

Потенциалы ионизации и потенциалы свечения газов и паров.

Н. Н. Семенова.

§ 1. Краткое описание методов исследования.

Современная физика сильно отличается от физики XIX века. Различие это преимущественно заключается в разных объектах исследования. Физика прежняя занималась исследованием макроскопических явлений, т.-е. явлений, протекающих в видимых телах, состоящих из большого числа элементов-атомов. Физика современная исследует преимущественно самые элементы — явления, происходящие в молекулах, атомах и т. п., т.-е. явления микроскопические. Соответственно с новой задачей экспериментаторы выработали новые методы. Способов проникнуть внутрь атома очень немного, но и эти немногие дали большое количество сведений. Среди таких методов одно из первых мест занимает метод бомбардировки атомов электронами различных скоростей. Атомы состоят из электронов, сдерживающихся электрическими силами. Электрон, бомбардирующий атом и проникающий более или менее глубоко (в зависимости от своей скорости) внутрь атома, является внутриатомным зондом, с помощью которого можно исследовать внутриатомные силы и устойчивость орбит электронов, расположенных на различной глубине внутри атома. Непосредственными опытами убедились, что электроны со скоростями меньшими $3 \cdot 10^8$ см. в секунду (так называемые медленные электроны) совсем не проникают внутрь атомов. Это означает, что они могут взаимодействовать только с внешними атомными электронами.

А так как нашей задачей является исследование именно внешних электронов, то это означает, что мы должны исследовать явления, происходящие при бомбардировке атомов медленными электронами со скоростями меньшими $3 \cdot 10^8$ см. в секунду. В этом случае мы будем уверены, что явления, нами наблюдаемые, действительно вызываются только внешними электронами.

Прежде чем приступить к изложению методов исследования интересующих нас явлений, укажем обычный способ получения пучка электронов заданной скорости. Свободные электроны получаются, обычно,

одним из двух методов. Во-первых, из накаленной до желтого каления металлической поверхности (обычно платиновой или вольфрамовой проволоки, накаливаемой током), во-вторых, из металлической пластинки (лучше всего цинковой), освещаемой ультрафиолетовым светом (обычно от вольтовой или ртутной дуги). При вылете из металла эти электроны обладают ничтожными скоростями. Чтобы придать им должную скорость пользуются всегда следующим простым способом. Испускатель окружают сеткой и налагают между сеткой и испускателем разность потенциалов V таким образом, чтобы испускатель служил катодом, а сетка — анодом. Тогда электрическое поле будет ускорять отрицательно заряженные электроны. Каждый электрон обладает зарядом $e = 4.774 \cdot 10^{-10}$ абс. электростатических единиц; на пути от испускателя до сетки он приобретет энергию, равную произведению заряда на разность потенциалов, т.-е. eV . Эта энергия, очевидно, перейдет в живую силу электрона, равную половине произведения массы электрона на его скорость. Таким образом, скорость электрона у самой сетки определится равенством

$$\frac{mv^2}{2} = eV \quad (1)$$

где m — масса и v — скорость электрона. В этой формуле все величины должны быть выражены в абсолютных единицах. Практически V обычно измеряется в вольтах. Поэтому если V выражено в вольтах, то скорость определится уравнением $\frac{mv^2}{2} = \frac{eV}{300}$ откуда $v = \sqrt{\frac{2e}{m} \frac{V}{300}}$.

Так как заряд и масса для всех электронов одинаковы, то скорость V целиком определится приложенным потенциалом V . Пролетая сквозь ячеи сетки в пространство, где происходят исследуемые явления, все электроны обладают одной скоростью, определяемой приведенной формулой и задаваемой нами по желанию путем приложения того или иного потенциала между испускателем и сеткой. Этот метод задания скорости электронам столь обычен, что во всех статьях скорости электронов выражаются, обычно, не в сантиметрах в секунду, а условно в вольтах. По формуле (1) легко всегда перейти от этого условного обозначения скорости к абсолютному ее значению. В частности приведенная выше скорость $3 \cdot 10^8$ см. в секунду соответствует в условных единицах 30 вольтам скорости. Точно также скорость и живую силу электрона выражают обычно не в эргах, а условно в вольтах. Величина в эргах легко находится из условных единиц в вольтах из уравнения $\frac{mv^2}{2} = \frac{eV}{300}$. Таким образом условно энергия и скорость выражаются одним числом.

Если желательно получить электроны не только заданной скорости, но и направления, то вместо сетки ставят диафрагму, одну или несколько под-ряд, для выделения узкого пучка электронов.

В пространстве за сеткой или за диафрагмой электроны сталкиваются с атомами того или иного разреженного газа или пара, т.-е., точнее говоря, взаимодействуют с внешними электронами этих атомов. Это обстоятельство отражается на электронах пучка двояко: во-первых, изменяется направление их движения, во-вторых, — скорость. Скорость меняется потому, что часть своей энергии они могут тратить на перемещения и возмущения внешних электронов атома. Исследуя рассеяние и потерю скорости электронов пучка, мы можем сделать некоторые заключения о тех возмущениях, какие в атоме могут происходить, и таким образом исследовать поведение внешних атомных электронов.

Второй более непосредственный путь исследования внутриатомных явлений, происходящих при ударе об атом электронов определенной скорости, заключается в наблюдении за самими этими процессами. Процессы эти могут быть двоякого характера.

1) Если свободный электрон при ударе об атом передает внешнему электрону атома энергию, достаточную для того, чтобы этот последний мог вылететь из атома, преодолев притяжение остальной положительно заряженной части атома, то произойдет ионизация: первоначально нейтральный атом разобьется на две заряженных части: свободный электрон и ион — положительно заряженную часть, атом без одного электрона. Обнаружить присутствие таких ионов, как мы увидим ниже, можно. Та минимальная энергия пучка электронов, при которой начинается появление ионов, очевидно, равна энергии, необходимой для ионизации, т.-е. для удаления внешнего электрона атома.

2) Если энергия первичного электрона недостаточна для ионизации атома, то та энергия, которую он передает атомному электрону, перейдет в энергию какого-то движения, например колебательного движения атомного электрона. При всякого рода внутриатомных возмущениях электронов они испускают свет. Таким образом мы должны ожидать появления свечения атомов при ударе о них электронов пучка.

Испускаемый свет можно исследовать оптически с помощью спектроскопа либо (в том случае, когда свет ультрафиолетовый) по фотоэлектрическому эффекту, вызываемому им на электродах.

С 1913 по 1923 год набралось около сотни работ, посвященных исследованию излагаемых в этой статье явлений. В деталях методы отдельных авторов различны, однако в главном почти все они могут быть отнесены к одному из четырех типов, из коих два относятся к наблюдению над атомами, а два — к наблюдению над первичными электронами, после того как они столкнутся с атомами. Ниже мы приводим в самых схематических чертах указанные четыре метода.

Метод I. В своем первоначальном виде этот метод был предложен Ленардом и применен для исследования, главным образом, Франком и Герцем. На рис. 1 изображены схематически внутренние части прибора: *A* — испускатель электронов, *B* — сетка, *C* — сплошной электрод.

Все эти электроды впаяны в стеклянный сосуд, в котором находится газ или пар при давлении около 0,01 мм. ртутного столба, так что электроны на пути от *A* до *B* почти не сталкиваются с атомами, а на пути от *B* до *C* сталкиваются в среднем один раз.

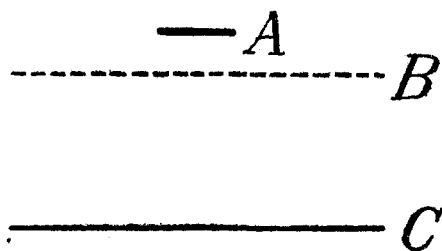


Рис. 1.

Между *A* и *B* налагается ускоряющая электроны разность потенциалов V_1 вольт, между *B* и *C* — задерживающая электроны разность потенциалов V_2 , большая чем V_1 . Тогда электроны, выйдя сквозь ячеи сетки *B* с запасом скорости V_1 вольт, теряют ее под действием задерживающего поля в пространстве *BC*.

А так как $V_2 > V_1$, то ни один из электронов не дойдет до *C*, и все они повернут обратно к сетке. Если электроны обладают скоростью, достаточной для ионизации атомов, то, сталкиваясь в пространстве *BC* с атомами, они вызовут там появление новых электронов и положительных ионов. Что касается электронов, то они пойдут под действием поля к сетке, ионы же, обладающие положительным зарядом, направятся к электроду *C* и создадут ток между *B* и *C*. Поставив в этой цепи гальванометр или электрометр, можно измерять этот ток в зависимости от скорости первичных электронов, т.е. от V_1 . Получаемые кривые имеют вид, изображенный на рис. 2. Ток появляется с некоторой определенной скоростью первичных электронов $V_1 = V_0$ вольт. Это показывает, что ионизация наступает при энергии бомбардирующих электронов $\frac{V_0 e}{300}$ эргов. Эта минимальная энергия, очевидно, равна работе ионизации атома.

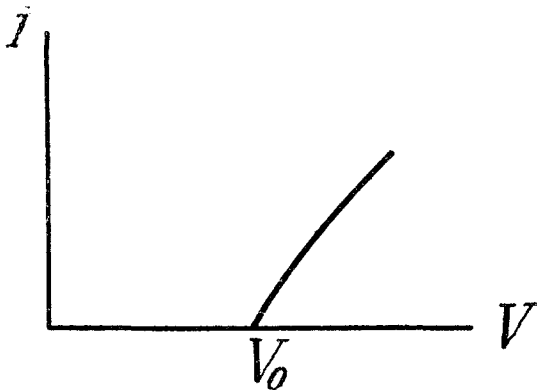


Рис. 2.

Вскоре, однако, обнаружилось, что такое истолкование величины V_0 неверно, и что на самом деле V_0 есть та минимальная энергия, которую нужно передать атому, чтобы он начал испускать свет. Этот свет, будучи ультрафиолетовым, вызывает с электрода *C* испускание электронов, вследствие чего и создается ток между *B* и *C*. Чтобы отличить потенциал ионизации от потенциала свечения, Гаучер так видоизменил первоначальную установку: он поставил перед *C* еще одну сетку *B'*. В пространстве *BB'* он прило-

жил ту же разность потенциалов V_2 , как в первом опыте между B и C ; между B' и C он создавал поле двумя способами, а именно:

1) Между B' и C он не прикладывал никакой разности потенциалов (тогда его опыт совпадал с изложенным выше) и

2) Между B' и C он прикладывал замедляющую для положительных ионов разность потенциалов $V_3 < V_2$. Легко видеть, что так как V_3 меньше, чем V_2 , то положительные ионы, несмотря на это задерживающее поле, все же дойдут до электрода C : скопленная ими в пространстве BB' энергия V_2e больше V_3e — той энергии, которую они потеряют в пространстве $B'C$. Зато фотоэлектроны не смогут слететь с электрода C , так как электрическое поле V_3 помешает им.

