	Эффективное сечение, единицы a_0^2			
	Обмен и поляризация не учитываются	Обмен не учитывается, поляризация учитывается	Обмен учитывается, поляризация не учитывается	Учитываются и обмен и поляризация
0,1	548	592	193	168
0,15	334	396	160	138
0,2	214	268	121	112
0,3	106	137	75,9	77,6
0,4	59,6	78,5	53,0	55,0
0,5	37,6	49,0	38,9	41,3
0,6	25,4	32,5	29,1	30,2
0,8	13,2	16,3	17,0	17,5
1,0	7,76	9,20	10,3	10,5
1,2	4,93	5,67	6,42	6,55
1,5	2,78	3,10	3,44	3,54
2,0	1,29	1,39	1,48	1,55

§ 12. ВЫВОДЫ

Хотя в нашем распоряжении и нет достаточного количества данных, на основании которых можно было бы установить какие-либо точно определенные правила, тем не менее, по-видимому, оказывается, что для атомных столкновений приближение двух состояний в предположении, что связь является слабой, часто приводит к весьма удовлетворительным результатам. Однако при использовании этого приближения должна быть введена поправка на искажение падающей и конечной электронных волн под действием не только среднего потенциального поля атома, но и обменного взаимодействия. В противном случае могут быть получены неправильные результаты.

В некоторых случаях связь можно считать слабой. Это обстоятельство часто имеет место при переходах между состояниями с почти равной энергией, такими, как термы в пределах одной конфигурации. Если существует более двух состояний с почти равной энергией, то следует обычно рассматривать их все как связанные между собой.

Роль промежуточных состояний еще недостаточно ясна. Влияние этих состояний проявляется, по-видимому, главным образом при упругом рассея-

нии на малые углы и при неупругих столкновениях, приводящим к оптически разрешенным переходам. В последнем случае это влияние не очень велико и действительно не так важно, как влияния искажения и обмена при медленных столкновениях.

Здесь имеется широкое поле деятельности для многочисленных исследований относительно области применимости различных приближений. Учитывая непрерывное совершенствование вычислительных методов, можно ожидать больших успехов в этом направлении в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott, Massey, Theory of Atomic Collision, 2nd ed., Oxford, 1949 (см. перевод Мотт и Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951).
2. Oppenheimer, Phys. Rev., **32**. 361 (1928).
3. Bates, Fundaminsky, Leech, Massey, Phil. Trans. Roy. Soc. **243 A**, 93 (1950).
4. Seaton, Phil. Trans. Roy. Soc., **245A**, 469 (1953).
5. Hulthen, Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund. Förh., **14**, 1 (1944).
6. Konn, Rev. Mod. Phys., **26**, 292 (1954).
7. Morse, Allis, Phys. Rev., **44**, 269 (1933).
8. Seaton, Proc. Phys. Soc. (в печати).
9. Kohn, Phys. Rev., **74**, 1763 (1948).
10. Massey, Moiseiwitsch, Proc. Roy. Soc., **205A**, 483 (1951).
11. Huang, Phys. Rev., **76**, 1878 (1949).
12. Erskine, Massey, Proc. Roy. Soc., **212**, 521, (1952).
13. Bransden, McKie, Proc. Phys. Soc. (в печати).
14. Khashaba, Massey, Proc. Roy. Soc. (в печати).
15. Bransden, Dalgarno, Proc. Phys. Soc. (в печати).
16. Moiseiwitsch, Proc. Roy. Soc., **219A**, 102 (1953).
17. Massey, Moiseiwitsch, Proc. Roy. Soc., **227A**, 38 (1954).
18. Mariott, Proc. Phys. Soc. (в печати).
19. Phelps, Fundingsland, Brown, Phys. Rev., **84**, 559 (1951).
20. Dorrestein, Physica, **9**, 447 (1942).
21. Maier-Leibniz, Zs. f. Phys., **95**, 499 (1935).
22. Jongerius, Smit, Physica (в печати).
23. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **138A**, 229, 469 (1932).
24. Mohr, Nicoll, Proc. Roy. Soc., **142A**, 360, 647 (1933).
25. Massey, Mohr, Proc. Roy. Soc., **146A**, 880 (1933).
26. Massey, Mohr, Proc. Phys. Soc., **65A**, 845 (1952).
27. Moiseiwitsch, Phys. Rev., **82**, 753 (1951).
28. Rubinow, Phys. Rev., **98**, 183 (1955).
29. Blatt, Biedenharn, Rev. Mod. Phys., **24**, 258 (1952).
30. Phelps, Phys. Rev., **99**, 1307 (1955).
31. Massey, Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc., **66A**, 406 (1953).
32. Jamanouchi, Inui, Amemiya, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **22**, 847 (1940).
33. Held, Menzel, Astrophys. Journ., **92**, 408 (1940).
34. Seaton, Proc. Roy. Soc., **218A**, 400 (1953); **231**, 37 (1955).
35. Seaton, Month. Notices Roy. Astr. Soc., **114**, 154 (1954).
36. Percival, Seaton, Journ. Atm. Terr. Phys. (в печати).
37. Percival, Proc. Phys. Soc. (в печати).
38. Seaton, Proc. Phys. Soc., **68A**, 457 (1955).
39. Rothenstein, Proc. Phys. Soc., **68A** 173 (1955).
40. Newstein, M. I. T. Techn. Rep., **67**, 763 (1954).
41. Maerler, Peters, Schenk, Zs. f. Phys., **140**, 115 (1955).
42. Christoph, Ann. d. Phys., **23**, 51 (1935).
43. Haft, Zs. f. Phys., **82**, 73 (1933).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому переводу 5

