

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАЗРЯДЫ В ГАЗАХ \*

Карл Т. Комpton. Принстон, С.-А. С. Ш.

Ирвинг Лэнгмюр. Скинектэди, исследовательская лаборатория

### Часть I. Обзор элементарных процессов \*\*

#### А. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ В ГАЗАХ

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Ионизация ударом электронов. . . . .                                                                                                                                                                                   | 36 |
| 2. Фотоионизация. Вероятность фотоионизации в функции частоты. . . . .                                                                                                                                                    | 41 |
| 3. Кумулятивная ионизация. Последовательные соударения, последовательная абсорбция, фото-удар, резонансное излучение, метастабильные состояния, среднее время жизни для возбужденных и метастабильных состояний . . . . . | 44 |
| 4. Ионизация ударом положительных ионов. . . . .                                                                                                                                                                          | 50 |
| 5. Ионизация ударами второго рода. . . . .                                                                                                                                                                                | 51 |
| 6. Тепловая ионизация. . . . .                                                                                                                                                                                            | —  |

#### В. ОСВОБОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ

|                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Термоионное испускание электронов. Зависимость от температуры и природы металла, функция работы, активированные поверхности, скорости испускания, теплота испарения электронов. . . . .                                                                           | 53 |
| 2. Термоионное испускание положительных ионов. . . . .                                                                                                                                                                                                               | 58 |
| 3. Фотоэлектрическое испускание электродов. Критическая частота, скорости испускания, уравнение Эйнштейна, кумулятивное испускание, полное испускание, испускание под действием излучения черного тела, тонкие пленки, селективный фотоэлектрический эффект. . . . . | 60 |

\* Reviews of Modern Physics, 2, 123, 1930.

\*\* Обзор содержания относится только к той части статьи, которая печатается в настоящем номере.

|                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. Связь с контактной разностью потенциалов. Термоионная, фотоэлектрическая функция работы и контактные потенциалы, различие между однородными и „пятнистыми“ поверхностями. . . . .                                                                               | 65  |
| 5. Электронное испускание в ускоряющих электрических полях. Эффект Шоттки, поверхностные силы, значения насыщенного испускания, свойства неоднородных и активированных поверхностей, теории „сетчатого“ действия пятен и „адионов“. . . . .                        | 68  |
| 6. Электронное испускание под действием сильных полей. Токи поля, эффект шероховатых поверхностей, зависимость от температуры и поля, местное нагревание. . . . .                                                                                                  | 88  |
| 7. Электронное испускание под действием электронной бомбардировки и отражение электронов. Вторичное испускание или испускание „дельта-лучей“, зависимость от первичной скорости, скорости испускания, критические потенциалы, диффракция электронных волн. . . . . | 105 |
| 8. Электронное испускание под действием удара метастабильных атомов. . . . .                                                                                                                                                                                       | 111 |
| 9. Электронное испускание под влиянием бомбардировки положительными ионами. . . . .                                                                                                                                                                                | 115 |
| 10. Испускание под действием химических реакций. . . . .                                                                                                                                                                                                           | 120 |

В результате интенсивных исследований явлений в ионизированных газах, выполненных в течение прошедших 30 лет, большинство основных элементарных процессов, происходящих при разряде в газах, в настоящее время распознано. Важнейшая проблема текущего момента — анализировать сложные явления разряда так, чтобы они могли быть количественно интерпретированы в терминах этих основных процессов для любой области каждого из весьма разнообразных типов газовых разрядов. Эти основные процессы классифицируются и коротко описываются в настоящей статье. Некоторые из них будут более детально обсуждены в части II, которая будет главным образом посвящена изучению разряда в газах самого по себе. В настоящей статье особое внимание уделено тем сторонам предмета, которые пока еще являются не вполне ясными; некоторые весьма существенные явления не обсуждаются детально, потому что они широко известны и совершенно понятны. Во всех случаях однако

сделана попытка дать настолько обширные ссылки на литературу предмета, чтобы интересующийся читатель самостоятельно мог изучить его более глубоко.

## А. Получение электронов и ионов в газах.

1. Ионизация ударом электронов, впервые открытая Таунсендом,<sup>1</sup> играет первостепенную роль почти во всех газовых разрядах. Для того чтобы ионизировать любую нормальную газовую молекулу, ударяющийся электрон должен обладать кинетической энергией, превосходящей известный минимум, который является характерным для каждого данного типа газовых молекул. Эта минимальная энергия называется „минимальным ионизационным потенциалом“ газа, так как она обыкновенно измеряется разностью потенциалов  $V_i$ , которую должен пробежать электрон, с тем чтобы приобрести эту минимальную энергию ионизации. Существуют также высшие ионизационные потенциалы, соответствующие одновременному удалению двух электронов или удалению второго электрона, после того как первый был предварительно удален, или удалению одного из более глубоко лежащих электронов из молекулы. Так как минимальная энергия, требуемая для удаления электрона из молекулы, одинакова, вне зависимости от того, доставляется ли она налетающим электроном (ударная ионизация) или абсорбцией излучения (фото-ионизация), мы можем приравнять обе эти энергии и написать:

$$eV_i = h\nu_i,$$

где  $\nu_i$  есть частота места слияния абсорбционной спектральной серии. Это соотношение, проверка и применение которого столь энергично производились физиками 5—10 лет тому назад, в настоящее время настолько прочно установлено и хорошо известно, что нет надобности обсуждать его здесь.

Вероятность ионизации газовой молекулы путем удара электрона возрастает от нуля приблизительно линейно с увеличением энергии от минимальной энергии

ионизации вплоть до примерно удвоенной величины этой энергии, а затем более медленно.<sup>4</sup> Экспериментальное определение этой вероятности требует измерения, во-первых, числа новых ионов, образованных на единице пути электрона данной энергии, и во-вторых — измерения полного числа столкновений, испытываемых электроном на единице длины пути. Как мы увидим, эту последнюю величину не легко не только измерить, но даже точно определить. Таким об-

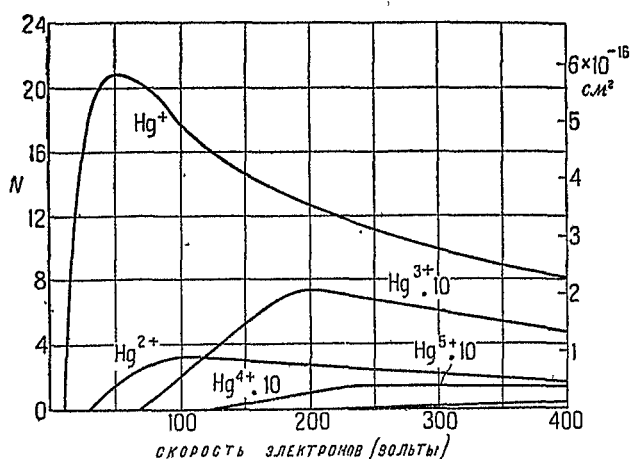


Рис. 1. Число  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{5+}$  ионов на см пути и мм давления при 0°. Справа даны площади эффективного сечения для ионизации атома Hg.

электронем заданной энергии. Эта величина может быть названа вероятностью ионизации на единице длины пути при давлении равном единице.<sup>3</sup>

Если энергия ударяющего электрона превосходит величину, необходимую для удаления двух или больше электронов из молекулы, то следует определить природу продуктов этой ионизации, т. е. найти, являются ли они однократно, двукратно, трехкратно и т. д. ионизированными. Это определение было впервые выполнено Смайсом<sup>11</sup> и совсем недавно Блекни,<sup>3</sup> который определил также вероятность получения каждого из различных типов ионов ртути в функции энергии налетающих электронов. Его результаты показаны на рис. 1.

разом, хотя часто удобно знать приблизительно вероятность ионизации при ударе, для теории газовых разрядов проще иметь дело с более точно определяемой величиной — с числом новых электронов, производимых при ионизации на единице длины пути при данном давлении газа

Метод, при помощи которого были найдены величины  $I$  в таблице I, состоит в том, что дважды ионизированная молекула отмечалась как два единичных иона, трижды ионизированная молекула — как три иона и т. д. Что касается оценки вероятности многократной ионизации при одном ударе электрона при более высоких вольтажах, то здесь цифры таблицы I являются ошибочными с точки зрения всякой теории ионизации при ударе. Для исследования этого вопроса желательны отдельные измерения единичной и многократной стадии ионизации. Попытки таких измерений были сделаны Гиппелем и окончательно осуществлены они были Блекни. Но имеется большая вероятность того, что многократно заряженный ион при соударении с нейтральной молекулой отнимет электрон у молекулы, так что весьма легко будет достигнуто состояние, в котором многократно заряженные ионы будут заменены однократно заряженными ионами с эквивалентным полным зарядом. Далее, так как вероятность образования первоначально многократно заряженных ионов всегда меньше, нежели вероятность образования однократно заряженных ионов, мы можем считать величины  $P$  в таблице I, как таковые правильными, рассматривая их в связи с теориями газового разряда, ибо для последних интересна лишь полная скорость образования ионов.

Ударяющий электрон и новый электрон, образованный при ионизирующем столкновении, при последующих столкновениях с газовыми молекулами могут образовывать новые ионы. Когда свободные пути электрона малы по сравнению с размерами газового пространства, или когда стенки заряжены отрицательно, так что электрон продолжает ионизировать до тех пор, пока его энергия не упадет ниже ионизационного потенциала, полное число ионов, образованных каждым первичным электроном, оказывается независимым от давления газа <sup>7</sup>. Недавно были разработаны усовершенствованные методы измерения полной ионизирующей способности электрона при различных энергиях его, причем были получены цифры несколько большие для гелия и несколько меньшие для других газов, по

Таблица I

## Ионизация газов ударом электронов

$V_i$  — минимальный ионизирующий потенциал.

$P(V)$  вероятность, что электрон с энергией  $V$  вольт ионизирует молекулу газа на одном см пути при 0,01 мм давления при 29°.

$C$  — константа в уравнении  $P(V) = C(V - V_i)$ , которое наблюдается точно в интервале от  $V_i$  до  $2V_i$ . В большинстве случаев ионизация прямым ударом электрона при разрядах газа происходит при скоростях, лежащих в этих пределах, за исключением весьма высоких потенциалов и очень низких давлений газов.

| Газ                          | $V_i$          | $P(20)$ | $P(30)$ | $P(50)$ | $P(100)$ | $P(300)$ | $C$     |
|------------------------------|----------------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
| Cs                           | 3,88 вольт . . |         |         |         |          |          |         |
| K                            | 4,32 " . .     |         |         |         |          |          |         |
| Na                           | 5,12 " . .     |         |         |         |          |          |         |
| Hg                           | 10,39 " . .    | 0,067   | 0,146   | 0,195   | 0,213    | 0,193    | 0,00753 |
| He                           | 24,53 " . .    | 0,000   | 0,002   | 0,009   | 0,016    | 0,018    | 0,00039 |
| Ne                           | 21,47 " . .    | 0,000   | 0,003   | 0,010   | 0,026    | 0,035    | 0,00037 |
| A <sub>1</sub>               | 15,69 " . .    | 0,017   | 0,052   | 0,093   | 0,112    | 0,094    | 0,00365 |
| *H <sub>2</sub>              | 15,8 " . .     | 0,006   | 0,021   | 0,033   | 0,038    | 0,032    | 0,00156 |
| *N <sub>2</sub> <sup>1</sup> | 16,3 " . .     | 0,004   | 0,028   | 0,072   | 0,101    | 0,101    | 0,00223 |

\* В случае многоатомных газов минимальный ионизирующий потенциал не может быть определен так точно, как в случае одноатомных газов, так как имеется вероятность, что молекула испытывает изменение в расстоянии ядер одновременно с ионизацией. Эта вероятность может быть вычислена при помощи квантовой механики, причем вероятность больших изменений оказывается малой. Экспериментальные значения, приведенные в таблице, являются поэтому достаточно точными для обычных целей.

Таблица II

Полная ионизирующая способность электронов, ионов на первичный электрон  $V$  вольт

| Газ \ $V =$    | 30   | 50  | 75  | 100 | 150 | 0   |
|----------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| He             |      | 1,2 |     | 2,9 |     |     |
| Ne             |      |     | 1,2 | 2,0 |     |     |
| Ar             | 0,45 | 0,9 |     | 1,6 | 2,2 |     |
| H <sub>2</sub> |      |     |     | 1,4 |     | 2,8 |
| N <sub>2</sub> |      |     | 1,3 | 1,8 |     |     |
| Hg             | 1,1  | 1,4 |     | 2,7 |     | 5,3 |

сравнению с теми, которые были даны в более ранних работах<sup>8</sup>. Некоторые из этих значений даны в таблице II.

Если ударяющий электрон обладает запасом энергии большим нежели величина минимальной энергии ионизации, то избыток энергии может быть сохранен самим этим электроном, или передан выброшенному электрону, или использован для дальнейшей ионизации уже полученного иона, или наконец, — для любой комбинации этих процессов. Из законов передачи импульса ясно, что доля энергии, превращаемая в кинетическую энергию иона, имеет неощутимо-малую величину. Существуют данные, которые свидетельствуют о том, что избыток энергии не сохраняется полностью налетающим электроном, но может быть распределен в любом отношении между двумя электронами<sup>9</sup>, хотя имеются некоторые указания, что именно распределение между электронами значительно менее вероятно, нежели сохранение большей части этой энергии одним или другим<sup>10</sup>.

Непосредственными продуктами такой ионизации являются выброшенный электрон и положительный ион, который представляет собой первоначальную молекулу минус электрон<sup>11</sup>. Во многих многоатомных молекулах внутренняя энергия этого „первичного“ иона больше нежели энергия продуктов его диссоциации, так что ион может расщепиться на положительно-заряженный и один или большее число нейтральных „вторичных“ продуктов ионизации. Вообще говоря, эта вторичная трансформация требует некоторого внешнего стимула, как напр., соударения, хотя энергетически оно и возможно без всякой внешней помощи. Впрочем известно немного случаев, когда эта диссоциация, следующая за ионизацией, происходит спонтанно, а может быть и мгновенно<sup>12</sup>. Эта способность к последующей диссоциации хорошо объясняется с точки зрения соотношения между внутренней энергией и расстоянием ядер атомных компонентов нейтральной молекулы и первичного молекулярного иона,\* — соотношения, которое может быть найдено путем изучения полосатого спектра<sup>13</sup>.