Действуя по первому способу, мы получаем кривую I рис. 3, по второму — кривую II того же рис. Очевидно, V_R отвечает потенциалу свечения, V_J — потенциалу ионизации.

Таким путем удалось отделить явление свечения от ионизации, и этот способ является пригодным как для исследования энергии ионизации, которую в вольтах будем обозначать в дальнейшем через V_J , так и для энергии свечения, которую будем обозначать через V_R .

На кривой I можно заметить перегиб в точке a , которая соответствует как раз потенциалу ионизации, получаемому из кривой II. Причина такого резкого увеличения тока ясна: начиная с этих скоростей появляется ионизация, и первоначальный фотоэлектрический ток усиливается током ионизации. Таким образом, уже из первой кривой можно найти оба порога V_R и V_J . Кривая II нужна лишь для того, чтобы убедиться в том, чему эти потенциалы соответствуют: свечению или ионизации. При более детальном экспериментальном изучении интервала $c-a$ кривой I иногда получают на ней еще один или два перегиба, соответствующих скоростям электронов V'_R и V''_R вольт. Это указывает, что при этих критических скоростях бомбардирующие электроны вызывают новые типы возбуждения атомных электронов, которые начинают испускать более сильно действующий, в фотоэлектрическом смысле, свет, т.-е. свет более короткой длины волны.

Точно так же и в части $a-b$ кривой I иногда наблюдают еще один перегиб, соответствующий второму потенциалу ионизации. Однако, как мы увидим ниже, это бывает лишь в тех случаях, ко-

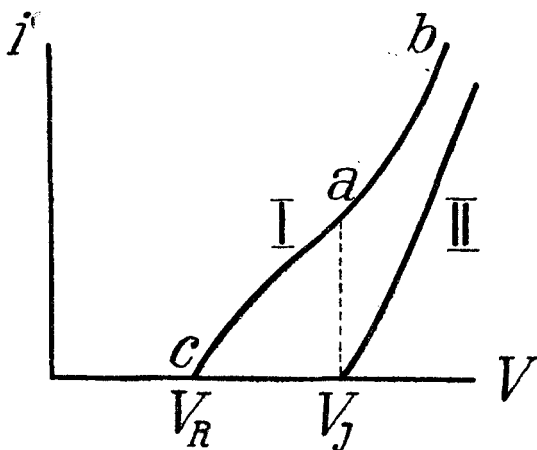


Рис. 3.

гда газ неоднороден и состоит из двух родов молекул, обладающих, конечно, разными потенциалами ионизации.

Итак из данных, полученных этим методом, следует, что электроны пучка при энергии, меньшей V_R вольт, вообще не вызывают свечения, а значит, и возбуждения атомных электронов. Начиная с энергии V_R вольт, они производят определенный тип возмущения атомного электрона, выражающийся в испускании атомного света. При энергии V_R первичные электроны начинают вызывать новый тип возмущения, выражающийся в испускании атомного света более короткой длины волны. Наконец, начиная со скоростей, равных V_L , внутриатомный электрон под действием свободного покидает атом, — происходит явление ионизации.

Для каждого рода атомов и молекул величины V_R , V'_R и V_L имеют свое определенное значение.

Для ртути, например, по этому методу найдены значения $V_R=4,9$ вольта, $V'_R=6,7$ вольта, $V_L=10,4$ вольта.

Метод II. Этот метод был впервые применен Франком и Герцем; главные результаты были получены Мак-Ленаном. Установка та же, что изображена на рис. 1. Только электроды находятся в кварцевом сосуде. Это делается для того, чтобы можно было наблюдать с помощью кварцевого спектрографа ультрафиолетовый свет, испускаемый атомами при бомбардировке их электронами заданной скорости.

Исследования по II методу сводятся к спектроскопическому исследованию света, испускаемого атомами при бомбардировке их электронами разных скоростей. Оказалось, что все пары металлов ведут себя так: при скоростях меньших, чем потенциал свечения V_R , найденный по предыдущему методу, атомы, согласно с изложенными выше данными, света совсем не испускают. Начиная со скоростей бомбардирующих электронов, равных V_R , возникает свет, состоящий из строго монохроматических колебаний. В спектре наблюдалась только одна линия. Соответствующую длину волны будем в дальнейшем обозначать через λ_r . Наконец, при скоростях, равных V_L , появляется весь линейчатый спектр данного пара.

Что касается длины волны λ_r , то она совпадает всегда с одной из главных линий спектра поглощения данного пара. Для ртути $\lambda_r=2536 \text{ \AA}$ (ангстрем= 10^{-8} см.). Появление ее происходит при $V=4,9$ вольта, что совпадает со значением V_R , найденным по I методу. То обстоятельство, что этим методом не наблюдались линии, соответствующие вторым потенциалам свечения, и также аналогичные линии в некоторых газах, как-то: гелии, аргоне и др., как мы увидим ниже, объясняется слишком короткой длиной волны этого излучения, для которого кварц уже перестает быть прозрачным.

Метод III применялся, главным образом, Франком и Акессоном и заключался в измерении тех потерь энергии, которые испытывают электроны, бомбардирующие атом при столкновении с ним.

Установка изображена на рис. 4. A — испускатель, B — диафрагма для выделения узкого пучка электронов, C — сетка, D — сплошной электрод. Между A и B налагается разность потенциалов V_1 вольт, так что электроны влетают сквозь отверстие в B в пространство BC со скоростью V_1 вольт. В пространстве BC поля нет (B и C при одном потенциале). Здесь электроны сталкиваются с молекулами газа или пара, плотность которого подбирается так, чтобы на пути BC электрон в среднем встретил не больше одного атома. Далее электроны вступают сквозь ячей сетки в пространство CD и попадают на электрод D . Количество электронов, попадающих на D , измеряется по силе тока между D и A .

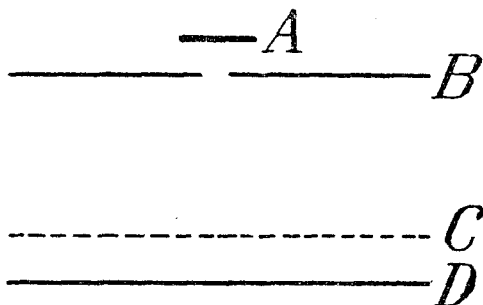


Рис. 4.

Электроны поступают в пространство DC с разными скоростями, так как при столкновении с молекулами в BC они теряют ту или иную часть своей энергии. Скорости этих электронов в этом пространстве измеряются следующим способом.

Между C и D создается поле, задерживающее влетающие сквозь ячей сетки C электроны. Если это поле создается разностью потенци-

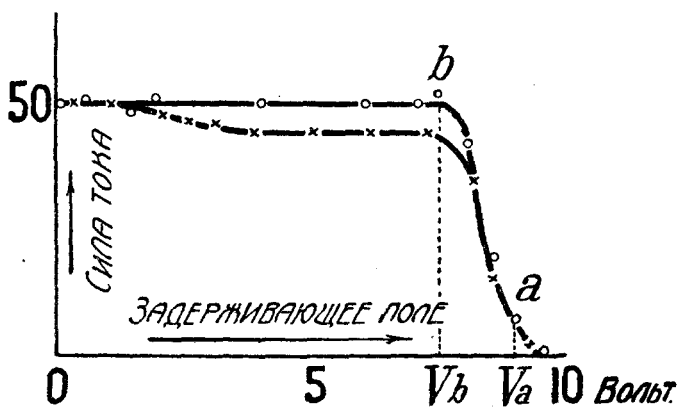


Рис. 5.

алов V_2 между C и D , то очевидно, что все электроны, проходящие сквозь сетку C со скоростями, большими чем V_2 вольт, преодолеют задерживающее поле и достигнут электрода D . Те же из них, которые при вхождении в пространство CD обладают скоростями, меньшими чем V_2 вольт, не смогут дойти до электрода D и повернут назад к сетке. Изменяя силу тока между D и A в зависимости от задерживающего поля V_2 между D и C при заданном поле V_1 между A и B , получают кривые

типа, изображенного на рис. 5. Здесь кривая, проведенная через кресты, соответствует ртутному пару; кривая, проведенная через кружки, — вакууму (пары ртути вымораживались путем охлаждения); начальная скорость $V_1 = 10$ вольт. По оси абсцисс отложены задерживающие потенциалы V_2 , по оси ординат — соответствующие силы тока между D и A , т.е. величины, пропорциональные числу электронов, попадающих на электрод D . Ординаты любой точки кривой, напр. a , дают число электронов, достигающих D при задерживающем поле V_a , т.е. число электронов, которые обладают скоростями, большими или равными V_a вольт. Таким же образом ордината точки b есть число электронов, обладающих скоростями, большими или равными V_b вольт. Следовательно число электронов, скорости которых находятся в промежутке между V_e и V_b будет пропорционально $i_a - i_b$. Очевидно, всякой разности ΔV_R по оси абсцисс соответствует разность ординат кривой Δi_R . Это Δi_R пропорционально числу электронов, скорости которых заключаются в интервале ΔV_R . Легко построить таким

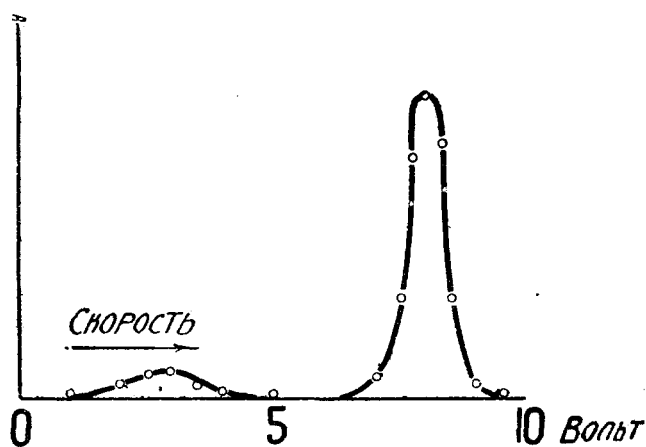


Рис. 6.

образом графически кривую зависимости Δi от V . А так как Δi_R пропорционально числу электронов, обладающих скоростями V_R , то кривая эта указывает, какая часть электронов обладает той или иной скоростью. Таким путем из кривой для ртутного пара рис. 5 мы получим кривую рис. 6. Эта кривая показывает, что по-

чти все электроны по прохождении сквозь слой пара имеют скорости либо несколько меньшие 5 вольт, либо около 10 вольт.

А так как начальные скорости электронов $V_1 = 10$ вольтам, то очевидно, что потери энергии, претерпеваемые электронами при столкновении, могут быть только вполне определенными величинами, а именно либо $10 - 5 = 5$ вольт, либо 0.