Предисловие 7

Глава 1. **Прохождение электронов через газы; полное эффективное сечение столкновения, его определение и измерение** 9

§ 1. Классификация столкновений 9

§ 2. Понятие об эффективном сечении столкновения 10
1. Исследование полного эффективного сечения столкновения (19). 2. Дифференциальные сечения (13). 3. Замечания по терминологии (13).

§ 3. Измерение полного сечения столкновения. Метод Рамзауэра 13

§ 4. Экспериментальные данные по полным сечениям рассеяния атомов 15

§ 5. Диффузия электронов в газах 17
1. Эффективное сечение передачи импульса (сечение диффузии) (11). 2. Распределение электронов по скоростям; скорость дрейфа и скорость неупорядоченного движения (20). 3. Средняя энергия и скорость дрейфа (24). . . . .

§ 6. Измерение средней энергии диффузии электронного облака 5

§ 7. Измерение скорости дрейфа 27
1. Метод магнитного отклонения (27). 2. Метод электрического затвора Бредбери — Нилсена (29).

§ 8. Средние энергии и скорости дрейфа в инертных газах. Сравнение их с данными для одиночных столкновений и с диффузионной теорией 30

Литература 32

Глава 2. **Экспериментальный анализ эффективных сечений столкновений электронов с атомами** 34

§ 1. Введение 34

§ 2. Электрический метод измерения эффективных сечений ионизации 35
1. Измерение кажущегося полного сечения ионизации (36). 2. Анализ положительного ионного тока (38). 3. Результаты измерений (39). 4. Зависимость эффективного сечения от энергии электронов вблизи порога ионизации (41). 5. Результаты экспериментальных измерений сечения ионизации вблизи потенциала ионизации. Ультраионизационные потенциалы (43).

§ 3. Ионизация внутренних оболочек атома электронным ударом 44
1. Зависимость эффективного сечения ионизации внутренних оболочек от энергии электронов (44). 2. Абсолютная величина эффективного сечения (47). 3. Экспериментальные результаты (48). 4. Двукратная ионизация внутренних оболочек (49).

§ 4. Измерения эффективных сечений возбуждения оптическим методом 49
1. Принцип метода (49). 2. Измерение функции оптического возбуждения (51). 3. Результаты измерений эффективных сечений возбуждения (53). 4. Измерение функции возбуждения метастабильных состояний оптическим методом (59). 5. Оценка эффективных сечений возбуждения на основе исследований газовых разрядов (62).

§ 5. Электрические методы исследования эффективных сечений возбуждения . . 67
1. Диффузия в газе электронов с энергией, достаточной для неупругих столкновений (67). 2. Измерение эффективных сечений возбуждения методом диффузии (69). 3. Регистрация электрическим методом неупругих столкновений 2-го рода электронов с возбужденными атомами (71). 4. Измерение эффективных сечений возбуждения метастабильных состояний гелия и неона электрическим методом (73).

§ 6. Поляризация излучения, вызванного электронным ударом 74
1. Измерение поляризации (74). 2. Экспериментальные результаты измерения поляризации (75).

§ 7. Измерение углового распределения рассеянных электронов 76
1. Типы приборов (77). 2. Приборы для особых условий (79). 3. Результаты измерения угловых распределений рассеянных электронов (80).