---

\* Это надо понимать следующим образом. В невозбужденной нейтральной молекуле ядра занимают некоторое положение устойчивого

Так, напр., в водороде первичный продукт ионизации есть  $H_2^+$ . Если давление газа таково, что ионы  $H_2^+$  соударяются с молекулами, то они стремятся либо диссоциировать на  $H + H^+$  или ассоциировать <sup>14</sup> в  $H_3^+ + H$ , причем относительное количество  $H_3^+$  становится больше, когда эффективная температура (средняя кинетическая энергия) ионов мала. <sup>15</sup> Раньше думали, что полярные молекулы после ионизации всегда диссоциируют на положительный и отрицательный атомные ионы, так как ионизационные потенциалы галоидо-водородных соединений могут быть точно вычислены из термодинамического цикла, основанного на этой гипотезе. <sup>16</sup> Однако в настоящее время известно, что это — случайное совпадение; так, напр., в  $HCl$  первичный продукт ионизации есть  $HCl^+$  и не наблюдается никаких вторичных продуктов. <sup>17</sup>

2. Фотоионизация может происходить, если нормальная молекула подвергается действию излучения с частотой большей, нежели величина  $\nu_i$  в соотношении  $h\nu_i = eV_i$ .<sup>1</sup> Вероятность такой ионизации пропорциональна плотности излучения и изменяется с частотой. Количественное экспериментальное изучение этого явления в высшей степени затруднительно, так как — за исключением случая паров щелочных металлов — эффективное излучение лежит в далекой ультра-фиолетовой части, вследствие чего оценка интенсивности излучения весьма затруднительна. С другой стороны, при освещении светом этих спектральных обла-

---

равновесия, отвечающее минимуму потенциальной энергии. При возбуждении (или — в предельном случае — при ионизации) связи в молекуле, вообще говоря, изменяются; вместе с тем изменяется и положение устойчивого равновесия ядер. Процесс электронного возбуждения происходит мгновенно, так что в первый момент тяжелые ядра оказываются выведенными из положения равновесия. Вследствие этого молекула приходит в сильное колебание, и при известных условиях связи могут быть разорваны — молекула диссоциирует. Эти качественные соображения впервые были указаны Франком. Кондон дал им количественную форму и применил их к истолкованию распределения интенсивности в полосатых спектрах. О принципе Франка — Кондона см. Кун, Диффузные спектры и химические данные. Труды VII Физико-химической конференции. Журнал Физич. Химии, II, вып. 2 (1931).

*Прим. ред.*

стей, фото-электрическое испускание электронов со стенок прибора маскирует ионизацию газа, если не приняты специальные предосторожности.

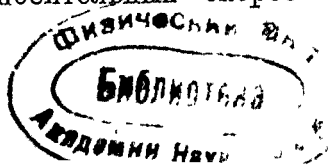
Вероятность  $B_\nu$  фотоионизации может быть определена как вероятность того, что атом, подвергнутый излучению с частотой  $\nu$  единицы плотности, будет ионизирован в промежуток времени равный единице. Все теории согласуются между собою в том, что эта вероятность равна максимуму для границы серии дугового спектра (частота  $\nu_i$ ) и быстро убывает с возрастанием частоты. В общем эксперимент подтверждает это. Для весьма высоких частот (рентгеновы лучи) существует хорошо известный закон Оуена согласно которому коэффициент абсорбции вещества обратно пропорционален кубу частоты. Так как энергия, абсорбируемая при каждом акте абсорбции, равна  $h\nu$ , то закон Оуена может быть формулирован следующим образом: „вероятность единичного акта абсорбции обратно пропорциональна четвертой степени частоты“. Так как абсорбция производит фотоионизацию, то закон Оуена эквивалентен следующему:

$$B_\nu = C_\nu^{-4}$$

При помощи статистического принципа детального равновесия далее выводится соотношение <sup>18</sup>

$$\frac{B_\nu}{q_\nu} = \text{const} \frac{\nu - \nu_i}{\nu^3}$$

между  $B_\nu$  и эффективным сечением атома для рекомбинации  $q_\nu$  (которое равно скорости электрона  $v$ , помноженной на коэффициент рекомбинации  $\alpha$  иона и электрона скорости  $v$ , образующих нейтральный атом). Но эффективное сечение рекомбинации  $q$  экспериментально неизвестно с достаточной точностью (см. раздел С 2), и теории, рассматривающие его, разработаны недостаточно для того, чтобы строго применяться. Милн <sup>16</sup> предполагал, что вероятность для электрона быть захваченным ионом изменяется обратно пропорционально квадрату их относительных скоростей,



т. е. что  $q_\nu$  „изменяется как“  $\frac{1}{\nu^2}$ , что дает непосредственно

$$B_\nu = C'_\nu{}^{-3}, \quad (1)$$

так как  $\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_i)$  (ср. уравнение 65, раздел С 2).

Это допущение может быть оправдано лишь в качестве приближения, ибо Мильн показал, что оно представляет собой асимптотическую форму  $q_\nu$  при приближении скорости к нулю. Морз и Штюкельберг<sup>19</sup> недавно показали, что это вытекает из волновой механики, и показали кроме того, как изменяется  $q_\nu$  в зависимости от скорости для различных состояний водородного атома. Эти последние выражения, хотя и являются точными, однако оказались слишком сложными, для того чтобы их можно было привести к форме пригодной для подстановке в уравнение (1). Таким образом даже в простейшем случае — в случае водорода, — точного решения получить не удастся. Крамерс<sup>20</sup> вывел закон Оуена, Беккер<sup>18</sup> предположил, что  $q_\nu$  изменяется в зависимости от скорости таким образом, что вероятность того, что каналовой луч захватит электрон у нейтральной молекулы, оказывается зависящей от относительных скоростей<sup>21</sup>, и получил из уравнения (1)

$$B_\nu = \frac{\text{const.}}{(\nu - \nu_i)^3} \left[ 1 - \frac{(\nu - \nu_i)^2}{4\nu_i^2} \right]. \quad (2)$$

Это выражение неприменимо для  $\nu \gg \nu_i$ , но сводится для  $\nu_i$  близкого к  $\nu$  к следующему

$$B_\nu = \frac{\text{const.}}{(\nu - \nu_i)^3}. \quad (3)$$

При помощи методов новой квантовой теории Сугиура, Опенгеймер и Рейхе получили выражения<sup>22</sup> для случая водородного атома, в которых  $B_\nu$  изменяется как

$$\frac{1}{\nu^5}, \quad \frac{1}{\nu^4}, \quad \frac{1}{\nu^3}.$$

Очевидно, что задача с теоретической точки зрения еще далека от того, чтобы считаться решенной сколько-нибудь точно.

С точки зрения экспериментальной, последние, в высшей степени тщательные работы, убедительно показали, что фотоионизация в парах кальция и рубидия хорошо подчиняется уравнениям (2) и (3) и вовсе не подчиняется никаким другим уравнениям. Но как раз для этих случаев известны только относительные данные для различных частот. В случае паров калия имеющиеся в настоящее время результаты серьезно противоречат всем теориям, хотя это может быть и обусловлено осложняющим влиянием фотоионизации молекул  $K_2$ . Таким образом, как можно заключить на основании рассмотренных случаев, а также некоторых других, — в настоящее время мы еще не можем уверенно оценить роль фотоионизации при разряде в газах. Однако, вообще говоря, можно думать, что абсолютная величина фотоионизации значительно меньше, нежели величина ионизации ударом электронов.

Было установлено, что фотоионизация наблюдается в парах ртути <sup>26</sup> и щелочных металлов <sup>23</sup> для излучения с частотой меньшей нежели предел  $\nu_0$ , — в частности для излучения, относящегося к линейному спектру абсорбции.\* Это объясняется эффектом накопления двух или большего числа порций энергии. Однако этот эффект повидимому больше, нежели это дают предложенные до настоящего времени теории.

Обзор о рекомбинации и фотоионизации недавно опубликован Молером <sup>27</sup>. \*\*

3. Кумулятивная ионизация есть ионизация, совершающаяся путем накопления энергии.\*\* Это может происходить различными способами. Путем электронного удара молекула может быть возбуждена до состояния близкого к полной ионизации. Затем она может вер-

---

\* Обычно же ионизации, как и вообще всякому процессу распада, отвечает сплошной спектр абсорбции. Частота границы этой сплошной абсорбции, помноженная на  $h$ , дает минимальную энергию фотоионизации; поэтому кванты, отвечающие линейной абсорбции, меньше этой минимальной энергии.

*Прим. ред.*

\*\* В одном из ближайших выпусков „Успехов“ будет напечатан обзор А. Н. Теренина „Фотоионизация газов“.

*Ред.*

нутся к состоянию с меньшей энергией спонтанно, с испусканием излучения, или в результате последующего соударения, при котором энергия может быть излучена или передана ударяющейся молекуле. Опыт показывает, что обычно атом или молекула, при отсутствии возмущений ударами, остается в возбужденном состоянии в течение промежутка времени порядка  $10^{-8}$  сек<sup>28</sup>. Если это состояние окажется „метастабильным“, т. е. состоянием, из которого спонтанный переход, сопровождающийся излучением, запрещается „правилами отбора“ теории квантов, то время жизни в этом состоянии будет значительно больше. Если давление газа достаточно высоко, так что молекулярные соударения оказываются частыми, то время жизни может быть ограничено средним промежутком между двумя последовательными соударениями. Но при любых условиях, возбужденная молекула имеет некоторый средний период существования, обозначаемый через  $\tau$ . Если, однако, возбужденная молекула испытает удар другого электрона или поглотит еще порцию лучистой энергии, или столкнется с другой возбужденной молекулой, она может получить дополнительное количество энергии, достаточное для ионизации. Последовательные удары, последовательные процессы абсорбции, или комбинация абсорбции и удара, — комбинация, которая может быть названа „фото-удар“, и т. д. — вот различные способы, которыми может происходить эта ионизация накоплением, кумулятивная ионизация.

Скорость кумулятивной ионизации очевидно пропорциональна интенсивностям всех ионизирующих факторов и средней продолжительности жизни  $\tau$  в возбужденном состоянии. Если ионизация полностью вызывается током, проходящим через газ, то скорость двухступенной кумулятивной ионизации должна быть пропорциональна квадрату силы тока, если остальные факторы остаются неизменными.

За исключением случаев весьма низких давлений, существуют два явления, которые усиливают скорость кумулятивной ионизации вследствие увеличения концентрации возбужденных молекул. Первое из этих явлений — это сильное поглощение газом „резонансного“ излучения, которое

возникает, когда молекула возвращается из своего первого возбужденного состояния в нормальное. Какая-либо молекула, поглощая свет длины волны равной своему резонансному излучению через  $\tau$  секунд, излучает свою энергию в виде света той же „резонансной“ длины волны. Это излучение может быть поглощено другой молекулой, которая в свою очередь испустит его в виде резонансной длины волны и т. д. Таким путем энергия переходит от молекулы к молекуле, увеличивая тем самым шансы того, что каждый поглощенный квант энергии повлечет за собой ионизацию. Это странствование резонансного излучения внутри газа можно трактовать как проблему диффузии и представить<sup>29</sup> уравнением

$$\int \int \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{a^2 \tau} \cdot \frac{dN'}{dn} ds = - \int \int \int R dx dy dz,$$

где  $\alpha$  — коэффициент абсорбции для излучения,  $\tau$  — средняя продолжительность жизни возбужденного состояния,  $N'$  — концентрация возбужденных молекул,  $n$  — нормаль к поверхности элемента  $ds$  и  $R$  — полная скорость получения новых квантов резонансного излучения внутри замкнутой поверхности. Второе явление состоит в тенденции молекул в возбужденном состоянии переходить под влиянием соударений с другими молекулами в метастабильное состояние с большой продолжительностью жизни. Еще совершенно неясно, какое из этих явлений более важно в кумулятивной ионизации паров ртути и благородных газов. В парах щелочных металлов, которые не имеют метастабильных состояний, один только первый процесс может быть эффективным.

Экспериментальные результаты Вина, приведенные в табл. III, быть может и не дают правильных значений  $\tau$  для возбужденных состояний, интересующих нас в данном случае, так как условия экспериментальных измерений допускают более высокие ступени возбуждения, переход из которых в рассматриваемые низшие ступени возбуждения может совершаться также в несколько стадий. Так напр., водородные атомы, возбужденные до пятого квантового состояния, могут испускать  $H_\gamma$  путем непосредственного возвращения во второе квантовое состояние. Но они могут

также возвращаться последовательно в четвертое, третье и во второе состояние, испуская  $H_\alpha$  при последнем переходе. В этом случае величина  $\tau$ , измеренная для  $H_\alpha$ , должна быть равна сумме значений  $\tau$  для трех упомянутых переходов. Метод Вина дает величину  $\tau$ , которая представляет собою взвешенное среднее всех подобных процессов. Вероятности этих переходов таковы однако, что экспериментальные результаты искажаются незначительно этими осложнениями. Методы, свободные от этих осложнений, могут быть применены для определения времен жизни некоторых оптически возбужденных состояний <sup>31</sup>.

Таблица III

| Молекула | Возбужденная к испусканию                               | $\tau$                   |
|----------|---------------------------------------------------------|--------------------------|
| H        | $H_\alpha, H_\beta$ , или $H_\gamma$ . . . . .          | $1,85 \cdot 10^{-8}$ сек |
| Hg       | $1s \ ^1S_0 - 2p \ ^3P_1$ (2536) . . . . .              | 9,7                      |
| Hg       | $2p \ ^3P_1 - 2s \ ^3S_1$ (4358) . . . . .              | 1,81                     |
| Na       | $1s \ ^2S_1 - 2p \ ^3P_{1,2}$ ( $NaD_{1,2}$ ) . . . . . | 3,70                     |
| N        | Дуговые линии . . . . .                                 | 9,33                     |
| N        | Искровые линии . . . . .                                | 1,35                     |

Максвелл <sup>32</sup> измерял  $\tau$  для линий ртутных атомов в различных состояниях ионизации и нашел значения, колеблющиеся между  $10^{-8}$  и  $9 \times 10^{-7}$  сек для линий HgII, HgIII, HgIV \* с правильной градацией значений, которая указывает на то, что средняя продолжительность жизни больше в высших ступенях ионизации. Его вычисления средней продолжительности жизни  $\tau$  возбужденного состояния основаны на нахождении средней скорости „вымирания“ молекул, возбужденных до этого состояния. В качестве результата получается формула

$$\tau = \left( \sum_{n', k'} A_{n, k}^{n', k'} \right)^{-1}, \quad (4)$$

\* В спектроскопии принято неионизированный атом (дающий „дуговой“ спектр) отмечать римской цифрой I; цифра II означает однократно-ионизированный атом и т. д.

Прим. ред.

где суммирование распространяется на все состояния  $n, k$ , между которыми могут происходить переходы:  $A_{n, k}^{n', k'}$  есть вероятность таких переходов. Это выражение, первоначально данное Тольманом <sup>33</sup> и другими, указывает, что средняя продолжительность для всех спектральных линий берущих начало из одного и того же состояния, должна быть одинакова. Однако это выражение не учитывает пополнения рассматриваемого состояния из высших состояний.