Более детальное изучение распределения скоростей дает кроме двух максимумов еще целый ряд других, которые указывают на возможные порции передачи энергии атомам. Эти порции, очевидно, находятся из разностей между начальной энергией электронов V_1 и энергией, соответствующей электронам, находящимся в том или ином максимуме на кривой, подобной рис. 5. Эти разности всегда постоянны, независимы от значения начальных скоростей электронов V_1 , определяемой разностью потенциалов между A и B .

Итак, передача энергии первичного летящего электрона внутриатомному происходит только определенными порциями. Оказалось, что эти порции для каждого вещества в точности равны потенциалам свечения и ионизирующему потенциалу этого вещества, найденным методами I и II. В частности для ртути порции эти были равны 5 вольтам, 6,7 и 10,5 вольт, что совпадает со значениями V_R , V_R' и V_L . Однако кроме того было обнаружено еще несколько критических значений V_R'' , V_R''' , отвечающих остальным потенциалам свечения, которые не были обнаружены I и II методами.

В исследованиях распределения скоростей при потенциале V_1 , меньшем первого потенциала свечения V_R (для ртути меньше 5 вольт), было обнаружено, что электроны совсем не теряют энергии при столкновении, отражаясь от атомов, как упругие тела. Итак V_R есть наименьшая порция энергии, которую может передать свободный электрон атомному.

Метод IV. Метод этот, впервые примененный в 1914 году, основан на том факте, что первичные электроны до скоростей, равных потенциалу свечения благородного газа или металлического пара, упруго (без потери скорости) отражаются от молекул. При скоростях же, равных V_R , теряют всю свою скорость.

Опыты производились в цилиндрическом конденсаторе. По оси его была натянута платиновая нить, накаливаемая током и испускающая электроны. Вокруг нее на расстоянии 1—2 см. находится сетчатый цилиндр; вокруг этого цилиндра на расстоянии 2—3 мм. находится второй сплошной цилиндр. Между нитью и сеткой налагается ускоряющее для электронов поле V_1 ; между сеткой и сплошным цилиндром прикладывается замедляющее для электронов поле V_2 . Потенциал V_2 должен быть подобран меньше искомого потенциала V_R . Конденсатор наполнен газом или паром при сравнительно большом давлении порядка 0,1—1 мм. ртутного столба. При таких давлениях первичные электроны претерпевают много столкновений с молекулами на пути от нити к сетке. Измерения заключаются в том, что измеряется гальванометром количество электронов, попадающих на сплошной цилиндр в зависимости от величины V_1 .

Пусть $V_1 < V_R$. При указанных давлениях электроны претерпевают много столкновений с молекулами на пути к сетке. Однако в силу того факта, что при скоростях, меньших V_R , электрон совершенно упруго (без потери энергии) отражается от молекул, скорость электрона будет определяться потенциалом того места конденсатора, где электрон в данный момент находится; когда он дойдет до сетки, его скорость в вольтах будет $= V_1$. Сквозь ячеи сетки он попадает во вторую часть конденсатора между сеткой и цилиндром, где приложено замедляющее для электронов поле V_2 . Если $V_2 > V_1$, тока не будет, — электроны все вернутся к сетке. Если $V_1 = V_2$, то часть электронов попадет на цилиндр и создаст ток. Так будет происходить до тех пор, пока $V_1 < V_R$; когда $V_1 = V_R$, то у самых ячеек сетки первичные электроны передадут всю

энергию при ближайшем столкновении электрону молекулы; энергия эта пойдет на испускание света. Таким образом первичные электроны потеряют у ячеек сетки всю свою скорость и потому не смогут преодолеть поле V_2 . Ток между цилиндром и нитью опять прекратится. При $V_1 > V_R$ потеря скорости электронами будет происходить внутри цилиндра в том месте, где $V = V_R$. У ячеек сетки электроны, очевидно, будут иметь скорость $V_1 - V_R$; когда эта величина будет равна V_2 , то вновь потечет ток. Он исчезнет, когда V_1 будет $= 2V_R$ и т. д. В результате получается кривая зависимости тока i между цилиндром и нитью такого типа, как это изображено на рисунке. Эта кривая относится к ртутному пару. Первый максимум получается при $V_1 \approx 5$ (рис. 7), второй при $V_1 \approx 10$, третий при $V_2 \approx 15$. Расстояния между максимумами равны, очевидно, искомого потенциалу свечения, в данном случае 4,9 вольт, что совпадает с величинами, полученными по I, II и III методам.

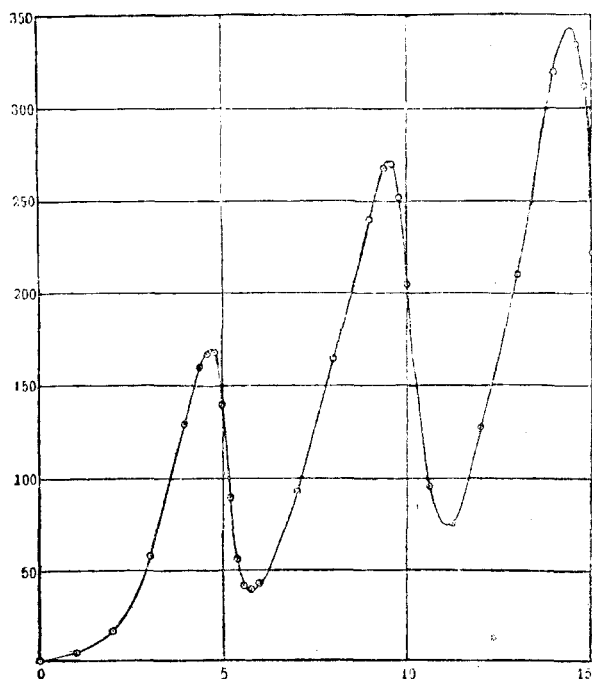


Рис. 7.

§ 2. Результаты измерения для паров металлов.

Исследования потенциалов ионизации и излучения были сделаны для большинства паров металлов первой и второй группы (щелочных и щелочно-земельных). Пары этих металлов одноатомны.

Результаты этих исследований могут быть резюмированы так:

1) Электрон, обладающий энергией, меньшей чем V_R вольт, упруго (без потери энергии) отражается от атома, т.-е. совершенно не входит в обмен энергией с внутриатомным электроном.

2) Электрон, обладающий энергией, равной V_R вольт, целиком передает ее при столкновении внутриатомному электрону, при чем атом испускает монохроматическое излучение, длину волны которого обозначим через λ_r , а частоту — через ν_r .

3) Наблюдаются также для каждого пара, кроме V_R , еще несколько порогов V'_R, V''_R и т. д., которые определяют собой порции энергии, которые может электрон передавать атому. При энергии электрона V'''

атом испускает излучение, в котором, кроме частоты ν_r , встречается частота ν'_r , большая, чем ν_r .

4) Электрон, обладающий энергией, равной V_L вольт, ионизует атом при встрече.

5) Частоты ν_r , ν'_r и т. д. совпадают с линиями серии поглощения данного пара, при чем между частотами ν_r , ν'_r этих линий и потенциалами V_R , V'_R имеет место соотношение $h\nu_r = \frac{eV_R}{300}$, $h\nu'_r = \frac{eV'_R}{300}$ и т. д., где h — константа Планка.

6) Между ионизирующим потенциалом и границей оптической серии, первые члены которой суть ν_2 и ν'_2 существует соотношение $h\nu_g = \frac{V_g e}{300}$, где ν_g — частота наиболее короткой линии (границы) серии поглощения. При ионизации атома всегда наблюдается испускание всего линейчатого спектра данного пара.

В таблице I даны результаты измерений для различных паров; кроме наблюдаемых значений, мы приводим и вычисленные ν_r , ν'_r , ν_g из соотношения $h\nu_r = \frac{eV_R}{300}$, $h\nu'_r = \frac{eV'_R}{300}$, $h\nu_g = \frac{eV_g}{300}$, где ν_r , ν'_r и ν_g суть частоты первой, второй и последней линии серии поглощения или, что то же, непосредственно наблюдаемые частоты спектров, испускаемых атомами при бомбардировке электронами с энергией V_R , V'_R , V_L вольт. Как видно, вычисленные и наблюдаемые значения вполне хорошо совпадают. В одном из столбцов приведены длины волн, соответствующие частотам ν_r , ν'_r и ν_g , при чем в тех случаях, когда соответствующая ν подчеркнута, излучение действительно наблюдалось при бомбардировке электронами, начиная со скоростей V_R или V'_R ; в других случаях числа взяты прямо из оптических данных о длинах волн первого, второго и последнего числа серии поглощения данного пара.

Следует обратить внимание на тот факт, что электрон может передавать энергию внутриатомному электрону только строго определенными порциями. Этот экспериментальный факт стоит в прямом противоречии с обычными представлениями механики и электродинамики и, очевидно, находится в связи с особым рода законами внутриатомных движений.

Оказалось, что все шесть указанных результатов могут быть выведены из теории атома Бора и являются наглядным экспериментальным подтверждением этой теории.

§ 3. Объяснение изложенных фактов из атомной теории Бора.

Мы не можем в настоящей статье излагать основы теории Бора. Для ознакомления с ней следует обратиться к специальным статьям, которые в достаточном числе имеются в русской литературе¹⁾. Мы на-

¹⁾ См., напр., статью П. Эпштейна. Применение учения о квантах к теории спектральных серий. Успехи Физических наук, т. II, вып. 1.

ТАБЛИЦА I.

V_R				V_J		
Металл.	Наблюд.	Вычисл.	λ_R	Набл.	Выч.	Граница серии 1,5S λ_J
Na	2,13	$\left\{ \begin{array}{l} 2,092 \\ 2,094 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \underline{5895,94^1} \\ \underline{5889,97^1} \end{array} \right.$	5,13	5,11	2412,13
K	1,55	$\left\{ \begin{array}{l} 1,602 \\ 1,609 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \underline{7699,01^1} \\ 7664,91^1 \end{array} \right.$	4,1	4,32	2856,7
Rb	1,6	$\left\{ \begin{array}{l} 1,55 \\ 1,58 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7947,6^1 \\ 7800,3^1 \end{array} \right.$	4,1	4,55	2968,4
Cs	1,48	$\left\{ \begin{array}{l} 1,38 \\ 1,45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8943,5^1 \\ 8521,1^1 \end{array} \right.$	3,9	3,87	3184,3
Mg	$\left\{ \begin{array}{l} 2,65 \\ 4,42 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,7 \\ 4,33 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4572,65^2 \\ 2853,06^3 \end{array} \right.$	7,75	7,61	1621,7
Ca	$\left\{ \begin{array}{l} 1,90 \\ 2,85 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,88 \\ 2,92 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6574,59^2 \\ 4227,9^1 \end{array} \right.$	6,01	6,09	2027,56
Zn	$\left\{ \begin{array}{l} 4,18 \\ 5,65 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,01 \\ 5,77 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3076,88^2 \\ 2139,33^1 \end{array} \right.$	9,5	9,35	1319,98
Cd	$\left\{ \begin{array}{l} 3,95 \\ 5,35 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,78 \\ 5,39 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \underline{3076,88^2} \\ 2288,79^1 \end{array} \right.$	9,0	8,95	1378,69
Hg	$\left\{ \begin{array}{l} 4,9 \\ 6,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,86 \\ 6,67 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2537,4^2 \\ 1849,6^1 \end{array} \right.$	10,38	10,39	1187,96

¹ Серийные термы 1,5S — 2P.