§ 8. Измерение эффективного сечения неупругого рассеяния внутри заданного угла 87
1. Метод отклонения в магнитном поле (88). 2. Результаты измерения неупругого рассеяния в пределах заданного угла (89).

Литература 9

Глава 3. **Теоретическое рассмотрение процессов столкновений электронов с атомами** 93

§ 1. Краткое содержание проблемы 93

§ 2. Упругое рассеяние 94
1. Рассеяние электронов статическим полем атома (94). 2. Квантовая теория рассеяния силовым центром (95). 3. Применение к вычислению эффективного сечения упругого рассеяния атомами (101). 4. Угловое распределение упруго рассеянных электронов (107). 5. Электронный обмен и упругие столкновения (118).

§ 3. Неупругие столкновения 119
1. Приближение Борна (119). 2. Эффективные сечения возбуждения и ионизации (121). 3. Электронный обмен при неупругих столкновениях (123). 4. Теоретический предел величины эффективного сечения столкновений (125). 5. Сравнение теоретических значений эффективных сечений с опытными данными; справедливость приближения Борна (126). 6. Физический смысл отклонений от приближения Борна; взаимодействие упругого и неупругого рассеяний (142). 7. Дальнейший обзор имеющихся теоретических данных (145). 8. Относительные вероятности столкновений различных типов (150). 9. Угловое распределение всех неупруго рассеянных электронов (151).

§ 4. Некоторые вопросы, связанные с упругим и неупругим рассеяниями электронов атомами 152
1. Сдвиг высших уровней щелочных металлов, обусловленных эффектами давления. Его связь с эффективным сечением упругого рассеяния атомов примесей в случае предельно малых скоростей электронов (152). 2. Теоретический предел разрешения электронного микроскопа (156). 3. Влияние неупругих столкновений на распределение скоростей в электронном облаке, диффундирующем в электрическом поле (160).

Литература 161

Глава 4. **Столкновения электронов с молекулами** 164

§ 1. Диффракция быстрых электронов на молекулах 164
1. Применение к четыреххлористому углероду (166). 2. Экспериментальные методы (168). 3. Анализ диффракционных фотографий (170). 4. Общие замечания относительно метода диффракции электронов (172). 5. Результаты, полученные при помощи метода диффракции электронов (172).

§ 2. Диффракция электронов на молекулах в диапазоне промежуточных скоростей 172
1. Угловое распределение упруго рассеянных электронов (173). 2. Тонкая структура края полос поглощения рентгеновских лучей в молекулярных газах (174).

§ 3. Рассеяние медленных электронов молекулами 177
1. Наблюдаемые эффективные сечения (177). 2. Теория рассеяния медленных электронов молекулами (180).

§ 4. Неупругие столкновения электронов с молекулами. Возбуждение электронных состояний 186
1. Введение. Квантовые состояния двухатомных молекул (186). 2. Электронные переходы в двухатомных молекулах. Принцип Франка — Кондона (189). 3. Образование отрицательных ионов при столкновениях электронов с молекулами (192).

§ 5. Возбуждение электронных состояний молекулы водорода электронами . . . 196
1. Ожидаемые эффекты (196). 2. Диссоциация на нормальные атомы водорода в результате электронного возбуждения триплетных состояний (199). 3. Возбуждение устойчивых возбужденных состояний H_2 (207). 4. Ионизация молекулы водорода (207). 5. Применение к конструкции протонных источников (210).

§ 6. Неупругие столкновения электронов с другими молекулами 212
1. Введение (212). 2. Экспериментальные методы и аппаратура (213). 3. Неупругие столкновения электронов с молекулами кислорода (218). 4. Столкновения электронов с молекулами азота (223). 5. Столкновения электронов с молекулами окиси углерода (226). 6. Столкновения электронов с молекулами окиси азота (228). 7. Выводы из экспериментов по изучению столкновений электронов с молекулами O_2, N_2, CO и NO (229). 8. Столкновения электронов с молекулами галоидов (229). 9. Столкновения электронов с молекулами других газов и паров (231).

§ 7. Возбуждение колебательных и вращательных уровней молекул электронным ударом 234
1. Взаимодействие радиоволн (234). 2. Экспериментальные данные, относящиеся к потерям энергии очень медленными электронами (237). 3. Применение полученных результатов к взаимодействию радиоволн (239).

Литература 240

Глава 5. **Вторичная электронная эмиссия под действием электронов и отражение электронов от поверхности** 244

§ 1. Введение 244
1. Коэффициент δ вторичной электронной эмиссии (245).