Средняя „естественная“ продолжительность жизни метастабильных состояний — большего порядка величины, нежели средняя продолжительность жизни других возбужденных состояний. Шаха и Котари <sup>34</sup> вывели теоретически выражение

$$\tau = \frac{3c^2 m^2}{\pi^2 e^2 \hbar \nu^3}$$

для естественной продолжительности жизни метастабильного атома, для которого „запрещенная“ линия имеет волновое число  $\nu$ . Для  $\lambda = 10\,000 \text{ \AA}$ , эта формула дает  $\lambda = 0,15 \text{ сек.}$

В разрядной трубке, в которой производится реальный эксперимент, время жизни метастабильных атомов ограничено ударами о стенки прибора или соударениями с другими молекулами, так что истинная продолжительность жизни является характерной скорее для аппарата, чем для самого атома. При таких условиях время жизни дается соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A}{p} + Bp,$$

где  $p$  — давление,  $A$  и  $B$  — заключают в себе эффективные радиусы соударения, размеры аппарата и т. д. Член  $\frac{A}{p}$  дает скорость исчезновения метастабильных атомов на стенках прибора, а член  $Bp$  — скорость исчезновения внутри аппарата. Кульетт <sup>35</sup> показал, что метастабильные атомы Hg и флуоридируют через Hg по обыкновенным законам диффузии газов при условии, что эффективный радиус метастабильного атома в 1,5 раза больше радиуса нормального атома. Много труда было потрачено на то, чтобы отыскать вероятность возвращения метастабильного атома в нормаль-

ное состояние в результате соударений с другими атомами или молекулами. Очевидно наиболее эффективными в смысле разрушения метастабильных состояний будут соударения с такими молекулами, которые могут полностью поглотить имеющийся запас энергии, переходя в возбужденное состояние или диссоциируя, — такова, напр., диссоциация  $\text{H}_2$  — метастабильной молекулой  $\text{Hg}$ . \* Доржелло <sup>35</sup> нашел, что метастабильные атомы неона в неоне существуют в течении 0,10 сек. Критический обзор последних работ в этой области с интересным теоретическим анализом недавно был опубликован Земанским <sup>37</sup>.

Весьма существенно знать концентрацию метастабильных атомов в разрядной трубке, если такие атомы являются активными агентами в ионизации газа или электродов. Единственный метод, пригодный для измерения этой концентрации, есть метод оптический, основанный на абсорбции или дисперсии <sup>38</sup>. Но этот метод требует чрезвычайной тщательности в технике и в интерпретации. Для неона в положительной колонне тлеющего разряда Копперман и Ладенбург нашли, что концентрация метастабильных состояний  $s_3, s_4, s_5$  приблизительно выражается формулой

$$N_s = \frac{aI}{bI + c}, \quad (4)$$

где  $I$  есть плотность тока, а  $b, c, a$  — факторы возбуждения и затухания, которые не зависят от тока, но зависят от давления, для состояния  $s_5$  они  $a = 3,5 \times 10^{11}$ ,  $b = 0,365$ ,  $c = 1$  при  $I$ , выраженном в миллиамперах на  $\text{см}^2$ . Таким образом отсюда видно, что концентрация метастабильных атомов

---

\* Опыты с ударами второго рода показывают, что переход квантовой энергии в кинетическую энергию поступательного движения соударяющихся партнеров происходит с весьма малой степенью вероятности. Наибольшую же вероятность имеет передача энергии возбуждения тогда, когда соударяющийся невозбужденный атом или молекула имеет уровни энергии приблизительно равные запасу энергии возбужденного атома. Ср. J. Franck und P. Jordan. Anreg. d. Quantensprünge durch Stöße. Теоретическое истолкование этой особенности передачи энергии с точки зрения волновой механики дано Кальманом и Лондоном. См. Kalman und London Z. physikal. Ch. B. 1930. Прим. ред.

может иметь порядок величины  $10^{12}$  и следовательно быть сравнимой с концентрацией положительных ионов (как мы увидим в части II).

4. Ионизация ударом положительных ионов хорошо известна в случае  $\alpha$ -частиц и каналовых лучей. Уже давно предполагалось <sup>39</sup>, что она также происходит и в случае ионов значительно меньших скоростей. Ионы, повидимому, становятся весьма эффективными ионизирующим агентами, когда они приобретают такие же скорости, как и скорости электронов под действием минимального ионизирующего потенциала <sup>40</sup>; вследствие значительной массы ионов это соответствует положительным ионам с энергиями в несколько десятков тысяч вольт. В тех же случаях, когда энергии положительных ионов значительно меньше, они являются чрезвычайно неактивными, так что ионизация, вызванная их ударами, при таких условиях маскируется разнообразными осложняющими эффектами вторичной ионизации — эффектами, которые в большей или меньшей степени сопряжены со всяким методом экспериментального исследования. В конечном счете наше непосредственное знание этого явления в высшей степени недостаточно и многие данные противоречивы <sup>41</sup>.

В приборе, который позволяет обнаруживать один акт ионизации на каждую тысячу первичных положительных ионов, не было получено указаний на ионизацию водорода ионами натрия или калия вплоть до скоростей около тысячи эквивалентных вольт <sup>42</sup>. В благородных газах ионизация ионами калия могла быть обнаружена при небольших скоростях порядка ста вольт, и ход цифр в этой области указывает, что вероятность ионизации падает, если не в точности до нуля, то во всяком случае значительно меньше 0,1% при скоростях несколько меньших ста вольт. Ионизация некоторых газов ионами калия при 750 вольт, выраженная числом ионов, образованных на каждый сантиметр пути каждого первоначального положительного иона, при 0,01 мм давления равна <sup>43</sup>: аргон — 0,00288; неон — 0,00112; азот — 0,00124; воздух — 0,00098; водород — 0,0000. Быть может, наиболее непосредственное доказательство ионизации при ско-

ростях около 40 вольт найдено в возбуждении дуговых линий спектра ртути в парах ртути, бомбардируемых ионами натрия <sup>44</sup>, но количественных заключений из этих опытов вывести нельзя. Экспериментальные трудности до сих пор делали невозможным выводить какие-либо определенные заключения относительно эффективности ионизации молекул газа ионами того же самого газа; было только показано, что эта эффективность меньшего порядка величины, нежели ионизация ударами электронов. Весьма необходимо поставить непосредственные опыты с целью открыть ионизирующее действие положительных ионов при энергиях того же порядка величины, с какими приходится иметь дело в дугах, искрах и тлеющих разрядах.

5. Ионизация ударами второго рода есть ионизация, вызванная передачей энергии от возбужденной или ионизированной молекулы некоторой другой молекуле. Первое условие состоит в том, чтобы избыток энергии был достаточен для ионизации. Вероятность этого процесса по видимому всегда достигает максимума в тех случаях, когда избыток энергии как раз достаточен для ионизации соударяющейся молекулы и убывает с увеличением избытка энергии. Таким образом, при контакте, ион газа может захватить нейтрализующий электрон из нейтральной молекулы любого газа, обладающего меньшим ионизирующим потенциалом <sup>45</sup>, тем самым ионизируя последний и в то же самое время захваченный электрон может быть поднят на возбужденную орбиту <sup>46</sup>. В случае однородных ионов происходит простой обмен между электроном и нейтральной молекулой. Но могут быть образованы также новые ионы, как это наблюдается при действии метастабильных атомов гелия в состоянии  $2^3S$  или  $2^1S$  (с энергиями соответственно 19,17 и 20,55 V) на атомы загрязнений при контакте (при условии, что эти атомы обладают меньшей энергией ионизации <sup>47</sup>).

6. Тепловая ионизация газа может быть рассматриваема как случай тепловой диссоциации, в которой продуктами являются электрон и положительный ион, причем степень ионизации может быть вычислена в функции

температуры  $T$  и давления  $P$  газа при помощи тепловой теоремы Нернста. Идея такого вычисления была применена с поразительным успехом к проблемам ионизации в звездных атмосферах, с каковой целью было использовано так называемое „уравнение Шаха“ и его последующие усовершенствования <sup>48</sup>. Были сделаны попытки применить это уравнение к вычислению степени ионизации газа в замкнутом пространстве <sup>49</sup>, но в вычислениях оказались серьезные ошибки, так как при этих попытках игнорировалась весьма значительная роль, которую может играть испускание электронов стенками, окружающими замкнутое пространство. Более общее уравнение, применимое одинаково хорошо как к звездам, так и к лабораторным условиям, имеет вид

$$\log_{10} \frac{n_e n_p}{n_a} = - \frac{5040 V_i}{T} + \frac{3}{2} \log_{10} T + 15,385,$$

где  $n_e$ ,  $n_p$  и  $n_a$  — соответственно числа электронов, положительных ионов и атомов в кубическом сантиметре;  $V_i$  — ионизационный потенциал газа в вольтах,  $T$  — абсолютная температура <sup>50</sup>. В частности Лэнгмюр и Кингдон показали, что пропорциональная ионизация атомов цезия, падающих на горячую металлическую поверхность, есть тепловая ионизация, которая может быть хорошо вычислена при помощи этого уравнения.

#### Б. Освобождение электронов и ионов из электродов

Все процессы испускания с электродов сильно зависят от условий на поверхности, а именно от присутствия поверхностных пленок других металлов или адсорбированных газов. Поэтому нельзя быть уверенным, в какой мере можно переносить на реальные условия в газовых разрядах результаты, полученные при специальном изучении этих явлений в чистом виде. Вероятно это можно делать, по крайней мере в первом приближении, однако с точки зрения теории газовых разрядов желательно исследовать по возможности большее количество подобных процессов именно при тех условиях, которые имеются при разряде.

1. Термоионная эмиссия электронов может давать токи, ограниченные лишь температурой, до которой может быть нагрет катод. Так, напр., при температуре плавления вольфрама эмиссия насыщения равна 480 амп/см<sup>2</sup>. Плотность тока насыщения  $j_s$  есть функция одной только температуры  $T$  и природы металла. Последняя зависимость характеризуется некоторой постоянной  $\varphi_0$ , называемой „функцией работы“, и другой постоянной  $A$ . Выражение для плотности тока насыщения имеет вид

$$j_s = ATe^{-\frac{e\varphi}{kT}} = ATe^{-\frac{b}{T}}. \quad (6)$$

Если мы положим для  $\frac{e}{k} = 11\,606$  градусов на вольт, мы сможем выразить  $\varphi_0$  в эквивалентных вольтах. Уравнение (6) первоначально было выведено на основании термодинамических соображений<sup>51</sup>, основанных на допущениях: 1) что потенциальные энергии электронов внутри и снаружи поверхности металла различаются на  $e\varphi$ ; 2) что  $e\varphi = e\varphi_0 + \frac{3}{2} kT$ , где  $\varphi_0$  не зависит от температуры; 3) что электроны вне металла следуют газовому уравнению  $pv = nkT$ ; 4) что все электроны, ударяющиеся о поверхность, поглощаются ею. Из этих допущений 2-е вытекает в качестве первого приближения из основанного на допущениях 1 и 3 рассмотрения коэффициента Томсона; допущение 3-е основано на экспериментальном факте, что выброшенные электроны обладают Максвелловским распределением скоростей, характерным для температуры эмиттирующего металла<sup>52</sup>; допущение 4-е верно только приблизительно, но ошибка, вводимая таким образом, вероятно почти не зависит от температуры  $T$  (см. ссылку<sup>57</sup> ниже). Непосредственное экспериментальное подтверждение соотношения

$$e\varphi_0 = e\varphi + \frac{3}{2} kT \quad (7)$$

весьма трудно. Имеющиеся данные указывают, что соотношение должно быть этого типа, но с несколько большим температурным коэффициентом<sup>53</sup>.

Пренебрегая долей электронов в удельной теплоте ме-

талла, пренебрегая энергией поверхностного заряда, принимая химическую постоянную Закура-Тетроде в качестве постоянной интегрирования уравнения Клапейрона и наконец допуская нулевую отражательную способность электронов для всех металлов, можно предсказать, что  $A$  должно быть универсальной постоянной<sup>54</sup> и иметь величину  $A_0 = 60,2$  амп/см<sup>2</sup> град<sup>2</sup>. Это число, повидимому, представляет правильное значение величин  $A$  для металлов, сходных с вольфрамом. Однако имеются некоторые данные, которые указывают, что само  $A$  есть функция  $\varphi_0$ <sup>55</sup> вида

$A = A_0 e^{-\frac{\alpha \varphi_0}{k}}$ , где  $\alpha$  есть отрицательная производная  $\varphi_0$  по температуре. Для вольфрама  $\alpha = 0$ , для платины  $\alpha$  положительна, а для торированного вольфрама — отрицательна.

На основании новой теории металлов Зоммерфельда<sup>56</sup>, Зоммерфельд и Фаулер вывели уравнение (6), но с некоторой разницей в интерпретации. Фаулер нашел, что  $A = 2A_0(1 - r)$ , где фактор 2 входит вследствие двух возможных ориентаций вектора электронного спина, а  $r$  есть доля электронов, падающих на поверхность металла из окружающей электронной атмосферы и отражающихся. По этой теории изменение в  $A$  для различных металлов обусловлено характерной разницей в этой отражательной способности  $r$  (факт, также установленный Ричардсоном). Эксперимент подтвердил бы эту теорию, если бы можно было показать, что  $r = \frac{1}{2}$  для вольфрама (для которого  $A = A_0$ ),  $r$  меньше половины для платины и больше половины для торированного вольфрама. Имеются некоторые слабые экспериментальные указания, что  $r \sim \frac{1}{2}$  для весьма медленных электронов, но эти опыты нуждаются в поправках, которые становятся весьма недостоверными при малых скоростях. Далее имеются убедительные теоретические аргументы против допущения заметной величины  $r$  для весьма медленных электронов (см. В 7). Таким образом теория Фаулера не может считаться окончательно подтвержденной экспериментом в этом пункте. Зоммерфельд показал, что функция работы есть разность между

работой, необходимой для удаления электрона из металла против притягательных сил к поверхности, и действием давления электронов проводимости внутри металла, стремящихся преодолеть эти силы.

Несмотря на эту неопределенность в интерпретации, уравнение (6) есть одно из наиболее точно подтвержденных уравнений во всей физике, так как оно справедливо с той точностью, с какой может быть измерена температура для интервала сил тока, имеющего величину около миллиона миллионов раз. Далее не может быть сомнения в правильности по существу интерпретации  $\varphi$ , как работы, необходимой для удаления единицы заряда электронов из металла.

Более электроположительные металлы характеризуются меньшей функцией работы и следовательно испускают большие термоионные токи при всякой данной температуре, нежели электроотрицательные металлы. Однако электроположительные металлы, вообще говоря, непригодны для изготовления накаливаемых катодов вследствие своей летучести. Тем не менее одноатомные пленки таких веществ на более электроотрицательных металлах удерживаются с замечательной устойчивостью и представляют удобный источник для эмиссии при низких температурах. Наиболее известные из них — пленки тория<sup>58</sup> и цезия<sup>59</sup>, которые характерны для двух методов покрытия катода поверхностной пленкой.

Ториевые пленки получают диффузией металлического тория к поверхности. Эта диффузия происходит особенно быстро вдоль границ кристаллических зерен, но может также происходить изнутри кристалла к этим границам и вероятно также через поверхностный слой кристаллов. Эта диффузия происходит с удобной скоростью при  $2100^{\circ}\text{K}$  и совершается до тех пор, пока поверхность не покроется моноатомным слоем тория. Подобные поверхности могут давать термоионную эмиссию около одного ампера на  $\text{см}^2$  при максимальной температуре, при которой торий еще не начинает испаряться быстрее, нежели он возобновляется путем диффузии.