² " " 1,5S — 2p₂.

³ " " 1,5S — mp.

помним только некоторые результаты ее, необходимые для объяснения изложенных фактов.

С точки зрения механики возможны, очевидно, при соответствующих скоростях, всякие орбиты внешних электронов, лишь бы скорость была такова, что центробежная сила уравнивала притяжение электрона внутрь атома. По теории Бора, не все из этих орбит возможны, а лишь совершенно определенные, для которых момент количества движения равен целому кратному $\frac{h}{2\pi}$ т.-е. $n \frac{h}{2\pi}$, где n — целое число; n есть номер орбиты: на первой, наиболее близкой, $n=1$, на второй $n=2$ и т. д.

Только по этим избранным орбитам может вращаться электрон. Это первое утверждение Бора. Вращаясь по каждой такой орбите, электрон обладает совершенно определенной энергией — суммой его потенциальной и кинетической энергии. Эта энергия зависит от номера орбиты n и уменьшается с уменьшением n . На орбите с $n=1$ потенциальная энергия электрона наименьшая, а так как все процессы стремятся идти в сторону уменьшения потенциальной энергии, то естественно, что именно эта орбита является наиболее устойчивой, и при всяком удобном случае электроны будут стремиться переходить на эту нормальную орбиту. Итак, в нормальном состоянии атома электроны обращаются по ближайшей нормальной орбите.

Имея в виду высказанные утверждения, нетрудно показать, что в полном согласии с ними находится тот факт, что первичный электрон может передавать атому свою энергию лишь совершенно определенными порциями. Действительно, согласно утверждению теории Бора, электрон может обращаться только по совершенно определенным орбитам. Энергия электрона на орбите n обозначена через W_n , при чем для всякого атома данного вещества это есть вполне определенная величина (которую даже можно численно вычислить из теории Бора). Рассмотрим, что произойдет в результате столкновения электрона, обладающего энергией W_0 , с атомным электроном, находящимся на нормальной орбите и обладающим, следовательно, энергией W_1 . Внешний электрон не может, очевидно, получить энергию от атомного электрона, ибо это вызвало бы уменьшение энергии этого последнего и приближение его к центру атома, что невозможно по основному утверждению, что та орбита, на которой электрон находится перед столкновением, есть самая близкая к ядру, возможная устойчивая орбита. Следовательно, при столкновении возможна лишь передача посторонним электроном всей или части своей энергии атомному электрону. Этот последний, получив избыток кинетической энергии, очевидно, удалится от центра атома на такое расстояние, чтобы центробежная сила уравновешивала снова притяжение. А так как, согласно теории Бора, не всякие орбиты возможны, а лишь совершенно определенные, то, очевидно, что атомный электрон может воспринять не любую энергию, а лишь такую, при которой он удалится на одну из этих орбит. Эти порции энергии, очевидно, по величине будут равны $W_n - W_1$, где W_n может принимать ряд значений, соответствующих ряду возможных орбит.

Следовательно, посторонний электрон либо совсем не теряет своей энергии при столкновении, либо теряет ее порциями, равными $W_n - W_1$. Наименьшее количество энергии, которое может передать атому электрон, соответствует переносу атомного электрона с первой орбиты на вторую. Если энергия электрона $W_0 < W_2 - W_1$, то, очевидно, при столкновении переход электрона на вторую орбиту невозможен, а зна-

чит, и вообще невозможна передача энергии. Первичный электрон, движущийся с энергией $W_0 < W_2 - W_1$, будет упруго, без потери энергии, отражаться от атома, что совпадает с изложенными выше опытными данными, резюмированными в §1 и §2. Электрон, обладающий энергией $W_0 = \frac{Ve}{300} = W_2 - W_1$, может передать свою энергию атомному

электрону; потенциал V , определяемый из соотношения $\frac{Ve}{300} = W_2 - W_1$, и есть, очевидно, та величина, которую мы называли потенциалом свечения V_R (для ртути 4,9 вольт). Если $\frac{Ve}{300} > W_2 - W_1$ и $< W_3 - W_1$, электрон передает атомному электрону лишь часть своей энергии в количестве $\frac{V_a e}{300} = W_2 - W_1$, а избыток сохраняет; это соответствует результатам опыта.

Если $\frac{Ve}{300} = W_3 - W_1$, опять может произойти полная передача энергии атомному электрону. Определенное из этого соотношения V есть второй потенциал свечения, обозначенный выше через V_R (для ртути 6,7 вольт) и т. д. Для переноса атомного электрона в бесконечность, или, что то же, для ионизации атома, необходима энергии $W_\infty - W_1$. Следовательно, потенциал ионизации определится из соотношения $\frac{V_{je}}{300} = W_\infty - W_1$. По определению, потенциальная энергия есть та работа, которую надо совершить, чтобы данное тело из бесконечности перенести на данную орбиту. Так как электрон есть отрицательно заряженное тело, остальная же часть атома заряжена положительно (нейтральный атом без электрона обладает положительным зарядом), то для приближения из бесконечности на данную орбиту не только не затрачивается энергия, но, наоборот, выделяется: электростатические силы притягивают электрон, поэтому потенциальная энергия имеет отрицательное значение. Не следует этим смущаться, так как в действительности мы имеем дело всегда с разностью потенциальной энергии, а не с абсолютным их значением, и отрицательное значение есть просто результат определения.

Энергия $W_n = U + T_n$, где T_n — кинетическая и U_n — потенциальная энергия электрона. Из общих механических соображений можно показать, что при вращении под действием силы Кулона $T_n = \frac{1}{2} |U_n|$, где $|U_n|$ есть абсолютное значение потенциальной энергии. Следовательно, $W_n = \frac{1}{2} |U_n| + U_n$, а так как, согласно вышесказанному, U_n отрицательна, — $W_n = \frac{1}{2} U_n$. Следовательно, все W_n отрицательны. При этом по абсолютному значению W_n тем меньше, чем больше n , так что

разности $W_n - W_1$ положительны, как это, очевидно, и должно быть на самом деле.

При $n = \infty$, $W_{\infty} = 0$, так как потенциальная энергия W_{∞} , очевидно, равна 0, по определению потенциальной энергии; кинетическая же — на бесконечности также $= 0$. А так как $\frac{V_{Je}}{300} = W_{\infty} - W_1$,

то, согласно $W_{\infty} = 0$, мы получаем $\frac{V_{Je}}{300} = -W_1$, т.е. равен, с обратным

знаком, взятой энергии атомного электрона на нормальной орбите. Так как W_1 есть величина отрицательная, $-W_1$ есть величина положительная. Таким образом измерения потенциалов ионизации дают возможность экспериментально определить величину энергии атомного электрона в его нормальном положении на первой орбите. Если мы знаем W_1 , то из

соотношения $\frac{V_{Re}}{300} = W_R - W_1$ мы находим W_2 , т.е., зная потенциал све-

чения V_R , мы можем определить энергию электрона W_2 на второй орбите. Зная второй потенциал свечения V'_R , мы можем определить аналогичным образом W_3 и т. д. Таким образом, если правильна теория Бора, то данные о потенциалах ионизации свечения дают нам весьма ценные сведения об энергии электрона на различных орбитах. Обращаем внимание, что положительная величина $-W_1$ больше всякой другой $-W_n$.

Насколько же подтверждается атомная теория Бора изложенными опытами? Пока это подтверждение лишь качественное, именно наблюдается передача энергии атомному электрону лишь совершенно определенными порциями, что совпадает с требованием теории Бора.

Переходим к количественным совпадениям. Для этого вспомним второе основное утверждение Бора. Если атомный электрон возбужден и находится на орбите со значком n , то при этом, как было указано, он стремится перейти на орбиту с меньшей энергией, т.е. на более близкую, с меньшим номером, например на m -ую, где $m < n$. Куда же при этом тратится энергия $W_n - W_m$. По представлению Бора, она переходит в энергию световую, в электромагнитную. При всяком переходе электрона с более отдаленной на более близкую орбиту происходит элементарный акт испускания света. Второе утверждение Бора заключается в том, что при этом излучается монохроматический свет, частоты ν , и что частота эта определяется соотношением $h\nu = W_n - W_m$.

Отсюда следует, что частота света, испускаемого электроном при переходе со второй орбиты на первую, определяется соотношением $h\nu_2 = W_2 - W_1$ или, согласно сказанному выше, $h\nu_2 = eV_R$, где V_R — первый потенциал свечения.

Мы видели, что опыты показали, что действительно электроны со скоростями V_R вызывают свечение при ударе об атом, что свечение

это монохроматическое и что частота ν_r этого колебания действительно подчиняется соотношению $h\nu_r = \frac{eV_R}{300}$. Таким образом здесь мы имеем дело с количественным подтверждением теории Бора.

Уже много лет тому назад оптики расположили все линии линейчатых спектров, испускаемых различными газовыми парами, в серии. Оказалось, что все частоты ν_n линий, группирующихся в одной серии, могут быть выражены формулой $\nu_n = -A_n + A_m$, где A_m — постоянное число, а A_n меняется по простому закону от одной линии к другой. Возьмем такую серию, для которой A_m наибольшее, и назовем его A_1 ; тогда для этой серии $\nu_n = -A_n + A_1$. Численное значение A_n быстро уменьшается с увеличением n и в пределе $= 0$. Линии серии сперва далеко расположенные друг от друга в спектре, постоянно сливаются. Граница серии, т.-е. частота линии с наиболее короткой длиной волны, очевидно, определяется соотношением $\nu_r = A_1$.

Легко понять, как получаются такие сериальные законы из теории Бора. Если мы положим $A_1 = -\frac{W_1}{h}$ и $A_n = -\frac{W_n}{h}$, то получаем $\nu_n = -\frac{W_n}{h} + \frac{W_1}{h}$ или $h\nu_n = W_1 - W_n$, т.-е. формулу Бора. Таким образом $A_1 = -\frac{W_1}{h}$. А так как потенциал ионизации $V_i = \frac{300W_1}{e}$, то мы получаем связь между границей серии и потенциалом ионизации $V_i = \frac{300 h A_1}{e}$ или $\frac{V_i e}{300} = \nu_r h$. Именно этому соотношению удовлетворяют опытные данные.