§ 2. Экспериментальные методы изучения вторичной электронной эмиссии . . . 246
1. Измерение коэффициента δ (246). 2. Измерение энергетического спектра испускаемых электронов (252).

§ 3. Теория вторичной электронной эмиссии 254
1. Разрешенные энергии и волновые функции электронов в кристалле (254). 2. Теория вторичной эмиссии Фрёлиха — Вулдриджа (256). 3. Теория вторичной эмиссии Кадышевича (262).

§ 4. Обсуждение результатов измерения δ и сравнение их с теорией 264
1. Зависимость коэффициента δ от энергии первичных электронов (264). 2. Зависимость коэффициента δ_{max} от работы выхода φ(266). 3. Зависимость коэффициента δ от состояния поверхности (267). 4. Зависимость коэффициента δ от кристаллической структуры (267). 5. Зависимость коэффициента δ от температуры (268). 6. Зависимость коэффициента δ от угла падения первичных электронов (268). 7. Глубина, на которой образуются вторичные электроны (268). 8. Угловое распределение вторичных электронов (269). 9. Время, требующееся для выхода вторичных электронов (269). 10. Вторичная электронная эмиссия с неметаллических поверхностей (269). 11. Очень высокие кажущиеся значения δ при нанесении на поверхность неметаллических слоев — эффект Молтера (272).

§ 5. Энергетический спектр испускаемых вторичных электронов 273

§ 6. Отражение электронов от поверхности 275

§ 7. Неупругое рассеяние первичных электронов мишени 277
1. Тонкая структура экспериментальной кривой $\delta(E_p^0)$ при малой энергии первичных электронов (280).

§ 8. Вторичная электронная эмиссия под действием электронов с большой энергией и отражение таких электронов от поверхности 281

Литература 282

Глава 6. **Электронные столкновения, сопровождающиеся излучением** 285

§ 1. Введение 285

§ 2. Радиационный захват электронов 285
1. Вероятность захвата (285). 2. Эффективное сечение радиационного захвата (286). 3. Радиационный захват электронов протонами (287). 4. Радиационный захват электронов нейтральными атомами водорода (288). 5. Радиационный захват электронов более тяжелыми ионами и атомами (290). 6. Проверка точности вычисленных значений эффективных сечений захвата (292).

§ 3. Излучение при свободно-свободных переходах; тормозное излучение 295
1. Введение; теоретическое рассмотрение (295). 2. Свободно-свободные переходы в поле нейтральных атомов (296). 3. Экспериментальное изучение сплошного спектра рентгеновского излучения (297). 4. Вычисление интенсивности излучения сплошного рентгеновского спектра (301). 5. Результаты экспериментального исследования сплошного спектра рентгеновского излучения (303).

Литература 311

Глава 7. **Столкновения между атомами при газокинетических условиях** . . . 313

§ 1. Введение. Классификация возможных видов столкновений 313

§ 2. Общие свойства взаимодействий между атомами 315

§ 3. Упругие столкновения между атомами газа. Общее рассмотрение 317
1. Эффективные сечения рассеяния, вязкости и диффузии (317). 2. Квантовые и классические эффективные сечения для твердых сферических атомов (319). 3. Эффективные сечения для расширенной области взаимодействия (323). 4. Определение закона взаимодействия между атомами из газокинетических столкновений (325).

§ 4. Данные о взаимодействии между атомами, полученные из определения вязкости и других свойств 326
1. Взаимодействие между атомами гелия (326). 2. Взаимодействие между атомами других инертных газов (332).

§ 5. Определение взаимодействия между атомами из экспериментальных данных о полных эффективных сечениях 334
1. Измерение полных эффективных сечений при помощи метода молекулярных пучков (334). 2. Анализ наблюдаемых эффективных сечений. Силы Ван дер Ваальса между атомами щелочных металлов и инертных газов (341).

§ 6. Подвижность положительных ионов в газах 342
1. Введение (342). 2. Методы измерения подвижности „некомплексных“ положительных ионов (343). 3. Влияние передачи заряда (347). 4. Подвижности ионов в газах с высоким потенциалом ионизации (347). 5. Подвижность ионов в собственном газе (351). 6. Изучение комплексных образований (355). 7. Упругие столкновения метастабильных атомов с атомами газа, находящимися в основном состоянии (357).

§ 7. Столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Тушение излучения 358
1. Введение (358). 2. Тушение излучения (358).

§ 8. Столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Сенсибилизированная флюоресценция 363
1. Энергетический резонанс (364). 2. Правило сохранения спина — правило Вигнера (366).