Цезиевые пленки получают отложением атомов цезия из его пара на поверхности вольфрама. Их прочность

при температурах до 900°K зависит от того факта, что ионизирующий потенциал атомов цезия меньше, чем функция работы вольфрама, так что вольфрам отнимает валентные электроны у атомов цезия, ударяющихся о его поверхность, и удерживает их в качестве ионов. Если температура повышается достаточно для того, чтобы атомы начали испаряться с поверхности, они оставляют ее в виде ионов до тех пор, пока функция работы превосходит ионизирующий потенциал атома. Если воспользоваться металлом с большей функцией работы нежели вольфрам, напр., оксидированным вольфрамом, атомы цезия удерживаются в этом случае гораздо более прочно, и максимальная температура, при которой может быть получена эмиссия без потери пленки, повышается. Подобные эффекты были наблюдаемы с парами рубидия и калия <sup>60</sup>.

Степень активации таких покрытых поверхностей удобно выражать величиной  $\theta$ , названной Лэнгмюром „долей поверхности, покрытой адсорбированными ионами“. Эта величина есть приблизительно линейная функция функции работы, так что  $\theta = (\varphi'' - \varphi) / (\varphi'' - \varphi')$ , где  $\varphi$ ,  $\varphi'$ ,  $\varphi''$ —суть

Таблица IV

Некоторые термоионные функции работы <sup>63</sup>

| Металл | $\varphi_0$ (вольт) | Металл    | $\varphi_0$ (вольт) |
|--------|---------------------|-----------|---------------------|
| Hf     | 5,09                | Th        | 3,35                |
| * Pt   | 4,8—6,35            | ** Th     | 2,63                |
| W      | 4,52                | * U       | 2,84                |
| Mo     | 4,41                | ** Ce     | 2,72                |
| Ta     | 4,07                | ** La     | 2,72                |
| Zr     | 4,50                | *** BaO   | 1,68—3,44           |
| ** Zr  | 3,15                | BaO + SrO | 1,51—1,89           |
| Cs     | 1,81                | CaO       | 2,19                |
| *** Cs | 0,72                | MgO       | 1,02                |

\* Pt быть может вследствие своего электроотрицательного характера чрезвычайно трудно освободить от водорода и электроположительных загрязнений. Характеристическая величина 6,35 может быть достигнута лишь после самого тщательного очищения и обезгаживания.

\*\* Моноатомные слои на вольфраме.

\*\*\* Цифры зависят от обработки поверхности.

функции работы поверхности в том состоянии, как она была, почти полностью покрытой поверхности и совершенно чистой поверхности <sup>58</sup>, <sup>59</sup>.

В газах при малых давлениях эти активированные поверхности, как напр. торированная поверхность, легко разрушаются бомбардировкой положительных ионов, когда вольтаж анода выше некоторой критической величины <sup>61</sup>.

Распределение скоростей термически испускаемых электронов — Максвелловское и характерно для температуры эмиттирующей поверхности <sup>62</sup>. Средняя кинетическая энергия электронов в равновесии в определенном объеме равна  $\frac{3}{2}kT$  или  $\frac{1}{2}kT$  — для каждого из трех измерений. Для электронов, которые пересекают поверхность, средняя энергия равна всего  $\frac{1}{2}kT$  для каждого из двух измерений, параллельных поверхности, но средняя энергия, соответствующая компоненте скорости нормальной к поверхности, равна  $kT$ , а в целом составляет  $2kT$  для средней энергии эмиттированных электронов. Эти энергии легко могут быть выражены в эквивалентных вольтах по уравнению

$$Ve = kT. \quad (8)$$

Величину  $\frac{e}{k}$  удобно выражать <sup>64</sup>, как 11 606 градусов на вольт ( $10^8 \times 1,5911 \times 10^{-20} / 1,3709 \times 10^{-16}$ ). Таким образом средняя энергия  $2kT$  электронов, эмиттированных при температуре  $T$ , соответствует  $V$ , определяемому так:

$$V = \frac{2kT}{e} = \frac{2T}{11606} \text{ вольт}. \quad (9)$$

Эта средняя энергия соответствует всего 0,052 вольта при комнатной температуре (300° K), 0,41 вольта при 2400° K и 0,63 вольта при 3655° K — температуре плавления вольфрама.

Доля  $\frac{n}{n_0}$  эмиттированных электронов, которые способны двигаясь преодолеть задерживающее поле  $V$  вольт, может быть вычислена из уравнения Больцмана <sup>65</sup>

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{Ve}{kT}}. \quad (10)$$

Так, напр., один из тысячи электронов горячего катода при температуре  $2400^{\circ}\text{K}$  может перейти в области, в которых потенциал более чем на 1,43 вольта отрицателен в отношении катода.

Теплота испарения электронов из металлической поверхности есть теплота, поглощаемая в процессе испускания электрона. Она аналогична скрытой теплоте испарения молекул жидкой поверхности и обусловлена тем фактом, что только самые быстрые электроны в металле могут уйти с поверхности. Эта величина и соответствующая ей теплота конденсации измерялись для электродов в высоком вакууме <sup>66</sup>, а последняя, т.е. теплота конденсации, также для электронов, попадающих на анод при разряде в газах <sup>67</sup>. Эта теплота испарения оказалась идентичной с функцией работы  $e\phi$ . Определение теплоты конденсацией представляет собой, быть может, наилучший путь к определению функции работы электрода в нейтральном или ионизированном газе, так как теплоту конденсации можно измерять, не подвергая электрод сильному нагреванию или какому-либо иному воздействию. При насыщающей эмиссии эффект охлаждения, вызванный потерей электронов, возрастает экспоненциально с температурой, в то время как охлаждение, обусловленное теплопроводностью и излучением, изменяется, грубо говоря, как первая и четвертая степени температуры. Следовательно, при высоких температурах охлаждающий эффект термоионной эмиссии может превосходить охлаждение, вызванное другими причинами.

2. Термоионное испускание положительных ионов обычно состоит из испусканий заряженных атомов электроположительных веществ, как щелочные или щелочно-земельные металлы, которые присутствуют намеренно или случайно в качестве загрязнений на поверхностях более электроотрицательных металлов <sup>68</sup>. Щелочные атомы не испаряются в виде ионов с поверхностей своих же металлов. Они испаряются в виде ионов с поверхностей платины, окиси железа и т. д. Представляется вероятным, что и здесь, как и в случае пленок щелочных металлов на вольфраме <sup>59</sup>, <sup>60</sup>, критерием возможности испарения в виде иона является

условие, что функция работы поверхности превосходит ионизационный потенциал атома. Если условия на поверхности сохраняются постоянными, эта эмиссия положительных ионов изменяется с температурой по уравнению сходному с уравнением (6) <sup>69</sup>.

Совсем недавно был найден другой тип эмиссии положительных ионов, а именно были открыты случаи, когда ионы являются заряженными атомами самого нагреваемого металла, а не его загрязнений. Это было доказано измерением масс этих ионов при помощи массового спектрографа. Валин <sup>70</sup> впервые описал этот тип эмиссии и нашел, что подобные характерные ионы испускаются хромом, молибденом, вольфрамом, родием, рутением, танталом и колумбием. Испускание этого типа не было открыто с железа, никеля, кобальта, меди, серебра, золота, иридия, платины, циркония, палладия и сурьмы. С марганцем результаты получились сомнительные. Все эти металлы при первом нагревании отдавали обычные щелочные загрязнения. Первая группа давала эмиссию характерных ионов, которая сохранялась и после того, как загрязнения исчезали при длительном нагревании.

Л. П. Смит исследовал более подробно вольфрам и молибден <sup>71</sup>. Он нашел, что эти токи изменяются с температурой по уравнению типа (6), из которого он вычислил функцию работы положительных ионов и получил  $\varphi_{+0} = 6,55$  вольт для вольфрама и  $6,09$  вольт для молибдена. Эти величины значительно меньше, нежели полученные путем оценки, основанной на простом термодинамическом цикле энергии. Так же и член, соответствующий  $A$  в уравнении (6), не совпадает с его теоретическим значением, если только не сделать допущения, что эти положительные ионы обладают вероятностью отражения около  $0,99999$ , когда они ударяются о поверхность металла, чтобы конденсироваться на ней. Отсюда видно, что физическая интерпретация этого интересного типа эмиссии еще далеко неясна.

Следует подчеркнуть, что эти токи „характерных ионов“ чрезвычайно малы по сравнению с остальными токами термоионной эмиссии. Напр., измерения, сделанные в исследова-

тельской лаборатории General Electric Company,\* дали для вольфрама около  $5,4 \times 10^{-10}$  амп/см<sup>2</sup> при 2500° К и около  $1,4 \times 10^{-8}$  амп/см<sup>2</sup> при 2800° К. Эти цифры указывают, что скорость испускания этих ионов значительно меньше, нежели скорость испарения нейтральных атомов. Так, приблизительно один ион испускается на каждые 2000 испарившихся атомов при 2000° К и приблизительно один ион на 4200 атомов, испаряющихся при 2800° К. Можно было бы предположить, что эти ионы представляют продукты тепловой ионизации испускаемого пара металла, но применение уравнения (5) показывает, что такая тепловая ионизация давала бы только примерно один ион на миллион испарившихся атомов, и потому она не может дать объяснения наблюдаемой эмиссии. Другое предположение могло бы состоять в том, что эта эмиссия ионов причинным образом связана с ионной природой металлической решетки, но в настоящее время такое предположение было бы простой спекуляцией.

Для многих целей весьма удобным источником положительных ионов является накаленный волосок электроотрицательного металла в присутствии пара, ионизационный потенциал которого меньше функции работы волоска<sup>69</sup>. Напр., волосок вольфрама при любой температуре выше 1200° К испускает в качестве положительного иона каждый атом цезия, который ударяется о волосок. Таким образом может быть получен интенсивный источник положительных ионов, даже при столь малом давлении пара, что пар не играет заметной роли в разряде, кроме того, что он дает эти положительные ионы при соприкосновении с волоском. Подобный источник дает ток, не зависящий от температуры волоска, но пропорциональный давлению пара<sup>72</sup>.

3. Фотоэлектрическое испускание электронов происходит, когда металл освещается излучением с частотой  $\nu$  большей, нежели рубежное значение  $\nu_0$ , определяемое условием

$$h\nu_0 = e\phi, \quad (11)$$

\* В Скинектади, шт. Нью-Йорк.

где  $h$  — постоянная Планка, а  $e\phi$  — работа удаления электрона из металла. Величина  $\phi$  обычно называется фотоэлектрической функцией работы металла. Число электронов, испускаемых в секунду, прямо пропорционально интенсивности падающего излучения, но скорости испускания не зависят от интенсивности.

Скорости испускания фотоэлектронов распределены между нулем и определенным максимумом, который зависит от частоты излучения и функции работы металла, при чем эта зависимость изображается хорошо известным фотоэлектрическим уравнением Эйнштейна <sup>73</sup>

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu - e\phi, \quad (12)$$

которое подтверждено во всей области спектра от ближней инфра-красной части до области рентгеновых лучей <sup>74</sup>. В этом уравнении  $V$  означает наименьшую задерживающую разность потенциалов, которая не позволяет электронам перейти от испускающего электрода к воспринимающему. Обычная интерпретация этого уравнения сводится к тому, что электрон получает энергию  $h\nu$  от излучения и теряет энергию  $e\phi$  при выходе с поверхности.

Между нулем и максимальной скоростью имеются разнообразные скорости, распределенные так, что наиболее вероятная энергия составляет приблизительно половину максимальной энергии <sup>75</sup> в случае обыкновенного или ультрафиолетового света, действующего на металлическую поверхность. Если испускание фотоэлектронов происходит под действием рентгеновых лучей, то большая часть выброшенных электронов имеет энергию близкую к теоретическому максимуму. Большая общность соотношения  $h\nu =$  энергии указывает на то, что электроны, вылетающие с энергиями, меньшими максимальной, теряют разность энергий при атомных соударениях внутри металла в промежуток времени между получением энергии и удалением с поверхности <sup>76</sup>.

Таблица V дает некоторые типичные данные относительно начальной энергии электрона, выраженной в эквивалентных вольтах.

Таблица V

Максимальные энергии испускания фотоэлектронов для различных металлов и длин волн

|                                         | Предел<br>Å | U вольт |      |      |      |       |
|-----------------------------------------|-------------|---------|------|------|------|-------|
|                                         |             | 4000    | 3000 | 2500 | 2000 | 1000  |
| Pt <sup>77</sup> (обезгаж.) . . . . .   | 1945        | —       | —    | —    | —    | 6,00  |
| Pt <sup>76</sup> (обыкн.) . . . . .     | 2880        | —       | —    | 0,66 | 1,89 | 8,07  |
| W <sup>78</sup> (обезгаж.) . . . . .    | 2575        | —       | —    | 0,14 | 1,37 | 7,55  |
| Hg <sup>79</sup> (жидк.) . . . . .      | 2735        | —       | —    | 0,42 | 1,65 | 7,83  |
| Zn <sup>75</sup> (обыкн.) . . . . .     | 3760        | —       | 0,83 | 1,65 | 2,88 | 9,06  |
| K <sup>80</sup> (чист.) . . . . .       | 7000        | 1,32    | 2,35 | 3,17 | 4,40 | 10,58 |
| K <sup>80</sup> (сенсib. гидрид.) . . . | 10000       | 1,85    | 2,88 | 3,70 | 4,93 | 11,11 |

Вследствие явного расхождения между контактной разностью потенциалов и функцией работы двух металлов Милликэн в течение некоторого времени полагал, что термоионные электроны возникают за счет свободных электронов или электронов проводимости металла, а фотоэлектроны первоначально являются связанными электронами атомов металла <sup>81</sup>. Этот взгляд был подкреплён тем фактом, что температура оказывает очень малое влияние на фотоэлектронное испускание <sup>82</sup> (если только физические условия на поверхности не испытывают изменения под действием температуры) <sup>83</sup>. Впоследствии было найдено, что упомянутые расхождения обусловлены осложнениями при интерпретации измерений контактной разности потенциалов, и первоначальное заключение Ричардсона и Комптона <sup>75</sup> относительно тождества контактной разности потенциалов и разности функций работы чистых металлов было вполне подтверждено (осложнения, которые будут обсуждаться позднее, обуславливают отступления от этого тождества в случае металлов с неоднородными поверхностями). Далее теория металлов Зоммерфельда <sup>66</sup> объясняет независимость фотоэлектрического эффекта от температуры. Таким образом в настоящее время ничто не препятствует считать, что одни и те же группы электронов составляют и термоионное, и фотоэлектронное испускание.

Правда наблюдаются и фотоэлектроны, которые возникают из глубоких слоев атомов, т. е. являются „связанными электронами“. Для этих электронов, освобождаемых под действием рентгеновых или гамма лучей,  $\varphi$  уравнения (12) включает энергии связи электронов на различных энергетических „уровнях“ атомов, так что уравнение (12) дает удобный метод для измерения этих энергий <sup>84</sup>. Сомнительно однако, чтобы подобные энергии играли сколько-нибудь заметную роль в явлениях разряда в газах.