Следует заметить еще, что частота, определяемая соотношением $h\nu_1 = \frac{eV_R}{300}$ и наблюдаемая при бомбардировке атомов электронами со скоростями $V_R \geq V_i$, очевидно, должна быть первой линией той серии, граница которой вычисляется из соотношения $h\nu_r = \frac{eV_i}{300}$; действительно во всех парах, для которых сериальные законы достаточно изучены, это требование выполняется. Серия $\nu_n = -A_n + A_1$ была нами выбрана с наибольшим значением A_1 , т.-е. эта серия действительно должна соответствовать переходам электронов со второй, третьей, четвертой и т. д. орбит на первую, так как именно для этой орбиты величина $-W_1$ имеет наибольшее значение.

Обращаемся к вопросам, почему при ионизации наблюдается испускание всего линейчатого спектра данного пара. Дело в том, что ионизованный атом спустя некоторое время встречается с тем или иным электроном и притягивает его. Происходит явление, известное под названием рекомбинации. Именно при этом явлении и излучается свет, так как здесь происходит переход потенциальной энергии электрона в световую. При акте же ионизации энергия не выделяется, а

поглощается и никакого свечения быть не может. В результате рекомбинации мы получаем опять атом с нормальной орбитой электрона и энергией W_1 . Таким образом при рекомбинации теряется энергия $W_\infty - W_1$. Однако переход электронов снаружи атома внутрь может происходить различными путями. Электрон может задерживаться по пути на тех или иных орбитах или, наконец, без задержки пройти прямо на нормальную орбиту. В зависимости от этого он будет испускать различные линии спектра. Например, если он задержится на орбитах 8, 4, 2, то он испустит четыре линии, соответствующие частотам

$$\nu = \frac{W_\infty - W_8}{h}, \frac{W_8 - W_4}{h}, \frac{W_4 - W_2}{h}, \frac{W_2 - W_1}{h}.$$

При большом числе рекомбинаций мы получим всевозможные частоты, определяемые соотношением $\nu_n = \frac{W_\infty - W_n}{h}$, т.е. все линии всех серий спектра данного пара. Остается разъяснить тот факт, что частота света, испускаемого при бомбардировке электронами с энергиями V_R, V'_R , во всех известных случаях совпадает с линиями серии поглощения данного пара. Поглощение света атомами происходит, по Бору, особенно интенсивно в том случае, если частота падающего света связана с энергиями орбит таким соотношением: $h\nu = \frac{W_n - W_1}{h}$. Сле-

довательно, если освещать пар сплошным спектром, то по прохождении света через пар в нем будут отсутствовать те линии, которые удовлетворяют указанному соотношению. Все линии поглощения отвечают переходам электрона с нормальной первой орбиты на одну из следующих. Так, первая линия поглощения определяется соотношением $h\nu_1 = W_2 - W_1$, вторая $h\nu_2 = W_3 - W_1$. Но ведь при ударе электрона об атом порции передаваемой энергии $\frac{V_{Re}}{300}, \frac{V'_{Re}}{300}, \frac{V_{Je}}{300}$ определяются тем же соотношением $\frac{V_{Re}}{300} = W_2 - W_1; \frac{V'_{Re}}{300} = W_3 - W_1$ и т. д., а испускаемый атомами под влиянием этих ударов свет определяется соотношением $h\nu_2 = W_2 - W_1$ и т. д.; отсюда ясно, почему эти линии должны совпадать с линиями поглощения.

Если возбуждать атомы весьма интенсивно, так что, несмотря на тенденцию электронов возвращаться на нормальную орбиту, все же в каждый данный момент иметь достаточное число возбужденных атомов с электронами, находящимися, например, на второй орбите, то, очевидно, такой пар будет поглощать не только серию $\nu_n = \frac{W_n - W_1}{h}$, соответствующую нормальному состоянию атома, но и серию $\nu_{n2} = \frac{W_n - W_2}{h}$, соответствующую поглощению света возбужденными атомами (для них, очевидно, вторая орбита обладает всеми свойствами первой орбиты в нормальном состоянии). Если возбужденные атомы имеют электроны не

только на второй, но и на всех других орбитах в достаточном количестве, то будут поглощаться таким паром все линии, какие он испускает. Именно, такое явление и наблюдалось. Рассматривали свет от ртутной дуги сквозь другую ртутную дугу. В ртутной дуге происходит весьма сильное возбуждение и ионизация атомов ртути. Оказалось, что почти все линии, испускаемые первой ртутной дугой, в большей или меньшей степени поглощаются, проходя через вторую, в то время как невозбужденный ртутный пар поглощает только одну ультрафиолетовую серию. Этот опыт, несмотря на свой качественный характер, является хорошим подтверждением воззрений Бора.

Нам представляется, что результаты настоящего параграфа не только подтверждают теорию Бора, но могут рассматриваться и как экспериментальное ее обоснование.

§ 4. Некоторые результаты опытов в газах.

а) Одноатомные газы.

Приводим результаты измерений в гелии и аргоне. — В гелии были получены два критических потенциала: потенциал свечения $V_R = 20,5$ вольта и ионизации $V_I = 24,5$ вольта. Если вычислить из потенциала свечения длину волны света, который должен испускаться, то она окажется равной 606 ангстремов. Длина волны границы серии, вычисленная из потенциала ионизации, $\lambda_g = 490 \text{ \AA}$. Первая из этих линий, согласно теории Бора, должна быть первым членом серии $\nu_n = \frac{W_\infty - W_1}{h}$, а вторая — последним. Таким образом вся серия должна лежать в пределах длин волн от 490 до 600 $\text{\AA}$, т.-е. в крайней ультрафиолетовой части спектра. Экспериментирование с такими короткими длинами волн очень трудно. Однако Лайману (Lyman) удалось найти оптическим путем первый член этой ультрафиолетовой серии гелия, при чем длина волны оказалась равной приблизительно 600 $\text{\AA}$, что, как видно, хорошо согласуется с вычисленным значением. Ричардсон и Баццони косвенным путем (по скоростям фотоэлектронов, испускаемых металлом под действием светящегося гелия) нашли граничный член серии, т.-е. наиболее короткую длину волны, испускаемую гелием. Оказалось, что она лежит в пределах 420—470 $\text{\AA}$. Согласие с величиной, вычисленной из потенциала ионизации, здесь не такое хорошее, но все же удовлетворительное, если принять во внимание трудность и неточность опытов Ричардсона.

В аргоне были найдены также два критических потенциала: свечения — 11,5 вольта, ионизации — 15,1 вольта. Длина волны λ_g , вычисленная из потенциала ионизации, равна 817 $\text{\AA}$. Эта длина волны, очевидно, должна быть самой короткой в спектре аргона. Лайман, исследуя спектр аргона, нашел, что он кончается на длине волны 800 $\text{\AA}$, что весьма хорошо совпадает с вычисленным значением.

б) Простые двухатомные газы.

Водород. В водороде, с несомненностью, найдены три критических потенциала. В различных опытах численные значения этих потенциалов варьируют в пределах 1,5 вольта. Возьмем данные Фута и Молера. Они получают один потенциал свечения, равный 10,4 вольт, и два потенциала ионизации $V_L = 13,3$ вольта и $V_L' = 16,5$ вольта.

Здесь впервые мы сталкиваемся с существованием двух потенциалов ионизации. Это, как будто, не укладывается в рамки изложенной теории, однако нужно помнить, что мы впервые здесь имеем дело с двухатомным газом. Существование двух потенциалов ионизации легко объяснить, если предположить, что в опытах водород отчасти состоял из атомов — был частично диссоциирован. Известно из термодинамики, что двухатомный водород при высоких температурах распадается на атомы, превращаясь отчасти в одноатомный газ. Кроме того известно, что водород, выделяющийся при электролизе, состоит из атомов, которые только с течением времени соединяются в молекулы. В излагаемых опытах водород непрерывно протекал через измерительный прибор, при чем он либо поступал в прибор сквозь накаливаемый палладиевый наперсток, либо непосредственно через кран, где производилось добывание водорода путем электролиза. Таким образом всегда было возможно присутствие в измерительном приборе, кроме двухатомных молекул водорода, и небольшого числа атомов водорода. Именно, к ним следует отнести потенциал V_L , при котором наблюдалась первая слабая ионизация. Чтобы проверить правильность такого предположения, сравним полученное нами число 13,3 вольта с величиной $h\nu_{300}/e$ где ν_{300} — граница лаймановской серии водорода. По этой формуле мы получаем 13,5 вольта. Если принять во внимание погрешность опыта при определении ν , то совпадение следует считать очень хорошим. Вычислив длину волны первого члена серии $\nu = \frac{W_n - W_1}{h}$ (серия

Лаймана), для атома водорода мы получим по формуле первый потенциал свечения 10,2 вольта, что весьма близко совпадает с экспериментальным значением — 10,4 вольта. Таким образом, действительно, V_R и V_L относятся к атомам водорода.

Второй потенциал ионизации V_L' , при котором происходит интенсивная ионизация, относится к ионизации двухатомных молекул водорода. При ионизации водородной молекулы один из атомов, составляющих ее, теряет электрон. В результате мы будем иметь молекулярный ион водорода. Однако можно думать, что электрон, вызывающий ионизацию, не ограничивается удалением одного электрона из молекулы, но одновременно разбивает и самую молекулу на атомы, так что в результате ионизации мы получаем нейтральный атом водорода и одноатомный ион водорода. Опыты по измерению размеров водородных ионов заставляют предпочесть именно эту вторую точку зрения. Если это так,

то для ионизации молекулы энергия бомбардирующего электрона должна быть равна энергии, необходимой на расщепление молекулы водорода на атомы (так называемая работа диссоциации, известная из термохимии), плюс энергия, необходимая для ионизации водородного атома, равная $V_{J'}$, т.-е. между работой диссоциации D вольт и двумя потенциалами ионизации, V_J и $V_{J'}$ должна существовать зависимость $V_{J'} = V_J + D$ или $D = V_{J'} - V_J$. Так как нам известны V_J и $V_{J'}$, находим $D = 3,2$ вольта. Согласно термохимическим данным, для диссоциации водородной молекулы нужно затратить $Q = 80.000$ калорий. На одну молекулу, следовательно, нужно затратить $\frac{Q}{N}$ где N — число молекул в грамм-молекуле,

равное $60 \cdot 10^{22}$. Помножив на термический эквивалент, найдем в эргах эту энергию и, переведя ее в вольты, получаем D , равное 3,6 вольта, которое близко совпадает с 3,2, вычисленным из потенциалов ионизации. Это подтверждает высказанную нами гипотезу о ионизации двухатомных молекул. Однако гораздо более определенно эта точка зрения доказывается опытами в парах иода.