§ 9. Столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Опыты с метастабильными атомами 369

§ 10. Столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Обсуждение и теоретическая интерпретация результатов. Столкновения между атомами . . 376
1. Резонансный эффект. Почти адиабатические условия (376). 2. Случай точного резонанса. Максимальные эффективные сечения (378). 3. Случай неточного резонанса (380). 4. Выводы (384).

§ 11. Столкновения, сопровождающиеся электронными переходами. Обсуждение результатов. Столкновения, в которых участвуют молекулы 385

§ 12. Столкновения, сопровождающиеся изменениями колебательной и вращательной энергии 388
1. Предварительные замечания о вероятности колебательных и вращательных переходов при газокинетических столкновениях (388). 2. Дисперсия и поглощение звука ультравысокой частоты (390). 3. Эффект сохранения колебаний в газовой динамике (395). 4. Спектроскопические данные, относящиеся к дезактивации колебательных состояний (399). 5. Данные, полученные из мономолекулярных реакций (401). 6. Теоретическое обсуждение экспериментальных данных о вероятности возбуждения колебаний при столкновении (402). 7. Столкновения, сопровождающиеся изменением вращательного состояния молекулы (405).

Литература 407

Глава 8. **Прохождение пучков моноэнергетических положительных ионов или нейтральных атомов через газы** 412

§ 1. Эффекты, наблюдаемые при прохождении пучка моноэнергетических ионов через газ 412
1. Интерпретация экспериментов по определению эффективных сечений ионов по методу Рамзауэра (414). 2. Дополнительные замечания. Система координат, связанная с центром масс, и лабораторная система (415).

§ 2. Источники моноэнергетических пучков ионов и атомов 416
1. Дуговые источники (416). 2. Безэлектродный разряд (418). 3. Протонные источники гидроокисного типа (418). 4. Термоионные источники (419). 5. Ионные источники с поверхностной ионизацией (419). 6. Источники конденсационного типа (420). 7. Источники быстрых нейтральных частиц (420).

§ 3. Методы регистрации ионизованных и нейтральных молекул 421
1. Положительные ионы (421). 2. Быстрые нейтральные молекулы (421).

§ 4. Упругие столкновения 422
1. Вводные замечания (422). 2. Измерение эффективного сечения упругого рассеяния при углах, превосходящих некоторый определенный минимальный угол (424). 3. Измерение углового распределения упругого рассеяния (425). 4. Диффракция положительных ионов на молекулах (427).

§ 5. Неупругие столкновения. Экспериментальные методы 428
1. Экспериментальные методы определения эффективных сечений перезарядки (428). 2. Методы, применяющиеся для исследования ионизации и возбуждения пучками ионов или атомов (436).

§ 6. Неупругие столкновения. Описание и обсуждение экспериментальных результатов 440
1. Основные положения (440). 2. Столкновения, в которых участвуют только атомы водорода и гелия (444). 3. Результаты экспериментального исследования процесса перезарядки других атомов (449). 4. Результаты экспериментального исследования ионизации других атомов (454). 5. Результаты экспериментального исследования процесса возбуждения других атомов (458). 6. Ионизация внутренних оболочек в результате столкновений с положительными ионами (463).

Литература 464

Глава 9. **Столкновение положительных ионов и нейтральных атомов с поверхностями** 467

§ 1. Введение 467

§ 2. Вторичная электронная эмиссия под действием бомбардировки положительными ионами 468
1. Исторический обзор (468). 2. Экспериментальные методы измерения коэффициента вторичной эмиссии (469). 3. Результаты измерений коэффициента γ (472). 4. Распределение испускаемых электронов по энергиям (477). 5. Заключительные замечания (478).

§ 3. Нейтрализация положительных ионов при столкновении с поверхностью металла 479

§ 4. Возникновение отрицательных ионов при столкновениях положительных ионов с поверхностью металла 480
1. Экспериментальные методы исследования механизма возникновения отрицательных ионов (481). 2. Выход отрицательных ионов (482). 3. Распределение испускаемых ионов по энергиям (482).

§ 5. Отражение положительных ионов от поверхностей 83

§ 6. Столкновения метастабильных атомов с поверхностями 486
1. Испускание электронов под действием метастабильных атомов (486). 2. Отражение метастабильных атомов от поверхностей (488).