Одно время думали, что найдено доказательство существования „кумулятивного“ фотоэлектронного испускания <sup>85</sup>. Это доказательство видели в том, что при частотах меньших обычной предельной частоты  $\nu_0$  наблюдается слабое испускание с максимальной скоростью, определяемой уравнением Эйнштейна (12), в котором вместо  $h\nu$  стоит  $2h\nu$ . Однако в последнее время было найдено, что это испускание обусловлено замечательным эффектом даже малых ускоряющих полей, состоящим в понижении кажущейся функции работы для активированных поверхностей (см. ниже раздел В 4).

Полная фотоэлектронная эмиссия не только пропорциональна интенсивности освещения, но также и является функцией природы металлов и частоты. Более электроположительные металлы являются и более чувствительными. Чувствительность, вообще говоря, возрастает с возрастанием частоты излучения от нуля при  $\nu_0$  до максимума при  $\nu = \frac{3\nu_0}{2}$ , после чего она убывает, но затем возрастает до одного или нескольких максимумов при значительно более коротких длинах волн <sup>86</sup>. Всякий максимум абсорбции света влечет за собой максимум в фотоэлектронной эмиссии, но по крайней мере первый максимум видимому не может быть так объяснен. Единственная теория полной эмиссии в функции частоты, — теория Ричардсона <sup>87</sup>, хотя и правильна в отношении размерности и предсказывает максимум чувствительности при  $\frac{3\nu_0}{2}$ , однако, она не оказалась правильной в деталях.

Полная фотоэлектронная эмиссия под влиянием излучения черного тела оказалась теоретически <sup>88</sup> и экспериментально (89) изменяющейся с температурой черного тела по уравнению, сходному с уравнением (6) для термоионной эмиссии. Это подсказывает привлекательную гипотезу о том, что термоионное испускание есть просто фотоэлектрическое испускание, вызванное плотностью излучения внутри накаливаемого металла, интегрированной по всему спектру и по всему объему металла. Количественная проверка этой гипотезы весьма затруднительна, быть может, главным образом, вследствие неопределенности оценки глубины, с которой могут выбрасываться фотоэлектроны. Наилучшие оценки дают для интегрального фотоэлектронного испускания величины приблизительно в 5000 раз меньше, нежели для термоионного испускания <sup>90</sup>, причем эта разница приписывается влиянию фактора  $A$  в уравнении (6).

Опыты с фотоэлектрическим эффектом с тонких пленок металла на кварце показали, что фотоэлектроны могут вырываться с глубины в несколько атомных диаметров изнутри металла <sup>91</sup>. Среднее расстояние, которое может проходить электрон в металле, не теряя своей способности выйти за пределы поверхности, равно приблизительно  $2,7 \times 10^{-7}$  см в платине и  $5,0 \times 10^{-7}$  см в золоте, и вероятность прохождения определенного расстояния без потери способности к выходу падает экспоненциально с расстоянием.

Наконец, следует упомянуть о селективном фотоэлектрическом эффекте <sup>92</sup>, который обнаружен у электроположительных металлов и обычно происходит, когда электрический вектор падающего излучения имеет компоненту, перпендикулярную к поверхности металла. Селективный фотоэффект состоит в увеличенной чувствительности, достигающей максимума при той самой частоте  $\nu = \frac{3\nu_0}{2}$ , которая выше рассматривалась как область максимальной фотоэлектрической чувствительности. Ранее думали, что он обусловлен механизмом, отличным от механизма нормального фотоэлектрического эффекта. В настоящее же время полагают, что оба эффекта тождественны по природе,

но что селективный эффект существует вследствие селективной абсорбции в этой спектральной области и со светом поляризованный так, что его электрический вектор нормален к поверхности<sup>93</sup>. Эта теория однако не может полностью объяснить всех наблюдений<sup>94</sup>.

4. Связь между контактной разностью потенциалов термоионной и фотоэлектронной эмиссией простая, но она является весьма существенной. Эта связь определяется теоретическим уравнением<sup>95</sup>.

$$\varphi_1 - \varphi_2 = V_2 - V_1 + P_{12}, \quad (13)$$

где  $V_2 - V_1$  есть контактная разность потенциалов между металлами 1 и 2, а  $P_{12}$  — коэффициент Пельтье для их контакта.

Величина  $P$  нечувствительно мала по сравнению с остальными членами. Это выражение было подтверждено в пределах точности опыта для  $\varphi$  измеренного фотоэлектрически<sup>96</sup> термоионно<sup>97</sup> и из теплоты конденсации электронов<sup>98</sup>. Из этих всех методов термоионный является наименее точным, так как трудно измерять контактную разность потенциалов между металлами, которые пригодны для одновременного определения термоионных констант.

В случае металлов с поверхностями, которые являются не атомно-однородными, как, например, металлы с поверхностными „заплатами“ из адсорбированного вещества, простое соотношение, приведенное выше, является неприменимым по следующим соображениям. Свойство контактного потенциала сложной поверхности, измеренное любым стандартным методом, есть просто средняя величина, в которой пятна иной природы участвуют в доле пропорциональной их площади. Функция фотоэлектрической работы, будучи измерена, как обычно, по длинноволновой границе, есть характеристика наиболее электроположительной области поверхности. Термоионная функция работы, измеряемая путем исследования эмиссии в функции температуры, есть в свою очередь средняя величина, но такая средняя величина, в которой статистический вес электроположительных участков площади значительно больше,

нежели электроотрицательных. Эти различия иллюстрируются весьма резко, если мы рассмотрим в качестве простого примера квадратный сантиметр поверхности платины, на котором имеется пятно из калия величиною в один квадратный миллиметр. Последняя площадь определяет термоионную и фотоэлектрическую функцию работы полностью, но ее влияние на измеренную величину контактного потенциала составляет только полпроцента. Подобные различия часто наблюдались при работах с активированными эмиттирующими поверхностями, но систематическое исследование их еще только начато <sup>99</sup>.

Недавние опыты и связанные с ними соображения Ноттингема <sup>99a</sup> представляются в этой связи весьма важными. Ноттингем определял максимальную длину волны, при которой еще может быть открыта фотоэлектрическая эмиссия для каждого из некоторого числа приложенных полей (как ускоряющих, так и замедляющих) между испускающим и воспринимающим электродом. Испускающий электрод был из никкеля, активированного дистиллированной пленкой щелочного металла. По уравнению Эйнштейна (12) ожидаемое соотношение должно быть таким, как указано кривой  $AB$  рис. 2. Здесь  $B$  — точка, в которой поле изменяется из замедляющего в ускоряющее, и  $BC$  есть область тока насыщения, в которой граничная частота не зависит от поля (если исключить весьма незначительный эффект Шоттки, описанный в следующем разделе В 5).  $\nu'$  есть низшая частота, при которой фотоэлектрическая эмиссия может быть обнаружена при наличии приложенной разности потенциалов  $V$ . Часть кривой имеет наклон

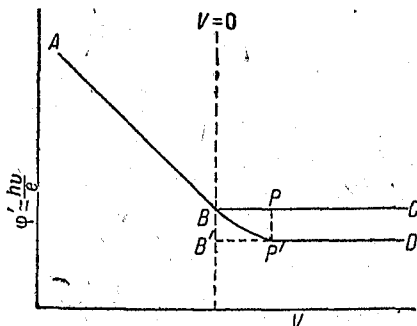


Рис. 2. Кривая Ноттингема, показывающая соотношение между „эффективным“ нижним пределом частоты  $\nu'$  и приложенной разностью потенциалов  $V$ . Кривая  $ABC$  показывает соотношение на основании уравнения Эйнштейна и для однородных металлических поверхностей. Кривая  $ABD$  найдена для активированных поверхностей.  $\phi'$  — „эффективная“ функция работы.

в  $45^\circ$ , если  $\frac{h\nu'}{e}$  и  $V$  выражены в одних и тех же единицах.

Кривая  $ABC$  на самом деле представляет соотношения, найденные с металлами, поверхность которых является однородной.

Однако для активированных поверхностей наблюдающиеся соотношения изображаются кривой  $ABD$ . Предельная частота изменяется ускоряющим полем,  $PP$  изображает

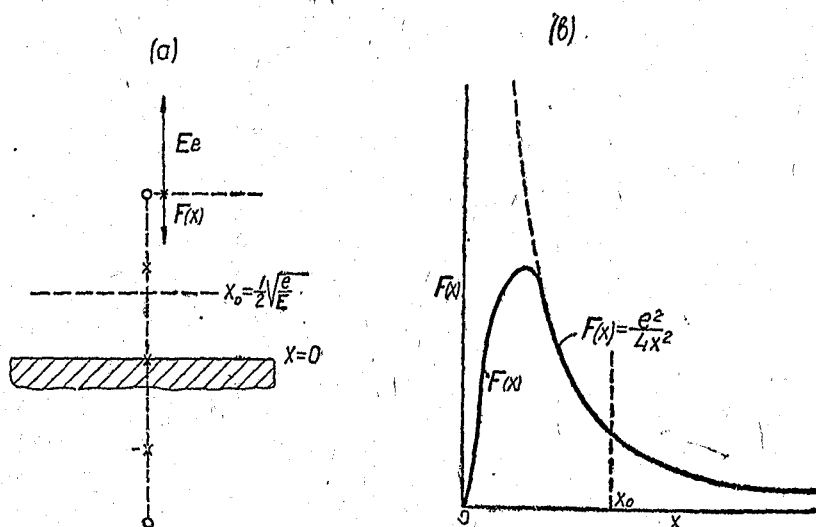


Рис. 3.  $F(x)$  есть поверхностная сила, притягивающая электрон, находящийся на расстоянии  $x$  от поверхности металла;  $x_0$  — расстояние, на котором эта поверхностная сила как раз равна и противоположна силе приложенного поля.

уменьшение эффективной функции работы, вызванное ускоряющим полем  $BP$ . Для иллюстрации порядка величины этого эффекта можно привести следующий пример: поле  $BP$  в 4 вольта обуславливает уменьшение эффективной функции работы  $PP' = 2$  вольта, но дальнейшее повышение поля до 700 вольт вызывает уменьшение только в несколько десятых.

Аналогичное явление обнаруживается при весьма малых ускоряющих полях, при термоионной эмиссии с торированного вольфрама, как это было сообщено Рейнольдсом<sup>106</sup> (см. рис. 3 Phys. Rev. 35, 164, 1930). Есть все основания полагать, что подобное явление характерно для всякого

испускания с активированных поверхностей при слабых ускоряющих полях.

Имеется несколько важных следствий этого факта.

1. Величины функции работы активированных поверхностей (таблица 4) все относятся к „эффективной“ функции работы, определяемой для ускоряющих полей больших, нежели  $P$ , (рис. 2) и экстраполированных к нулевому полю (как  $B'$ ). Равным образом фотоэлектрическая длинноволновая граница вообще говоря, измерялся со значительными ускоряющими полями (см., напр., работу Милликена). С другой стороны, длинноволновые границы, вычисленные по уравнению Эйнштейна или экстраполированные из области  $AB$  (рис. 2), дают величины, характерные для нулевого поля как у  $B$ .
2. Имеется теория изменения эффективной функции работы, обусловленного ускоряющим полем. Эта теория удовлетворительно объясняет опыты с испусканием с однородных поверхностей, но она, а также все ее расширения, которые были предложены, совершенно непригодны для объяснения результатов, полученных с активированными поверхностями. Эти теории обсуждаются в следующих двух разделах (В 5, 6).

5. Электронное испускание в ускоряющих электрических полях, строго говоря, никогда не бывает насыщенным, ибо всегда имеется увеличение силы тока вместе с полем. Для многих целей этот эффект нечувствительно мал, но в некоторых случаях он становится весьма существенным. Он вызывает необходимость в исследовании того, что именно мы разумеем под электронной эмиссией насыщения, как она определяется, напр., уравнением (6). Влияние ускоряющего поля наверное играет существенную роль у катода при некоторых формах газовых разрядов. Впервые оно обсуждалось Ленардом<sup>100</sup>, но было представлено в конкретной форме Шоттки<sup>101</sup> и обычно известно под названием эффекта Шоттки. В существенных чертах явление состоит в следующем.

Каждый вылетающий электрон ( $-e$ ) притягивается назад металлом с силой  $F(x)$ , обусловленной индуцированным положительным зарядом на поверхности металла, причем

эта сила приблизительно равна притяжению „зеркального изображения“ заряда  $(+e)$ . Сила эта  $F(x)$  равна точно  $\frac{e^2}{4x^2}$ , если электрон находится на расстоянии  $x$ , которое велико по сравнению с расстоянием между соседними атомами на поверхности металла, ибо тогда металлическая поверхность действует как проводящая плоскость. Но даже на расстоянии четырех или пяти межуатомных расстояний это выражение справедливо в качестве грубого приближения. С другой стороны, оно очевидно совершенно неприменимо на расстояниях порядка величины атомных диаметров и заменяется для близких расстояний функцией работы, которая зависит от дискретной атомной структуры поверхности металлов и которая приближается к нулю на поверхности. Функция работы выражается через эту силу формулой

$$e\varphi = \int_0^{\infty} F(x) dx. \quad (14)$$

Очевидно  $F(x)$  не может быть просто „силой изображения“  $\frac{e^2}{4x^2}$  во всей области от 0 до  $\infty$ , так как в этом случае интеграл был бы бесконечен. Если мы сделаем естественное предположение, что  $F(x) = 0$  при  $x = 0$ , и что для малых смещений  $F(x)$  возрастает пропорционально  $x$ , тогда простейшим графическим изображением  $F(x)$  будет парабола, поднимающаяся от  $F(x) = 0$  при  $x = 0$  до максимума, а затем, опускаясь вниз, сливающаяся с кривой силы изображения при  $x = x'$ , как это показано на рис. 2b. Пользуясь таким законом силы, Лэнгмюр<sup>102</sup> показал, что уравнение (14) ведет к

$$\varphi = \frac{e}{2x'}$$

и что  $x'$  — порядка величины атомного радиуса. Значения  $x'$  в единицах Ангстрема следующие: W 1,58; Pt 1,12; Mo 1,62; To 1,75; Th — 2,13; Cs — 3,95. Эти величины, грубо говоря, изменяются как кубические корни из атомных объемов и приблизительно равны атомным радиусам.

Непосредственные экспериментальные данные относительно природы  $F(x)$  получены путем исследования влияния ускоряющих полей на электронную эмиссию. В присутствии ускоряющего поля  $E$  существует критическое

расстояние  $x_0$  от поверхности, на котором результирующая сила обращается в нуль. Внутри этого расстояния поверхностная притягательная сила  $F(x)$  преобладает, между тем как вне ее эта сила меньше приложенной силы  $Ee$ . Это критическое расстояние определяется из соотношения

$$F(x)_{x=x_0} = Ee. \quad (15)$$

Для всех полей, за исключением самых интенсивных, оказывается, что это критическое расстояние  $x_0$  достаточно велико, так что приближение  $F(x) = \frac{e^2}{4x^2}$  является допустимым, и мы можем пользоваться соотношением  $\frac{e^2}{4x_0^2}$ , откуда

$$x_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{e}{F} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Пределы, в которых это приближение является оправданным, могут быть оценены, если взять крайний случай  $E = 1\,000\,000$  вольт/см. В таком случае  $x_0 = 19 \times 10^{-8}$  см. Наименьшее расстояние между атомами металла следующие: Th  $3,54 \times 10^{-8}$  см<sup>103</sup>; 2,73  $\times 10^{-8}$  см, K  $4,50 \times 10^{-8}$  см и т. д. Таким образом в этом крайнем случае  $x_0$  приблизительно в шесть раз превосходит междуатомное расстояние. Для  $E = 10\,000$  вольт/см приближение должно быть весьма хорошим, ибо  $x_0$  будет приблизительно в 60 раз превосходить междуатомное расстояние.