Пары иода. В парах иода Ф у т и М о л е р нашли потенциал свечения, равный 2,34 вольта; С м и т и К о м п т о н — два потенциала ионизации $8 \pm 0,1$ вольта и $9,4 \pm 0,1$ вольта. Для разности они в среднем нашли значение $1,47 \pm 0,05$ вольта. Опыты производились ими при двух различных температурах паров иода: при температуре около 25^0 и 500^0 С. Оказалось, что в первом случае ионизация при 8 вольтах весьма слабая, при 9,4 — сильная. Во втором случае преобладает ионизация при 8 вольтах. Из химических данных известно, что при температуре 25^0 пары иода состоят, почти нацело, из двухатомных молекул. При 500^0 пары иода наполовину состоят из одноатомных молекул. Сопоставляя приведенные результаты, можно с уверенностью сказать, что первый потенциал ионизации относится к атомам иода, второй к молекулам. Как и в случае водорода, можно вычислить величину Q из химических данных, при чем получается для грамм-молекулы 35.000 калорий. Производя вычисления, получаем $D = 1,52$ вольта. Совпадение вычисленной и наблюдаемой величины полное.

Что касается потенциала свечения, то длина волны, вычисленная из соотношения $h\nu = \frac{eV}{300}$ оказывается всего на 4^0_0 отличается от самой короткой линии поглощения паров двухатомного иода, найденной Вудом.

С м и т и К о м п т о н произвели с парами иода еще один опыт, хорошо подтверждающий высказанные в конце §.2 атомные представления. Как было указано, в сильно возбужденном паре может находиться значительное число атомов или молекул с электронами не на нормальной орбите, а на одной из следующих. Освещая иод сильным источником света, мы получаем, благодаря явлению поглощения, большое число молекул с электронами, находящимися на второй

орбите. Для этих молекул потенциал ионизации будет равен уже не — $W_1 300/e$, но — $W_2 300/e$. Разность этих двух потенциалов равна $(W_2 - W_1) 300/e$, т.-е. $= V_R$. Смит и Комптон определили потенциал ионизации освещенных паров иода и нашли, что в нем наблюдается не два, а три потенциала ионизации. Два из них совпадают с потенциалами ионизации неосвещенного, нормального иода, третий V_J'' , новый, отличающийся от V_J' на 2,66 вольта. Таким образом разность между потенциалами ионизации невозбужденных и возбужденных молекул иода равна 2,66 вольта, что весьма близко подходит к величине потенциала свечения—2,34 вольта, как это и следует по изложенным выше соображениям.

с) Галоидо-водородные соединения.

Исследование потенциалов ионизации сделаны для следующих соединений HCl , HJ и HBr . Прежде чем приводить результаты измерений, скажем несколько слов о молекулярной структуре этих двухатомных соединений. Водород и галоиды относятся к резко различным химическим группам и соединяются весьма энергично между собой. Если соединения водорода (кислоты) растворить в воде, то при электролизе этого раствора водород выделяется на отрицательном полюсе. Галоиды, наоборот, всегда выделяются на положительном. Как известно, при растворении в воде солей и кислот их молекулы диссоциируют на ионы, один из которых заряжен положительно, другой отрицательно. Водород всегда оказывается заряженным положительно, атом галоида — всегда отрицательно. В частности, при растворении HCl , HBr , HJ молекулы этих веществ распадаются на два иона — на атом водорода, заряженный положительно, и атом Cl , Br или J , заряженный отрицательно. Явление расщепления нейтральных молекул в воде на заряженные части может быть легко объяснено, если предположить, что до растворения молекула, например, HCl состоит из атома водорода без одного электрона и атома хлора, притянувшего к себе электрон водорода. С этой точки зрения химическая связь осуществляется электростатическим притяжением между разноименно заряженными атомами. Как известно, сила притяжения зависит от природы среды, в которой эти заряженные тела находятся, именно обратно-пропорционально диэлектрической постоянной среды. Эта величина для воды очень велика, больше, чем для всех других тел, и равна 81. Поэтому сила притяжения ионов ослабевает в 81 раз при погружении молекулы в воду. Легко подсчитать, что при такой силе уже тепловых толчков молекул достаточно, чтобы разбить молекулу на составные части, т.-е. на положительный ион водорода и отрицательный ион хлора. Таким образом весьма вероятно, что пары галоидоводородных кислот имеют молекулы, состоящие из положительного иона водорода и отрицательного иона галоида, сдерживающихся силой

электрического притяжения. Имея в виду такое строение галоидо-водородов, можно с большой вероятностью предположить, что при бомбардировке их электронами достаточных скоростей может произойти распад молекулы на ее заряженные части, так как электрон, попадая, напр., между ионами молекулы, тем самым дает возможность произойти явлению, аналогичному тому, которое происходит при растворении в воде, т.-е. ослабить связь и тем самым дать возможность молекуле распасться на ионы. Если бы это было так, то процесс ионизации в галоидо-водородах отличался бы от всех предыдущих случаев. Там в результате ионизации получалось освобождение одного электрона или в случае двухатомных молекул освобождение одного электрона и диссоциация молекулы, здесь же в результате ионизации не выбивается свободный электрон, но сама молекула разбивается на два заряженных атомных иона. К такому явлению нельзя просто приложить соображения теории Бора. Однако и здесь возможна теоретическая проверка высказанной гипотезы ионизации галоидо-водородных соединений. Борн вычислил, исходя из своей теории кристаллических решеток, работу, необходимую для распада галоидо-водородных соединений на два заряженных иона. Для решения вопроса, действительно ли происходит под действием бомбардировки электронами распад молекул HCl , HBr , HI на положительный ион водорода и отрицательный галоида, сравним найденные экспериментально потенциалы ионизации с вычисленной Борном работой диссоциации галоидо-водородов на заряженные ионы. Данные приведены в таблице II.

ТАБЛИЦА II.

	HCl	HBr	HI
I_d набл.	14,4	13,8	13,4
I_d выч.	13,9	13,5	13,1

Согласие получается удивительное, если принять во внимание, что наблюдаемые величины взяты из ионизационных опытов; вычисленные же находятся по весьма сложной формуле, в которую входят всевозможные химические данные о скрытой теплоте плавления, теплоте диссоциации и т. п. величинах, ничего общего с ионизирующими потенциалами, на первый взгляд, не имеющих. Это указывает, повидимому, на правильность изложенных выше представлений о процессе ионизации галоидо-водородных соединений.

Л и т е р а т у р а.

1. Franck & Hertz. Messung der Ionisierungsspannung in verschiedenen Gasen. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1913, Jan., 34.

Методом Ленарда была обнаружена потеря скорости электронами в *He* при 20,5 V., *Ne*—17 V., *Ar*—12 V., *H₂*—11 V., *Hg*—9 V. и *N₂*—7,5 V.

2. Franck & Hertz. Über Zusammenstöße zwischen den Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben. Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, May, 457.

Новым методом была обнаружена потеря скорости в парах *Hg* при 4,9 V. Частота ν , соответствующая резонансной линии ртути $\lambda = 253,6$ мμ, будучи подставленной в квантовое соотношение $h\nu = eV$, дает $V = 4,84$ V., величину близкую к 4,9 V.

3. Franck & Hertz. Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,6 мμ durch Elektronenstöße. Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, Juni, 512.

Авторы обнаружили появление линии 253,6 мμ при бомбардировке ртутного пара 4,9-вольтными электронами.

4. Mc Lennan & Henderson. Ionization Potentials of Mercury, Cadmium and Zinc, and the Single- and Mani-lined Spektra of these Elements. Proc. Roy. Soc. London 1915, Aug. 485.

Авторы повторили опыты Франка и Герца с парами ртути, а затем *Cd* и *Zn*. Они получили линии λ 253,672 мμ в *Hg*, λ 307,599 мμ в *Zn* и λ 326,017 мμ в *Cd*, при соответствующих вольтажах 4,9 V., 3,96 V. и 3,74 V. Появление многолинейчатых спектров в парах этих металлов они наблюдали при 12,5 V. — в *Hg*, 11,8 V. — в *Zn* и 15,3 V. в *Cd*.

5. J. Tate. The Low Potential Discharge Spectrum of Mercury Vapor in Relation to Ionization Potentials. Phys. Rev. 1916, 7, 686.

Методом, аналогичным методу Франка и Герца, автор обнаружил ионизацию рт. пара при $10,0 \pm 0,3$ V., по внезапному увеличению тока. При этом появился многолинейчатый спектр *Hg*. Начиная с ~ 5 V. и $Q_0 \sim 10$ V. Спектр состоял лишь из линии 253,67 мμ. Никакого возрастания тока вблизи 5 V. не наблюдалось.

6. Goucher. Ionisation by Impact in Mercury Vapor and other Gases. Phys. Rev. 1916, 8, 561.

Пользуясь методом Ленарда и эквипотенциальным катодом, автор обнаружил ток в *H₂* при $10,25 \pm 0,1$ V, в *N₂* — при $7,4 \pm 0,1$ и *Hg* — при $4,9 \pm 0,1$ V. Кроме того он наблюдал сильное увеличение тока в рт. паре при ~ 10 V.

7. Bazzoni. Experimental Determination of the Ionisation Potential of Helium. Phil. Mag. 1916, Dec., 566.

Автор измерял ток между калящейся проволокой — катодом и коаксиальным ей цилиндром, служащим анодом. Кривые тока обнаруживают внезапный скачок около 20 V. Скачок повторяется при вольтажах, кратных 20 V.

8. Mc Lennan. On the Ionisation Potentials of Magnesium and other Metals and on Their Absorption Spectra. Proc. Roy. Soc. London 1916, Oct., 574.

Была обнаружена линия λ 285,222 мμ в парах *Mg* при вольтаже, близком к 4,5 V. Это одна из линий абсорбционного спектра *Mg*, именно первый член серии

$\nu = (1,5S) - (mP)$. Далее, около 7,5 V. зажигалась дуга. Частота, соответствующая граничной линии серии $\nu = (1,5S) - (mP)$, $\lambda 162,17 \mu$, будучи подставленной в соотношение $h\nu = eV$, дает потенциал $\approx 7,5$ V.

9. Bishop. The Ionisation Potential of Electrons in Various Gases. Phys. Rev. 1917, 10, 244.

Методом, аналогичным методу Франка и Герца 1914 года, обнаружена ионизация в H_2 при 11 и 15,7 V., в Hg при 10,27 V., в N_2 при 7,5 V. и O_2 при ≈ 9 V.

10. Davis & Goucher. Ionisation and Excitation of Radiation by Elektron Impact in Mercury Vapor and Hydrogen. Phys. Rev. 1917, 10, 101.

Новым методом, позволяющим различить эффекты ионизации и радиации, получен иониз. потенциал $Hg \approx 10,4$ V. и два резонансных потенциала 4,9 V. и 6,7 V., соответствующие линиям 253,67 μ и 184,9 μ . В H_2 получены: ионизация и радиация при 11 V., радиация при 13,6 V. и вторая ионизация при 15,8 V.