§ 7. Теория взаимодействия положительных ионов и метастабильных атомов с поверхностями 489
1. Вводные замечания (489). 2. Энергетические соотношения для резонансных переходов, происходящих вблизи поверхности металла (490). 3. Приближенные оценки вероятностей различных „резонансных“ переходов (492).

§ 8. Роль взаимодействия положительных ионов с поверхностью катода. Механизм счетчика Гейгера — Мюллера 495

§ 9. Катодное распыление 497
1. Измерение скорости распыления (497). 2. Результаты измерения процесса распыления (501). 3. Теории катодного распыления (505).

§ 10. Столкновения нейтральных молекул с поверхностями твердых тел при газокинетических условиях 510
1. Зеркальное и диффузное отражение молекул от поверхностей (510). 2. Отражение и диффракция молекулярных пучков от поверхностей кристаллов (512). 3. Неупругие столкновения молекул с поверхностями кристаллов (521).

Литература 529

Глава 10. **Рекомбинация** 532

§ 1. Введение 532
1. Коэффициент рекомбинации (533).

§ 2. Рекомбинация положительных и отрицательных ионов 533
1. Возможные типы процессов (533). 2. Рекомбинация с излучением (533). 3. Взаимная нейтрализация (533). 4. Рекомбинация тройным столкновением. Теоретическое рассмотрение (536). 5. Экспериментальное исследование процесса рекомбинации ионов тройным столкновением (540). 6. Заключительные замечания относительно процесса рекомбинации типа ион — ион (543).

§ 3. Рекомбинация между положительными ионами и электронами 543
1. Сводка возможных процессов (543). 2. Рекомбинация с излучением (543). 3. Диэлектронная рекомбинация (543). 4. Рекомбинация с диссоциацией (544). 5. Рекомбинация тройным столкновением (546). 6. Эксперименты по изучению рекомбинации в плотной плазме (548).

§ 4. Рекомбинация в ионосфере Земли 553

Литература 558

Приложение I. Некоторые замечания о новых достижениях 560
Литература 563

Приложение II. Молекулы, исследованные масс-спектрографическим методом 564
Литература 564

Приложение III. Вещества, для которых были получены данные относительно коэффициента вторичной электронной эмиссии при бомбардировке их положительными ионами 566

Литература 567

Приложение IV. Основные физические константы 568

* * *

Г. Месси

Теория рассеяния медленных электронов

§ 1. Введение 573
§ 2. Столкновения электронов с атомами водорода 573
§ 3. Приближение Борна 574
§ 4. Приближение двух состояний. Метод искаженных волн 575
§ 5. Приближение двух состояний. Случай сильной связи 575
§ 6. Учет обмена 576
§ 7. Учет промежуточных состояний 578
§ 8. Область применимости различных методов приближения 579
§ 9. Применение метода искаженных волн 579
1. Столкновения с атомами водорода. Упругое рассеяние (579). 2. Столкновения с атомами водорода. Возбуждения уровня 2s (582). 3. Столкновения с атомами водорода. Возбуждение 2p-состояний (584). 4. Возможные случаи сильной связи между орбитально-вырожденными состояниями (584). 5. Возбуждение 2s-состояния He^+ (584). 6. Столкновения с гелием (585). 7. Столкновения с другими атомами (588).
§ 10. Вычисления при наличии сильной связи 589
1. Схематическая модель (589). 2. Методы расчета при наличии сильной связи (590). 3. Исследовавшиеся случаи сильной связи (592). 4. Сильная связь при оптически разрешенных переходах (593).
§ 11. Вычисления с учетом промежуточных состояний 594
§ 12. Выводы 596
Литература 597

Г. Месси и Е. Бархоп
ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Редактор *Л. В. ГЕССЕН*
Художник *Б. И. Фомин*
Технический редактор *М. П. Грибова*

Сдано в производство 23/IX 1957 г. Подписано к печати 6 XII 1957 г. Бумага 70×108$^1/_{16}$=18,9 бум. л., 51,6 печ. л. Уч.-изд. л. 49,8. Изд. № 2/3414. Цена 33 р. 85 к. Зак. 949.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ,
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Набрано в Первой Образцовой типографии им. А. А. Жданова Московского городского Совнархоза.
Москва, Ж-54, Валовая, 28.

Отпечатано во 2-й тип. Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10.
Типографский заказ 37.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
163	4 сн.	Теоретическая физика, М., 1942	Теоретическая астрофизика, М., 1952
397	2 сн.	где T —	где $\overline{T}$ —
598	13 св.	(сечение диффузии) (11)	(сечение диффузии) (19)

Зак. 37