Приложенное ускоряющее поле двумя способами уменьшает работу, которую должен совершить электрон для того чтобы выйти с поверхности: 1) интеграл уравнения (14) должен быть взят только до расстояния  $x_0$ , а не до бесконечности, раз только за пределами  $x_0$  он не может быть оценен и 2) сила, которую необходимо преодолеть на пути от нуля до  $x_0$  будет не  $F(x)$ , но  $F(x) - Ee$ . Называя  $\varphi'$  „эффективной“ функцией работы, т. е. истинной работой которая должна быть совершена электроном, для того чтобы освободиться из металла, мы получим

$$\begin{aligned} e\varphi' = \int_0^{x_0} [F(x) - Ee] dx &= \int_0^{\infty} F(x) dx - \int_{x_0}^{\infty} F(x) dx - \\ &- \int_0^{x_0} Ee dx; \end{aligned}$$

первый интеграл просто  $e\varphi$ , а во втором  $F(x) = \frac{e^x}{4x^2}$  в пределах от  $x_0$  до  $\infty$ . Таким образом вводя значение  $x_0$  из уравнения (16), мы имеем

$$\varphi' = \varphi - (Ee)^{-\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

Истинная эмиссия — все равно фотоэлектрическая или термоионная — определяется „эффективной“ функцией работы  $\varphi'$  в большей степени, нежели истинной функцией работы  $\varphi$ . Термоионная эмиссия позволяет с большей легкостью осуществить проверку этого эффекта Шоттки, так как относительно легко получить большие поля на поверхности нити малого диаметра. Уравнение (6) в таком случае принимает форму

$$j = AT^2 e^{-\frac{e}{kT} \left[ (\varphi_0 - Ee)^{\frac{1}{2}} \right]} = AT^2 e^{-\frac{e\varphi}{kT}} \cdot e^{\frac{e(Ee)^{\frac{1}{2}}}{kT}} = j_s e^{\frac{e^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{kT}} \quad (18)$$

или, если  $E$  выражено в вольтах/см, то

$$j = j_s e^{\frac{4,389 E^{\frac{1}{2}}}{T}}. \quad (19)$$

Это уравнение легко может быть проверено, если ток мал, а ионизация газа отсутствует (для того чтобы избежать искажения поля пространственным зарядом, — см. часть II), ибо тогда  $E$  прямо пропорционально приложенной разности потенциалов, причем коэффициент пропорциональности может быть вычислен на основании законов электростатики и он зависит только от геометрии электродов. Группируя эту постоянную и количество  $e^{\frac{3}{2}/kT}$  в один „фактор формы“  $S$ , мы имеем:

$$j = j_s e^{SV^{\frac{1}{2}}}; \text{ следовательно, } \lg j - \lg j_s = SV^{\frac{1}{2}} \quad (20).$$

График  $\lg j$  относительно  $V^{\frac{1}{2}}$  должен быть поэтому прямой линией, наклон которой вычисляется из геометрии электродов и пересечение которой  $\lg j_s$  при  $V=0$  служит для определения „тока насыщения“.

Экспериментальные проверки уравнения (20) позволяют вместе с тем разобраться в поверхностных условиях, которые сильно влияют на электронную эмиссию. При чистом металлическом волоске уравнение (20) точно подтверждается во всей области от двух или трех вольт (ниже этого потенциала ограничение пространственным зарядом начальных скоростей испускания и токов может послужить причиной отступлений) до наиболее интенсивных полей ( $10^6$  вольт/см), которые применялись при исследовании термоионной эмиссии<sup>104</sup>. Вообще говоря, фактор формы  $S$  от 5 до 100% больше нежели величина, вычисленная из геометрии, но это отступление, как оказывается, вызывается микроскопическими шероховатостями поверхности, которые концентрируют поле на выдающихся точках. Ненормально большие значения наклона  $S$  были найдены для проволок, которые подвергались бомбардировке положительными ионами, что указывает на появление „ряби“ на поверхностях, подвергавшихся ударам ионов больших скоростей. Для вольфрамовой проволоки с чистой поверхностью с мелкокристаллической структурой, прокаленной при высокой температуре, для того чтобы сгладить поверхностные неоднородности, уравнение (20) удовлетворяется при теоретическом значении фактора формы  $S$  с той точностью, с какою могут быть сделаны измерения. Это подтверждает, что поверхностная сила  $F(x)$  тождественна с силой электростатического изображения  $\frac{e^2}{4x^2}$  на расстояниях больших, нежели минимальное значение  $x_0$ , достигаемое в этих опытах.

Если даже вопреки всем данным поверхностная сила не является силой изображения, то указанный выше метод может быть применен для исследования поверхностной силы, если допустимо предположение, что сила одинакова в плоскости параллельной поверхности. Написав уравнение (6) в наиболее общей форме, указываемой уравнениями (14) и (17);

$$j \pm AT^2 e^{-\frac{1}{kT} \int_0^{\infty} [F(x) - (Ee)] dx} \quad (20)$$

и дифференцируя по  $E$ , мы получим

$$\frac{d \lg j}{dE} = \frac{ex_0}{kT}. \quad (21)$$

Таким образом скорость изменения логарифма термоионного тока с изменением ускоряющего поля дает расстояние  $x_0$  от поверхности, на котором поверхностная сила  $F(x)$  равна приложенной силе. Если воспользоваться полями в широком интервале, то таким образом можно найти поверхностную силу в широком интервале расстояний от поверхности.

Вообще испускание с активированных поверхностей, как поверхности цезия или тория на вольфраме или окислы Венельта, не следует простому уравнению Шоттки (19), но обнаруживает значительные расхождения, особенно при малых полях. Далее эти расхождения больше для поверхностей, только частью покрытых активирующим веществом, нежели для поверхностей, которые либо совершенно чисты, либо полностью покрыты. Уравнение (21) было применено для исследования своеобразной поверхностной силы для таких поверхностей, как это будет описано ниже. Далее можно отметить, что степень приближения к уравнению Шоттки (19) сильно зависит от предыдущей истории поверхности в смысле метода активации, бомбардировки ионами и т. д. <sup>105</sup>.

Единственная существующая теория этих отступлений от уравнения Шоттки основана на предположении Лэнгмюра <sup>106</sup>, согласно которому электроположительные атомы на активированных поверхностях дают начало электрическим силам вблизи поверхности, при чем эти силы изменяются от точки к точке и оказывают различное влияние на удаление электрона из различных областей, обуславливая таким образом несовершенное насыщение. Электроположительные атомы образуют таким образом нечто вроде положительно заряженной „сетки“, влияющей на эмиссию. Эти электроположительные атомы могут действовать группами или „пятнами“, которые могут быть электроположительными по отношению к окружающему чистому металлу, — в такой форме эта теория и была использована Ричардсоном и Юнгом <sup>107</sup> и Рейнольдсоном <sup>105</sup>. Или

же они могут действовать индивидуально, как заряды расположенные как раз за пределами поверхности, образуя таким образом со своим зеркальным изображением поле двойного слоя в форме теории, развитой Беккером <sup>108</sup>. Мы рассмотрим эти теории несколько детальнее, как потому что самое явление представляет интерес, так и потому, что приведенный ниже анализ показывает, что ни одна из существующих теорий не может объяснить наблюдаемые отступления от уравнения Шоттки.

Теория пятен была предложена Лэнгмюром <sup>106</sup> для объяснения отсутствия определенного насыщения, что наблюдается с волосками, поверхность которых только отчасти покрыта адсорбированной пленкой, напр., пленкой тория. При  $1500^{\circ} \text{K}$  электронная эмиссия с поверхности вольфрама, полностью покрытой слоем атомов тория, приблизительно в 126 000 больше нежели с поверхности чистого вольфрама. Если половина поверхности вольфрама покрыта такой ториевой пленкой, а другая половина остается чистой, то полная эмиссия будет приблизительно в 63 000 раз больше, нежели с чистого вольфрама. Если однако торий равномерно распределен по поверхности волоска, то функция работы будет линейной функцией количества тория на поверхности и следовательно по уравнению (7,5), электронная эмиссия будет в 365 раз больше эмиссии чистого вольфрама ( $126\,000^{\frac{1}{2}}$ ).

В первом случае мы имеем эмиссию, которая соответствует арифметическому среднему, между тем как во втором мы имеем геометрическое среднее. В том и другом случае ток должен возрастать вместе с приложенным ускоряющим полем согласно уравнению Шоттки (20). Таким образом при количестве тория достаточном, чтобы покрыть половину поверхности, линия  $AB$  на рис. 4 представляет эмиссию в функции поля для равномерного распределения, в то время как параллельная линия  $CD$  представляет в 356 раз большие токи, когда торий собирается в большие пятна. Если линейные размеры  $b$  пятна активного вещества на катоде достаточно малы по сравнению с  $x_0$ , расстоянием до критической поверхности, указываемым уравнением (16),

то распределение должно быть эффективно однородным и ток будет изображаться  $AB$ , но если  $b \gg x_0$ , то изображением тока будет  $CD$ . Когда поле возрастает,  $x_0$  убывает и таким образом можно ожидать перехода от  $AB$  к  $CD$ , иллюстрируемого линией  $AGHD$ , так что область  $GH$  есть та, где эффект Шоттки будет ненормально велик.

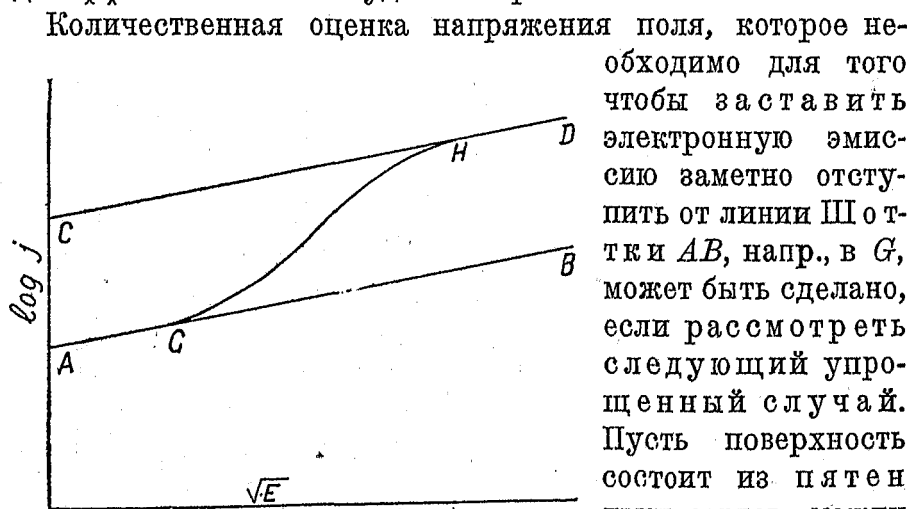


Рис. 4. Влияние размеров „пятна“ на электронную эмиссию.

необходимо для того чтобы заставить электронную эмиссию заметно отступить от линии Шоттки  $AB$ , напр., в  $G$ , может быть сделано, если рассмотреть следующий упрощенный случай. Пусть поверхность состоит из пятен двух сортов, между которыми имеется контактная разность

потенциалов  $V_0$  и пусть эти пятна распределены в виде квадратов, чередуясь наподобие шахматной доски, причем каждый квадрат имеет сторону длиною  $b$ . Если потенциал более отрицательных квадратов будет 0 и не имеется приложенного поля, то распределение потенциала в пространстве вблизи шахматной доски дается следующим выражением:

$$V = \frac{1}{2} V_0 + \frac{4 V_0}{\pi^2} \sum_{n=1,2,3} \left[ \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n \cdot 2^{\frac{1}{2}} \cdot \pi z}{b}} \cos \frac{n \pi x}{b} \cos \frac{n \pi y}{b} \right],$$

где  $z$  есть расстояние от поверхности, а  $x$  и  $y$  — расстояния, измеренные от центра одного из более электроположительных квадратов в направлениях параллельных сторонам квадратов.

Для того чтобы определить движение электрона, мы

должны сложить этот потенциал  $V$  с потенциалом  $E$  и с фиктивным потенциалом  $\frac{e}{z}$ , вызванным электрической силой изображения. Для скалярной величины, градиент которой в любом направлении и в любой точке представляет компоненту рассчитанной на единицу заряда силы, которая действует на электрон или ион, было предложено название „мотив“<sup>109</sup>. Таким образом  $M$  будет выражаться формулой

$$M = M_{\infty} + \frac{e}{4z} + Ez + V,$$

где  $M_{\infty}$  — отрицательная величина, численно равная функции работы для нулевого поля и выраженная в вольтах. Так для вольфрама  $M_{\infty} = -4,52$  вольта.

Дифференцируя  $M$  по  $z$  и приравнявая нулю, мы получаем уравнение, которое, будучи решено относительно  $z$ , дает расстояние  $z_M$ , где „мотив“ обращается в минимум, т. е. дает положение критической поверхности. Это расстояние  $z_M$  есть функция  $x$  и  $y$ , но если положить  $V_0$  равным нулю, то  $z_M$  даст то же самое значение  $z_0$ , которое дается уравнением (16). Величину  $z_M$  соответствующую  $V_0 = 0$  мы будем называть  $z_0$ , и мы можем положить

$$z_M = (1 + \lambda) z_0, \quad (22)$$

где  $\lambda$  есть малое количество, если  $z_0 \gg b$ . Уравнение  $\frac{dM}{dz} = 0$  может быть в таком случае представлено в форме,

$$1 - (1 + \lambda)^{-2} = \alpha e^{-\beta \lambda}, \quad (23)$$

$$\alpha = \alpha_0 \cos\left(\frac{\pi x}{b}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{b}\right)$$

$$\alpha_0 = \frac{4 \cdot 2^{\frac{1}{2}} V_0}{\pi E b} e^{-\beta} \quad (24)$$

$$\beta = \frac{\pi}{b} \left(\frac{e}{2E}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4,44 z_0}{b}. \quad (25)$$

Это выражение может быть развернуто в степенной ряд по  $\lambda$  и тогда, путем обращения, мы получим следующий ряд  $\lambda$ , выраженный через  $\alpha$

$$\lambda = \frac{1}{2} \alpha + \frac{\alpha^2}{8} (3 - 2\beta) + \frac{\alpha^3}{16} (5 - 9\beta + 3\beta^2).$$

Это уравнение позволяет нам таким образом определить при помощи уравнения (22) расстояние до критической поверхности минимума „мотива“ в функции  $x$ ,  $y$  и  $V_0$ . „Мотив“  $M_\mu$  на критической поверхности может быть также выражен через  $\lambda$ , а потому и через  $\alpha$ . Окончательное выражение для изменения „мотива“ на критической поверхности, обусловленного тем, что  $E$  становится отличным от нуля, будет следующее:

$$\Delta M_\mu = (eE)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 + \frac{\alpha}{2\beta} - \frac{\alpha^2}{8} - \frac{\alpha^3}{16} (1 - \beta) \right].$$

Полная электронная эмиссия может быть теперь вычислена\* из уравнения (6) путем уменьшения величины  $b$  на  $\frac{e}{KT} \Delta M$  и усреднением результирующей плотности тока по всей поверхности катода. В таком случае члены, содержащие четные степени  $\frac{e}{KT} \Delta M$ , выпадают, и полная плотность тока с поверхности может быть найдена из выражения:

$$j = j_n \left[ 1 + \frac{\alpha_0^2}{32} \left( \frac{1}{\beta^2} - 1 \right) \right], \quad (26)$$

где  $j_n$  есть плотность тока, соответствующая нормальному эффекту Шоттки, выражаемому напр. уравнением (19).