11. Hughes & Dixon. The Ionising Potentials of Gases. Phys. Rev. 1917, 10, 495.

Двумя методами, представляющими собою некоторое видоизменение метода Ленарда, авторы исследовали иониз. потенциалы рт. пара (10,2 V.), H_2 (10,2 V.), O_2 (9,2 V.), HCl (9,5 V.), CO_2 (10,0 V.), CO (7,2 V.), N_2 (7,7 V.), NO (9,3 V.), Cl_2 (8,2 V.), Br_2 (10,0 V.), S (8,3 V.), CH_4 (9,5 V.), C_2H_6 (10 V.), C_2H_4 (9,9 V.) и C_2H_2 (9,9 V.).

12. Hebb. The Single-lined and the Mani-lined Spectrum of Mercury. Phys. Rev. 1917, 371.

Автор наблюдал многолинейчатый спектр в парах Hg при ускоряющем потенциале в ≈ 5 V. Различные плотности электронного разряда требовали различных потенциалов возбуждения многолин. спектра.

13. Wood & Okano. On the Ionizing Potential of Sodium Vapour. Phil. Mag. 1917, Sept., 177.

В парах Na D-линия появлялась при разности потенциалов между катодом и анодом в 0,5 V. При 2,3 V. появлялись линии побочных спектральных серий.

14. Tate & Foote. Resonance and Ionisation Potentials for Electrons in Metallic Vapours. Phil. Mag. 1918, July, 64.

Методом, аналогичным методу Franck'a & Hertz'a, измеряя токи (частичный и полный) от внутреннего и внешнего — двух коаксиальных цилиндров, авторы исследовали критические потенциалы Cd , Na , K и Zn . Результаты этих исследований приведены в нижеследующей таблице.

Металл.	Резонансн. пот.	Иониз. потенциал.
<i>Cd</i>	3,88 V.	8,92 V.
<i>Na</i>	2,12 V.	5,13 V.
<i>K</i>	1,55 V.	4,1 V.
<i>Zn</i>	4,1 V.	9,5 V.

15. Hebb. The Ionisation Potential of Mercury Vapor and the Production of the Complete Spectrum of This Element. Phys. Rev. 1918, March, 170.

Автор показал, что ионизация при вольтажах, меньших 10 V., наблюдаемая им в парах Hg , не является следствием получения $\lambda 253,67 \mu$, фотоэлектрически действующего на ртутный пар.

16. Hebb. Ionisation of Mercury, Sodium and Potassium Vapors and the Production of Low Voltage Arcs in These Vapors. Phys. Rev. 1918, 12, 482.

Автор исследовал минимальные voltaжи, при которых зажигается дуга в парах Hg, Na и K, а также в смеси паров Na и Hg, и K и Hg. Он обнаружил ионизацию в парах K при 1,6 V., в парах Na при 2,5 V. В смеси паров K и Hg дуга зажигалась при 0,5 V., Na и Hg — при 1,4 V.; при этом появлялся спектр ртути.

Автор рассматривает возможные причины низковольтных дуг.

17. Mc Lennan & Jounq. On the Absorption Spectra and the Ionisation Potentials of Cadmium, Strontium and Barium. Proc. Roy. Soc. London 1919, Febr., 273.

Из крайних характеристических частот $\nu = (1,5S)$ авторы вычисляют иониз. потенциалы Hg(10,45), Zn(9,4 V.), Cd(9,0 V.), Mg(7,65 V.), Ca(6,12 V.), Sr(5,7 V.) и Ba(5,21 V.)

18. Horton & Davies. An Experimental Determination of the Ionising Potential for Electrons in Helium. Proc. Roy. Soc. London, 1919, April, 408.

Как среднее из нескольких наблюдений получен резонансный потенциал He $= 20,4$ V. и ионизирующий — 25,7 V. Второй тип ионизации наблюдался при ~ 55 V. Ряд сеток между катодом и анодом при соответствующих потенциалах позволял различить эффекты ионизации и радиации.

19. Foote & Mohler. Ionisation and Resonance Potentials for Electrons in Vapours of Magnesium and Thallium. Phil. Mag. 1919, Jan., 33.

Как среднее из ряда опытов иониз. потенциал Mg получается равным 7,75 V. и резонансный — 2,65 V. Частоты, соответствующие этим потенциалам, определяются крайними членами серии $\nu = (1,5S) - (m\mu_2)$. Для таллия были найдены резонанс. потенциал 1,07 V. и иониз. пот. 7,3 V.

20. Davis & Goucher. Ionisation and Excitation of Radiation by Electron Impact in Nitrogen. Phys. Rev. 1919, Jan., 2.

При бомбардировке 7,5 вольтными электронами была обнаружена радиация в N_2 . Более интенсивная радиация наблюдалась при 9 V. Ионизация наступает при ~ 18 V.

21. Foote, Rognley and Mohler. Ionisation and Resonance Potentials for Electrons in Vapors of As, Rb and Cs. Phys. Rev. 1919, Jan., 59.

Прежним методом измерения полного и частичного токов авторы нашли для паров As иониз. потенциал 11,5 V. и резонансный пот. 4,7 V. Для Rb и Cs соответственно получаются $V_L = 4,1$ V. и $V_R = 1,6$ V. и $V_L = 3,9$ V. и $V_R = 1,48$ V.

22. Smyth. The Radiating Potentials of Nitrogen. Phys. Rev. 1919, Nov., 409.

Автор нашел очень сильную радиацию при $8,29 \pm 0,04$ V., сомнительную при 7,3 V и радиацию, получающуюся лишь при низких давлениях, при $6,29 \pm 0,06$ V. Линии соотв. этим voltaжам, автор пытается отождествить с известн. спектр. линиями.

23. Rentschler. Resonance and Ionisation Potentials for Electrons in the Monatomic Gases Argon, Neon and Helium. Phys. Rev. 1919, Dec. 503.

Пользуясь методом Тэта и Фута, а также методом Lenard'a, автор получил для Ar, как среднее из результатов обоих методов $V_L = 17$ V. и $V_R = 12,3$ V. Для Ne и He получаются без поправок на начальную скорость соответственно $V_L = 19,5$ V. и $V_L = 26$ V.

24. Franck & Knipping. Die Ionisierungsspannungen des Heliums. Phys. ZS. 1919, 481.

Методом, представляющим собою некоторое видоизменение метода Ленаарда, были найдены ионизирующие потенциалы He: один 25,4 V. и второй $79,5 \pm 0,3$ V., соответствующий двойной ионизации. Далее, согласно с результатами прежних исследований, был получен резонансный потенциал 20,5 V., и, кроме того, в очень чистом He наблюдался второй резонансный потенциал, больший первого на 0,8 V.

25. Holst & Koopmans. The Ionisation of Argon. Proc. Amsterdam 1919, 21, 1089.

Методом Франка и Герца была обнаружена потеря скорости электронами при 12 V. Этот эффект авторы приписывают фотоэлектрическому действию 12-ти вольтового резонансного получения на электроды. Иониз. потенциал получается равным 17 V.

26. Compton. On Ionisation by Successive Impact and its Action in Low Voltage arcs. Phys. Rev. 1920, April, 130.

Вычисление вероятности одновременного столкновения нескольких электронов с молекулой приводит к невозможности объяснения низковольтных дуг такими столкновениями.

27. Compton. Radiation and Ionisation Produced in Helium by 20-volt Impact. Phys. Rev. 1920, 131.

Ионизация, имеющая место в гелии при высоких давлениях и 20 вольтах, прекращается с уменьшением давления. Это объясняется уменьшением вероятности встречи электрона с возбужденным атомом.

28. Found. Ionisation Potentials of Argon, Nitrogen, Carbon Monoxide, Helium, Hydrogen, Mercury and Jodine Vapors. Phys. Rev. 1920, 132.

Исследование кривых тока через некоторые газы и пары металлов привело автора к нахождению следующих приблизительных значений иониз. потенциалов: 15—16 V. (Ar), ∞ 16 V. (N_2), 13,5 — 14 V. (CO), 20,5 V. (He—сомнит. чистоты), ∞ 15 V. (H_2) и 10 — 11 V. (Hg).

29. Mohler & Foote. Electron Currents in Some non Metallic Vapors. Phys. Rev. 1920, 321.

Исследование критических потенциалов P, J_2 и S приводит к следующему результату:

Вещество.	Первый неупругий удар.	Ионизация.
P	$5,80 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,5$
J_2	$2,34 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,5$
S	$4,78 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,5$

30. Compton, Lilly & Olmstead. The Minimum Arcing Voltage in Helium. Phys. Rev. 1920, Oct., 283.

Дуга в He зажигалась при 20 V. В случае большой плотности электронного разряда и достаточного давления удавалось получить дугу при 8 V.

31. Hebb. Arcing Voltage in Mercury Vapor as a Function of the Temperature of the Cathode. Phys. Rev. 1920, Nov. 376.

Исследование минимальной разности потенциалов, при которой загорается дуга в парах Hg, в функции тока, калящего катод Венелъта, привело автора к следующей зависимости между этой разностью потенциалов и температурой катода: $V = 10,5 - kT$, где k постоянная. Автор не находит еще удовлетворительного объяснения низковольтных дуг.

32. Smyth & Compton. The Effect of Fluorescence and Dissociation on the Ionising Potential of Jodine Vapor. Phys. Rev. 1920, 501.

Исследовалась ионизация паров J_2 : 1) освещенных ртутной дугой и 2) в отсутствии освещения. В первом случае получены три критич. потенциала: $6,42 \pm 0,11$ V., 7,67 V. и $9,07 \pm 0,42$ V., во втором — два: 7,7 V. и 9,21 V. Отождествляя последние 2 потенциала 1-го случая с потенциалами 2-го, авторы приписывают 6,42 V. ионизации флуоресцирующих молекул, средний — ионизации атомов иода, получившихся вследствие диссоциации молекул близ раскаленной нити, и третий — ионизации нормальных молекул. Авторы находят для работы диссоциации одной молекулы величину $1,47 \pm 0,045$ V., тогда как из теплоты диссоциации 35.000 cal получается величина 1,52 V.

33. Horton & Davies. Critical Velocities for Electrons in Helium. Phil. Mag. 1920, May, 592.

Измеряя ток ионизации в функции ускоряющего электроны потенциала, авторы обнаружили, кроме ионизации при 25,6 V., еще два типа ионизации: при ∞ 55 V. соотв. ионизации иона He, и при ∞ 80 V., соотв. двойной ионизации.

34. Mohler, Foote & Stimson. Ionisation and Resonance Potentials, for Electrons in Vapours of Lead and Calcium. Phil. Mag. 1920, July, 73.

Методом Тэта и Фута авторы нашли для свинца $V_R = 1,26$ V. и $V_I = 7,93$ V. Согласно квант. условию V_p дает λ 980 ± 80 μ , что согласуется с спектроскопическими данными (Randall). Для кальция получены два резонансных потенциала 1,90 V. и 2,85 V. и ионизирующий — 6,01 V., — находящиеся в хорошем согласии с соотв. потенциалами, вычисляемыми теоретически.