Для удобства величина  $\alpha_0$  может быть вычислена путем исключения  $E$  из уравнений (24), (25). Тогда

$$\alpha_0 = 2,55 \times 10^6 V_0 \beta^2 b e^{-\beta}, \quad (27)$$

где  $V_0$  выражено в вольтах.

В качестве примера для иллюстрации пользования этими уравнениями мы можем рассмотреть случай вольфрамовой нити, имеющий радиус 0,01 см внутри цилиндра с радиусом 1 см. Для цилиндра при различных положительных вольтажах  $V_a$  по отношению к нити (первая строка

\* При этом предполагается, что электроны, которые достигают критической поверхности от катода, имеют Максвелловское распределение скоростей. Это было бы верно вне зависимости от распределения мотива, вблизи от которых, если бы критическая поверхность была приблизительно плоской, т. е.  $\lambda \ll 1$  (См. Mott Smith and Langmuir, Phys. Rev. 28, 754—758, 1926, в особенности теорема на стр. 756).

табл. VI), ускоряющее напряжение поля на нити дано в строке 2. Строка 3 указывает нормальное возрастание электронной эмиссии по теории Шоттки, выраженной уравнением (19). Нормальное расстояние  $z_0$  критической поверхности от катода дано в строке 4.

Т а б л и ц а VI

Влияние местных полей, обусловленных шахматным расположением пятен тория на вольфраме, на отсутствие насыщения. Размер квадрата  $b = 10^{-6}$  см; конт. разн. пот.  $V = 1,9$  вольт

|                               |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 $V_a$ (вольт) . . . .       | 0     | 100   | 250   | 500   |
| 2 $E$ вольт/см $^{-1}$ . . .  | 0     | 2170  | 5430  | 10850 |
| 3 $j_n/j_s$ . . . . .         | 1,000 | 1,146 | 1,242 | 1,357 |
| 4 $Z_0$ ( $10^{-6}$ см) . . . |       | 4,0   | 2,6   | 1,8   |
| 5 $\beta$ . . . . .           |       | 18,0  | 11,4  | 8,0   |
| 6 $\alpha_0$ . . . . .        | 0     | 2,10  | 0,007 | 0,10  |
| 7 $(j-j_n)/j_n$ . . . . .     | 0     | -10   | -10   | -3,10 |
| 8 $\lambda_m$ . . . . .       | 0     | -10   | 0,003 | 0,05  |

Предположим теперь, что поверхность нити наполовину покрыта в шахматном порядке квадратными пятнами тесно уложенных атомов тория, причем сторона каждого квадрата пусть будет равна  $10^{-6}$  см. Так как поверхность вольфрама, полностью покрытая торием, содержит приблизительно  $7 \times 10^{14}$  атомов тория на квадратный сантиметр<sup>110</sup>, то каждое пятно содержит 700 атомов. Величины  $\beta$  и  $\alpha_0$ , даваемые уравнениями (25) и (27), приведены в строках 5 и 6, а строка 7 дает отнесенное к  $j_n$  изменение тока, обусловленное местными полями пятен, вычисленное из уравнения (26).

Таким образом даже со столь неравномерным распределением атомов тория, как мы предположили, со скоплениями в 700 атомов, местные поля не могут обуславливать изменения эмиссии, которые были бы вообще сравнимы с эмиссией следствия нормального эффекта Шоттки.

С пятнами несколько больших размеров, содержащими около 7000 атомов и занимающими квадраты со стороной  $3 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>, величины  $\frac{j-j_n}{j_n}$ , вычисленные из уравнения

(26), становятся гораздо более значительными и обратными по знаку, так что эффект Шоттки возрастает, как показывает кривая  $GH$  на рис. 4, но в таком случае  $\frac{1}{\beta}$  и  $\beta\lambda$  становятся настолько большими, что приближения, сделанные при выводе этих уравнений, делаются более неприменимыми. Однако в высшей степени невероятно, чтобы столь большие скопления адсорбированных атомов могли существовать на плоских поверхностях. Беккер<sup>108</sup> показал напр., что ториевый слой при температурах эмиссии ведет себя как двухмерный газ на поверхности.

Случайное распределение адсорбированных атомов дает также значительные неправильности в эмиссии даже с больших поверхностей. Напр., если среднее число атомов в одинаковых квадратных пятнах (каждое площадью  $b^2$ ) будет  $q$ , то средняя разность между числом атомов в любых двух квадратах, выбранных случайно, будет  $(2q)^{\frac{1}{2}}$ , так что средняя контактная разность потенциалов между соседними квадратами будет  $5,2 \times 10^{-8} V_0 b$ , где  $V_0$  соответствует разности между полностью покрытой и непокрытой поверхностями. Так, если мы положим  $b = 4 \times 10^{-6}$  (приблизительно равно  $\lambda_0$ ) и  $V_0 = 1,9$ , мы получим разность потенциалов всего 0,025 вольта. При нити, накаленной до  $1500^\circ$ , это должно бы обусловить разницу в 20% в нормальной эмиссии двух поверхностей. В этом случае арифметическое среднее и геометрическое среднее различаются только на 0,5%, так что не может наблюдаться ненормально большой эффект Шоттки.

Наконец если бы между атомами тория были притяжения, так что они образовали бы скопления в  $n$  атомов каждое, то эти скопления, будучи распределены случайно, вызвали бы среднюю контактную разность потенциалов между соседними квадратами площади  $b^2$ , равную

$$\Delta V = 5,2 \times 10^{-8} \frac{V_0 \cdot n^{\frac{1}{2}}}{b}.$$

В таком случае разность между арифметической и геоме-

трической средними, которая пропорциональна  $(\Delta V)^2$ , будет 50% вместо 0,5% при  $n=100$ .

Лэнгмюр, Ричардсон и Беккер экспериментально наблюдали с нитями, поверхность которых была частично покрыта адсорбированной пленкой, случаи, когда изменение эмиссии с вольтажем было гораздо более значительным, нежели изменение, зависящее от того, с какой поверхностью приходится иметь дело—с чистой или полностью покрытой.

Кингдон и Лэнгмюр в некоторых неопубликованных работах в 1923 г. и в более позднее время Рейнольдс<sup>105</sup> измеряли эмиссию в функции вольтажа и температуры для торированных нитей разных активностей. Они имели обычно хорошие условия вакуума, так что металлические части были совершенно обезгажены, а колбочки откачаны до предела и погружены в жидкий воздух. Нити были расположены по оси цилиндра, снабженного охранными концами, так что напряжение поля было точно известно.

Рейнольдс, работая с торированными нитями, которые были отожжены при очень высоких температурах, а затем активированы, нашел, что изменение зависимости от вольтажа превосходно согласуется с теорией Шоттки для полей, напряжением превосходящим приблизительно 10 000 вольт/см, как это и видно на кривых А и В рис. 5 для двух различных степеней активации. Если однако нить

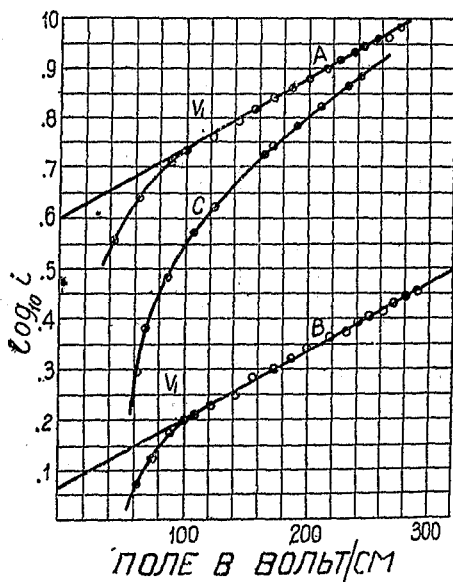


Рис. 5. Электронная эмиссия с накаленной торированной нити в функции поля. Рис. показывает приближение к кривой Шоттки  $A_1 B$  выше 10 000 вольт/см для равномерно активированной нити и иное соотношение  $C$  для нити, которая подвергалась бомбардировке положительными ионами (Рейнольдс).

была хорошо активирована, а затем слегка дезактивирована бомбардировкой положительными ионами, причем дезактивация происходит медленно, когда жидкий воздух удален и приложено высокое напряжение, то эмиссия не совпадает с кривой Шоттки выше 10000 вольт/см, как показано на кривой *C* рис. 5. Эта бомбардировка может вызвать шероховатость поверхности, а следовательно и разрушить поверхностный слой металлов вольфрама. После-

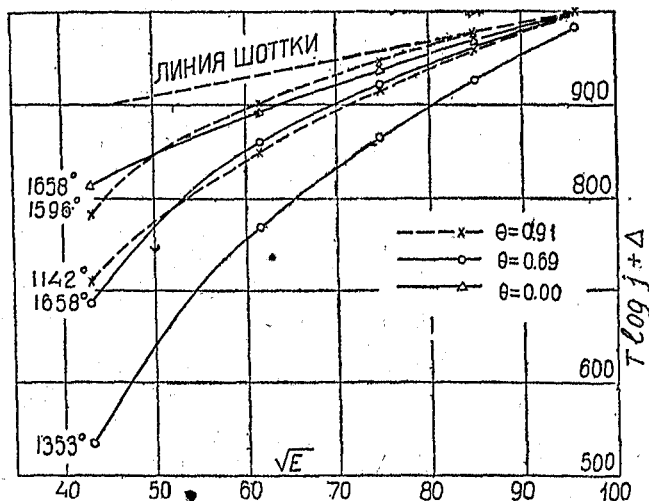


Рис. 6. Электронная эмиссия с торированной нити в функции активности  $\theta$  и поля при различных температурах (Кингдон и Лэнгмюр).

дующий отжиг при высокой температуре, сопровождающийся активацией, обычно приводит волосок к условиям, изображенным кривыми *A* и *B*.

Результаты Кингдона и Лэнгмюра были следующие. Торированная нить отжигалась одну минуту при 2740° и активировалась 25 минут при 2120°. Она была свободна от углерода и потому могла быть полностью дезактивирована нагреванием в течение 10 сек при температуре 2600°K; частичная дезактивация достигалась в четыре стадии при нагревании в течение 30 или 60 сек при 2300° и 2400°. В каждой стадии эмиссия измерялась при 5 вольтажах и приблизительно 6 разных температурах. Рис. 5 дает несколько типичных кривых для  $T \log_{10} j$  в зависи-

мости от  $\sqrt{E}$ , где  $E$  выражено в вольтах на см. Согласно ур-нию (19) полученные линии должны бы быть прямыми и все должны бы иметь наклон 1,906. При наибольших напряжениях поля (около 10 000 вольт/см), как видно, кривые приближаются к теоретическому наклону. На рис. 6 они смещены в вертикальном направлении на различные величины  $\Delta$  для того, чтобы показать их асимптотическое приближение к линии Шоттки.

Эти результаты показывают, что при почти полном торировании поверхности ( $\theta = 0,91$ ) и при чистой поверхности ( $\theta = 0,00$ ) приближение к кривой Шоттки \* весьма значительно, но относительно большие отклонения наступают при неполном торировании. Во всяком случае отклонения от линии Шоттки становятся больше при понижении температуры, откуда следует, что эти отклонения вызваны не пространственным зарядом.

Таблица VII

Отступления ( $\eta$ ) от закона Шоттки при полях 1840 вольт/см

| $\theta$ | $T = 1500^\circ$ |                        | $\eta$ при температуре, дающей $j = 17 \times 10^{-6}$ амп. см $^{-2}$ |
|----------|------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|          | $\eta$           | $j$ (амп. см $^{-2}$ ) |                                                                        |
| 0,91     | 0,81             | $9200 \times 10^{-6}$  | 0,69                                                                   |
| 0,76     | 0,64             | $1800 \times 10^{-6}$  | 0,46                                                                   |
| 0,60     | 0,59             | $765 \times 10^{-6}$   | 0,44                                                                   |
| 0,24     | 0,72             | 3,75                   | 0,77                                                                   |
| 0,00     | 0,80             | 0,23                   | 0,89                                                                   |

Таблица VII дает величины  $\eta$ , отношение наблюдаемой эмиссии при поле в 1840 вольт/см (50 вольт на аноде) к вычисленному по кривой Шоттки путем экстраполяции к  $E = 9200$ , как показано на рис. 6. Из таблицы видно, что

\* Большое приближение к кривой Шоттки и притом в значительно большем интервале полей было получено Рейнольдсом с чистыми проволоками. Небольшие отклонения в данном случае повидимому обусловлены влиянием небольшой шероховатости поверхности на фактор формы ур-ния (20).

наибольшее отклонение получается когда вольфрам покрыт торием приблизительно на 70%.

Если вольфрамовые нити прогреваются при весьма высокой температуре, то происходит испарение, в результате которого гладкая поверхность разрушается и появляются додекаэдральные грани. Последние образуют между собой углы в  $120^\circ$ . Иногда образующиеся ребра оказываются достаточно большими, так что их можно видеть под микроскопом. Влияние таких ребер и углублений на изменение эмиссий с вольтажем может быть приблизительно подсчитано из теории, которую мы развили для случая пятен.

Если мы рассмотрим плоский поверхностный уровень с ребрами, выступающими в виде вершин, то потенциал в точках поверхности над центрами углублений может быть грубо оценен как  $Fh$ , где  $h$  есть эффективная высота ребра над углублением. Мы можем поэтому пользоваться уравнениями (26) и (27), подставляя просто  $V_0 = Fh$ . Увеличение  $V_0$  с возрастанием  $F$  в таком случае обуславливает отступления от нормального эффекта Шоттки, который возрастает значительно быстрее с увеличением вольтажа, нежели в случае пятен на плоской поверхности. Влияние таких геометрических неправильностей на поверхности повидимому также дает кривую типа  $AGHD$  (рис. 4).

Окончательный результат этого обсуждения состоит в том, что теория „пятен“ предсказывает вариации эмиссии с полем, которые хотя и происходят в нужном направлении, однако при более детальном рассмотрении оказываются совершенно не отвечающими наблюдаемым изменениям, как это показано на рис. 5 и 6. Здесь имеются две трудности. Прежде всего, для того чтобы получить отклонения от кривой Шоттки, сравнимые с наблюдаемыми, пятна должны содержать несколько тысяч атомов. Во-вторых, теория „пятен“ предсказывает отклонения от кривой Шоттки, которые должны быть малыми при малом поле и возрастать при больших полях, между тем как в действительности оказывается обратное.