35. Horton & Bailey. The Effect of a Trace of Impurity on the Measurement of the Ionisation Velocity for Electrons in Helium. Phil. Mag. 1920, Oct., 440.

В чистом He ионизация происходит при ∞ 25 V., в загрязненном же — при ∞ 21 V., что указывает на ионизацию загрязнений при последнем вольтаже. В то время как при ∞ 25 V. наблюдается полный спектр He, при вольтажах между 21 и 25 были видны лишь линии ртути.

36. Compton. Ionisation and Production of Radiation by Electron Impacts in Helium, Investigated by a New Method. Phil. Mag. 1920, Nov., 553.

Пользуясь новым методом, позволяющим отличить ионизацию от радиации, автор обнаружил ионизацию He при 25,5 V. и радиацию при 20,2 V., сопровождаемую слабой ионизацией. Эта ионизация, по мнению автора, обусловлена столкновениями электронов с атомами, возбужденными 20,2-вольтовой радиацией.

37. Horton & Davies. An Experimental Determination of the Critical Electron Velocities for the Production of Radiation an Ionisation on Collision with Argon Atoms. Proc. Roy. Soc. London 1920, March, 1.

Методом Дэвиса и Гаучера были найдены ионизирующий и резонансный потенциалы Ar, соответственно равные 15,1 V. и 11,5 V. Крайняя частота спектра Ar получается отсюда соответствующей λ 81,7 μ , что согласуется с открытием Лаймана, нашедшего, что Ar-спектр обрывается около λ 80,0 μ .

38. Franck & Knipping. Über die Anregungsspannungen des Heliums. ZS. f. Phys. 1920, I, 4, 320.

В чистом He авторы получили $V_R = 21,25$ V. и $V_I = 25,25$ V. В присутствии загрязнений наблюдался еще второй $V_R = 20,45$ V. Два резонансных потенциала

соответствуют двум сериальным системам He. Столкновением с 20,45-вольтным электроном получается исходная орбита инфракрасной и видимой серии, приписываемой Ланге компланарному He, с 21,25 вольтным—исходная орбита серии парагелия. Столкновение с 20,45-вольтным электроном не производит излучения, но переводит нормальный 3-хмерный атом гелия—согласно теории Франка и Рейхе—в метастойчивое компланарное состояние. Всякий случай, возвращающий такой атом в нормальное состояние, должен освободить 20,45 V. Появление $V_R = 20,45$ V. лишь в присутствии загрязнений авторы объясняют тем, что компланарный атом вступает в кратковременные соединения с посторонними примесями, распадающиеся с освобождением энергии, соотв. 20,45 V. Кроме названных критических потенциалов, авторы нашли целый ряд потенциалов между 20,45 V. и 25,25 V.

39. Franck & Einsporn. Über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes. ZS. f. Phys. 1920, II, 1, 18.

Измерение производилось двумя методами. Первый состоит в наблюдении зависимости фотоэлектрич. эффекта от скорости возбуждающих электронов. Каждая линия, возбужденная при столкновении электронов данной скорости с атомами Hg, давала скачок кривой фотоэл. тока. Второй метод заключается в измерении тока, обусловленного теми электронами, которые после столкновения с атомами еще удержали часть кинетической энергии, — в функции от ускоряющего потенциала. Таким образом авторам удалось наблюдать до 17 резонансных потенциалов между 4,68 V. и 10 V., и ионизацию при 10,38 V. Линии, вычисляемые из полученных потенциалов, довольно близки к линиям, известным из спектроскопии.

40. Compton & Olmstead. Note on the Radiating and Ionising Potentials of Hydrogen. Phys. Rev. 1921, 45.

Методом, представляющим собою видоизменение Ленардовского были обнаружены в водороде: ионизация и радиация при $\sim 10,8$ V., радиация при $\sim 13,4$ V. и сильная ионизация при 15,9 V. Авторы полагают, что около 10,8 V. может происходить радиация атома, или ионизация без диссоциации молекулы; около 13,4 V. — диссоциация молекулы плюс радиация одного из атомов, или ионизация атома; наконец, при 15,9 V. — диссоциация молекулы плюс ионизация одного из атомов.

41. Franck & Grotrian. Bemerkungen über angeregte Atome. ZS. f. Phys. 1921, IV, 1, 89.

Сопоставляя целый ряд известных фактов с своими опытами, заключавшимися в наблюдении зеленого свечения, появляющегося при освещении плотного ртутного пара резонансной линией 253,6 мμ, авторы приходят к заключению о возможности существования молекул Hg₂.

42. Einsporn. Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers. ZS. f. Phys. 1921, V, 4, 208.

Измеряя ток между цилиндрическими электродами (нить 2 сетчатых цилиндра, сплошной цилиндр), автору удалось наблюдать, кроме $a = 4,9$ V. и $b = 6,7$ V., эффект $2a + b$, $a + 2b$, $4a, 3b$, $3a + b$, $2a + 2b$ и $5a$ вольт. Наконец, при 42 ± 2 V. автор, помимо, наблюдал двойную ионизацию.

43. Knipping. Die Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe. ZS. f. Phys. 1921, VII, 4—5, 328.

Методом, аналогичным методу Ейнспорна (42) получены ионизирующие потенциалы HCN(15,5 V.), HCl(14,4 V.), HBr(13,8 V.) и HI(13,4 V.), с максимальной ошибкой в $\pm 0,5$ V. Из хорошего согласия своих результатов с данными Борна и Фаянса автор заключает, что ионизация названных веществ состоит в расщеплении молекулы на положительный H-ион и отрицательный ион галоида.

44. Brandt. Über die Ionisierungs- und Anregungsspannungen des Stickstoffs. ZS. f. Phys. 1921, VIII, 1, 32.

Автором наблюдалась ионизация N_2 при $17,75 \pm 0,1$ V., $25,41 \pm 0,1$ V. и $30,72 \pm 0,2$ V. Первый неупругий удар наблюдался при 8,5 V.

45. Krüger. Ionisations- und Dissociationsarbeit des Wasserstoffs. Ann. D. Phys. 1921, 64, 288.

Методом Дэвиса и Гаучера с водородом были получены следующие результаты: 1) ионизация и слабая ультрафиолетовая радиация при $11,5 \pm 0,7$ V., 2) радиация при $13,6 \pm 0,7$ V., 3) сильная ионизация при $17,1 \pm 0,25$ V. и 4) второй тип ионизации при $30,4 \pm 0,5$ V. Последний потенциал соответствует диссоциации молекулы и ионизации обоих атомов ($2J + D$); 17,1 V. — диссоциации молекулы и ионизации одного атома ($J + D$); 13,6 V. — Диссоциации и радиации одного из атомов ($R + D$); наконец, 11,5 V., по мнению автора, соответствует ионизации водородной молекулы без ее диссоциации.

46. Horton & Davies. The Production of Radiation and Ionisation by Electron Bombardment in Pure and Impure Helium. Phil. Mag. 1921. Nov., 746.

Измерения производились по методу Дэвиса и Гаучера. В чистом He были обнаружены два резон. потенциала 20,4 V. и 21,2 V. В загрязненном He при 20,4 V. была обнаружена ионизация. Далее, подвергая He 21,2 вольтовой радиации, излучаемой атомами при бомбардировке их электронами в 21,2 V. в особой трубке, приделанной для этого к главной, авторы получили ионизацию при 20,4 V. Этот результат они интерпретируют как ионизацию 21,2-вольтовой радиацией атомов, возбужденных 20,4-вольтовыми электронами.

47. Horton & Davies. Critical Electron Velocities for the Production Luminescence in Atmospheric Neon. Phil. Mag. 1921, 921. Proc. Roy. Soc. 1921, Oct., 124.

Авторы нашли в Ne три ионизирующих потенциала: 16,7 V., 20,0 V. и 22,8 V. и два резонансных: 11,8 V. и 17,8 V. При 16,7 V. ионизация не сопровождалась видимым излучением, при 20 V. появлялась главная серия и при 22,8 V. — полный спектр Ne.

48. Foote, Meggers & Mohler. The Excitation of the Enhanced Spectrum of Magnesium in a Low Voltage Arc. Phil. Mag. 1921, Dec., 1002.

Основываясь на своем анализе полученных Mg, подвергнутого бомбардировке электронами различных скоростей, авторы утверждают, что нормальный атом Mg поглощает следующие кванты энергии: 46,9 V., излучаемой в виде L-излучения; 22,8 V., производящего двойную ионизацию и излучающегося в виде простого enhanced и в виде дугового спектра; 7,61 V. — ионизирующего атом и дающего дуговой спектр; 4,33 V., дающего две, и 2,70 V. — одну спектр. линию. Ионизированный атом Mg поглощает: 14,97 V. производ. ионизацию и дающего простой enhanced спектр, и 4,4 V. — однолинейчатый enhanced-спектр.

49. Goucher. The Measurement of the Resonance, Radiation and Ionisation Potentials of Several Gases and Vapors. Phys. Rev. 1922, March, 189.

Методом, представляющим собою видоизменение метода Комптона, получены следующие результаты:

Газ или пар.	V_R	Излучение.	V_J
H_2	$10,1 \pm 0,1$	10,1 — 13,6	13,6; 15,6
N_2	$8,4 \pm 0,1$	8,4 — 15,8	15,8
O_2	8,0	Излуч. не набл.	14,0
$C_4H_{10}^0$	$6,6 \pm 0,1$	8,1 — 10,1	13,6
C_6H_6	6,0	Излуч. не набл.	$9,6 \pm 0,1$
C_7H_8	$6,2 \pm 0,25$	— „ —	$8,5 \pm 0,5$
C_8H_{10}	6,5	— „ —	10,0
$CHCl_3$	6,5	— „ —	11,5

50. Davies. The minimum Energies Associated with the Excitation of the Spectra of Helium. Proc. Roy. Soc. London 1922, March, 599.

При бомбардировке He электронами различных скоростей наблюдалось появление обеих главных серий гелия (ортогелия и парагелия) лишь при скоростях, соответствующих иониз. потенциалу, что противоречит тем заключениям, к которым приходят Франк и Книппинг на основании своей работы.

51. Horton & Davies. A. Spectroscopic Investigation of the Ionisation of Argon by Electron Collisions. Proc. Roy. Soc. London 1922, Nov., 131.

Наблюдая свечение Ar, бомбардируемого электронами, авторы получили следующие результаты: $V_R = 11,5$ V., $V_J = 15,1$ V. — ранее найденные ими величины. При 15,5 V. они наблюдали появление красного спектра Ar. Далее при 34 V. наблюдалась двойная ионизация, сопровождавшаяся появлением синего спектра аргона.