Причину этой несостоятельности нетрудно видеть. Из уравнения (21) можно видеть, что скорость возрастания тока

с полем зависит только от условий на критическом  $x_0$  (или  $z_0$ ), где внутренние поверхностные силы как раз уравновешиваются приложенным полем. Для слабых полей  $x_0$  велико, приближаясь к бесконечности для нулевого поля. Очевидно, местные неоднородности поля, вызванные пятнами или адсорбированными ионами, которые могут быть существенными вблизи поверхности, выравниваются и становятся неощутимыми на больших расстояниях. Таким образом всякая теория, основанная на таких поверхностных неоднородностях, должна оказаться несостоятельной при объяснении наблюдаемых относительно больших отклонений от уравнения Шоттки при малых полях и должна предсказывать большие отклонения при сильных полях, что опять-таки противоречит фактам. Для того чтобы получить заметные отклонения от уравнения Шоттки, эти теории требуют, чтобы масштаб поверхностных неоднородностей был сравним с критическим расстоянием  $x_0$ , т. е. требуют, чтобы пятна заключали тысячи атомов. Даже если бы это было верно (что весьма мало правдоподобно), перед нами стояло бы основное затруднение объяснить тот факт, что отклонения от уравнения Шоттки при слабых полях особенно резко выражены в случае активированных поверхностей.

Мы обращаемся теперь к той форме „сеточной теории“ активированных поверхностей, которая была интересным образом исследована и расширена Беккером<sup>108</sup> и которую мы можем назвать „теорией адионного поля“, заимствуя у Беккера термин „адион“ в качестве сокращенного обозначения „адсорбированного иона“. Эта теория имеет целью объяснить три особенности активированных поверхностей: 1) малую функцию работы, 2) отсутствие насыщения при эмиссии и 3) электроположительный характер поверхности. Объяснение сводится к следующему.

Рассмотрим два одинаковых электрода  $C$  и  $A$  (рис. 7а), отстоящих друг от друга на расстояние  $d$  и предположим, что катод  $C$  более или менее покрыт поверхностным слоем положительных ионов, отстоящих на  $d_s$ . Мы можем предположить, что электроды сделаны из вольфрама, а ионы принадлежат какому-нибудь активирующему веществу,

напр., бария ( $Ba^+$ ). Тот факт, что барий испаряется в виде ионов, служит доказательством его существования в форме ионов на поверхности, так как поверхностные силы, которые стремятся ионизировать его вероятно имеют наибольшую величину на самой поверхности или в непосредственной близости ее. Влияние этого слоя „адионов“ на поле между пластинками может быть учтено в первом приближении, как влияние слоя положительного заряда с поверхностной плотностью  $\sigma = Ne$ , где  $N$  есть среднее число адионов на  $см^2$ . Поле, вызванное этим слоем, равномерно и весьма

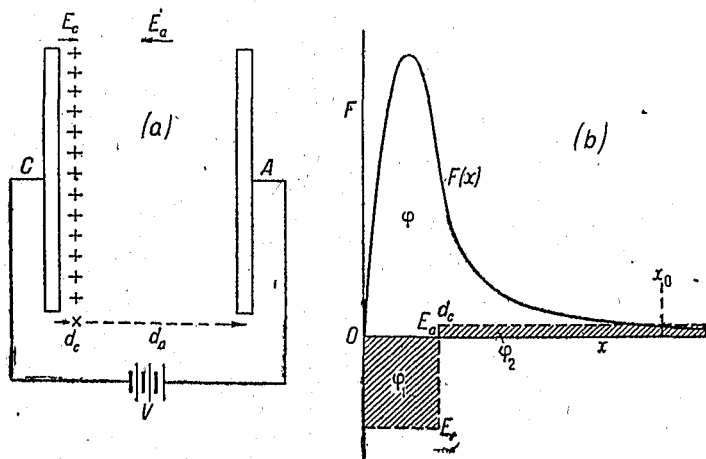


Рис. 7. Адийонная теория активированных поверхностей.

близко к  $E_c = 4\pi Ne$  со стороны катода и  $4\pi Ne \frac{d_c}{d_a}$  со стороны анода. Возрастание потенциала от катода до слоя будет  $4\pi Ne d_c$  и равно падению потенциала на протяжении от слоя до анода.

Если бы электроды были соединены проволокой ( $V=0$ ), то слой адионов не оказывал бы влияния на эмиссию с катода, так как полная работа, совершаемая электроном при переходе от  $C$  к  $A$ , будет та же самая, как если бы слой адионов отсутствовал. Однако поле  $E_a$  интерпретируется наблюдателем в качестве контактной разности потенциалов между  $C$  и  $A$ , и он компенсирует его равным и противоположным полем  $V$ , приложенным снаружи, с тем чтобы получить то, что он считает истинной эмиссией насыщения с  $C$

при нулевом поле (это в точности согласуется с наблюдениями и с тем, что на самом деле делается экспериментатором в случае эмиссии между разнородными электродами). При таких обстоятельствах работа, которую должен совершить электрон для того, чтобы освободиться, будет уменьшена на эту кажущуюся контактную разность потенциалов  $V = E_a d_a = E_c d_c$  по сравнению с той, которая наблюдается при отсутствии адиионного слоя. Поэтому эмиссия будет больше в соответствии с этим уменьшением эффективной функции работы.

Эти рассуждения графически изображены на рис. 7 б, где  $F(x)$  представляет поверхностную силу на различных расстояниях от катода, а площадь, ограничиваемая ею, равна функции работы нормальной поверхности катода. Слой адиионов создает дополнительную силу  $E_c$  внутри расстояния  $d_c$  и силу  $E_a$  — в обратном направлении вне этого расстояния. Эти силы складываются в  $\varphi_1$ , энергию удаления электрона внутри расстояния  $d_c$  и вычитаются, давая величину  $\varphi_2$ , вне этого расстояния. Полная работа совершаемая при удалении остается таким образом неизменной, так как она равна  $\varphi - \varphi_1 + \varphi_2 = \varphi$ . Если однако наружное поле  $E_a$  компенсируется приложенным внешним полем, с целью корригирования контактной разности потенциалов, то эффективная функция работы уменьшается на разность между площадями  $\varphi' = \varphi - \varphi_1$ . Таким образом эта теория дает правдоподобную интерпретацию влияния адиионов на функцию работы и на контактную разность потенциалов.

До сих пор еще теория не могла объяснить отступления эмиссии при ускоряющем поле от уравнения Шоттки (19). Для того чтобы попытаться это сделать, мы переходим ко второму приближению и рассматриваем слой адиионов уже не как однородный положительный слой, но как дискретные положительные заряды, каждый из которых со своим отрицательным зеркальным изображением в металле образует электрический дублет. Электроны, удаляющиеся с разных точек, проходят через поля различных интенсивностей, простирающиеся в область вне слоя адиионов. Таким образом эффективная функция работы изменяется над поверх-

ностью и природа силы  $F$  изменяется с  $x$  иным образом, нежели в случае чистой или равномерно покрытой поверхности. Качественно это и есть то, что необходимо для объяснений отступлений от ур-ния Шоттки. Однако количественное исследование показывает, что эта теория, так же как и теория пятен, не в состоянии объяснить тот факт, что отступления от ур-ния Шоттки увеличиваются с уменьшением полей. На рис. 7 b, напр., такие поля дублетов имели бы значение на расстояниях  $d_0$  или  $2d_0$  от поверхности, но не на относительно больших расстояниях от поверхности  $X_0$ , которые по ур-нию (21) определяют изменения тока с полем для всех обычно получаемых полей.

Д-р Беккер любезно сообщил нам, что он намерен вскоре опубликовать в журнале „Physical Review“ анализ „адионной теории“, расширенный на случай активированных шероховатых поверхностей в отличие от бесконечной плоской поверхности, рассмотренной выше. При этом Беккер указывает, что этот анализ приводит к результатам значительно лучше согласующимся с фактами. „Шероховатая поверхность“ трактуется как поверхность, составленная из граней кристаллов, линейные размеры которых могут иметь порядок величины критического расстояния  $x_0$  для слабых полей.

В связи с этой теорией возникает дальнейший интересный вопрос, в какой степени специфическая способность к эмиссии адсорбированного вещества имеется в одноатомном слое. Слой в 10 или 5 атомов цезия толщиной на поверхности вольфрама наверное обладает способностью к эмиссии, принадлежащей цезию. Возникает вопрос, в какой степени это специфическое свойство исчезает для одноатомного слоя, замещаясь электростатическим эффектом зарядов ионов.

В заключение следует отметить одно допущение, лежащее в основе обеих форм „сеточной“ теории: объяснение отступлений от теории Шоттки в случае активированных поверхностей приписывается влиянию адсорбированных слоев на функцию работы и не принимаются во внимание

возможные особенности постоянной  $A$  в термоионном уравнении (6). Напр. ур-ние (21), которое было использовано Беккером и Мюллером <sup>108</sup> для вычисления характера поверхностной силы  $F(x)$ , основано на допущении, что  $A$  есть постоянная. Однако Фаулер <sup>111</sup> недавно показал, что  $A$ , вообще говоря, не есть постоянная и что в частности в случае активированных поверхностей возможна заметная зависимость  $A$  от температуры. Мы увидим в следующем разделе, что сильные электрические поля могут вызывать электронную эмиссию (на ряду с термоионной эмиссией) совершенно таким же образом, как высокая температура вызывает термоионную эмиссию. Поэтому возможно, что активированные поверхности характеризуются такой зависимостью  $A$  от поля, которая может объяснить ненормально слабое испускание при слабых полях.

6. Токи под влиянием сильных полей. Согласно экспериментальным данным, теория Шоттки (ур-ние 18) становится более точной при больших интенсивностях поля. Из ур-ния (18) очевидно, что когда поле возрастает до величины, определяемой условием

$$Ee = \varphi_0^2 \quad (\text{откуда } E_m = \frac{\varphi_0^2}{e}), \quad (28)$$

функция работы и эффект охлаждения должны исчезнуть и плотность тока должна возрасти до предельной величины

$$j(\text{max}) = AT^2. \quad (29)$$

Мы можем измерять скорости возрастания тока  $I$  для данного относительного возрастания  $T$  или  $E$  показателями  $n_T$  или  $n_E$ , определенными следующим образом

$$\begin{aligned} n_T &= \frac{d(\log j)}{d(\log T)} \\ n_E &= \frac{d(\log j)}{d(\log E)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Производя логарифмическое дифференцирование уравнения (18) по  $T$  или  $E$ , мы получаем

$$n_T = 2 + \frac{e}{kT} \left[ \varphi_0 - (eE)^{\frac{1}{2}} \right] = 2 + \frac{b - 4,389E^{\frac{1}{2}}}{T} \quad (31)$$

и

$$n_E = \frac{1}{2} \frac{e}{kT} (Ee)^{\frac{1}{2}}; \quad (32)$$

для вольфрама  $b = 52\,600$ . При  $T = 1\,500$ , согласно ур-нию (31),  $n_T$  убывает от 37 когда  $E = 0$  до  $n_T = 2$ , когда  $E$  приближается к предельному значению  $E_M$ , даваемому уравнением (28), которое может быть для удобства представлено в виде

$$E_M = 0,0519 \, b^2. \quad (33)$$

Для вольфрама предельное поле будет таким образом

$$E_M = 1,44 \times 10^8 \text{ вольт см}^{-1} \quad (34)$$

При этом поле плотность тока по ур-нию (29) при  $A = 60,2$  будет  $1,36 \times 10^8$  амп см<sup>-2</sup>.

Согласно ур-нию (18) возможно даже при комнатной температуре ( $T = 300^\circ$ ) получать токи  $5,4 \times 10^7$  амп/см<sup>-2</sup>, увеличивая поле до указанного максимального напряжения.

Температурный коэффициент электронного тока, который таким образом был бы вызван с металла интенсивным полем, оказывается ничтожно малым по сравнению с температурными коэффициентами обычных характеристик электронной эмиссии<sup>112</sup>.

Ур-ние (32) показывает, что относительное увеличение силы тока с напряжением поля возрастает при увеличении поля до тех пор, пока наконец (когда  $E$  возрастает до  $E_M$ )  $n_E = \frac{b}{2}$ . Таким образом для вольфрама при комнатной температуре максимальная величина  $n_E$  будет 88. Когда поле приближается к величине  $E_M$  увеличение поля на 1% обуславливает возрастание  $j$  в 2,4 раза. Когда  $E$  имеет величину равную 90% его окончательного значения, т. е. когда  $E = 0,9 \, E_M$ , эмиссия составляет всего около  $10^{-4}$  той величины, которой она достигает при  $E = E_M$ .

Если имеются небольшие геометрические неправильности, как напр., ребра или углы кристаллов на поверхности катода, то на вершинах этих возвышений поле будет значительно сильнее. В областях, где поле всего на 10% больше, плотность тока может быть настолько больше, что

практически вся эмиссия будет происходить с этих точек.

При сильных полях, необходимых для вырывания электронов из холодных металлов, пондермоторная сила, обусловленная электростатическим полем, на поверхности может быть весьма значительной. Эта сила равняется  $4,4 \times 10^{-7} E^2$  дин. см<sup>-2</sup>, когда  $E$  выражено в вольтах на см. Так когда  $E = E_m$ , для вольфрама сила на поверхности эквивалентна отрицательному давлению приблизительно в 9000 атмосфер. Это давление однако лежит значительно ниже предельного напряжения для такого вещества как вольфрам, и потому оно не может разрушить поверхность, за исключением тех случаев, когда температура очень высока или когда имеются кусочки, слабо связанные с основной массой электрода.

Экспериментально явления, связанные с выбрасыванием электронов из холодных металлов, наблюдались и изучались с большими деталями в последние годы. Р. Вуд<sup>113</sup> пропускал разряд индукционной катушки между платиновыми сферами диаметром в 1,5 мм, расположенными на расстоянии 1—5 мм друг от друга в относительно хорошем вакууме. При этом на анодном шарике возникали рентгеновы лучи, откуда следует, что вольтаж на промежутке был весьма велик. Здесь мы имеем очевидно пример холодного разряда с катода. При этих опытах наблюдался значительный перенос платины от анода к катоду. Это вероятно было обусловлено механическим разрушением анода, вследствие температурных флуктуаций, вызванных прерывистым разрядом, т. е. таких же флуктуаций, какие возникают на аноде рентгеновской трубки Кулиджа, работающей на переменном токе. Механическая сила, вызванная высокими местными полями, отбрасывает разрушенный металл к катоду. При обращении полюсов с нового анода выбрасывается целый поток маленьких искорок, состоящий из накалившихся частиц, оторванных от анода.

Ф. Ротер<sup>114</sup> исследовал эмиссию электронов с катода в интенсивном поле, получаемом при расположении поверхностей катода и анода чрезвычайно близко между собой, так что расстояние их составляло от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  см.

Таким образом можно было получить большие напряжения поля при столь низких разностях потенциалов, что измерение можно было производить при атмосферном давлении. Лилиенфельд, пользуясь высоким потенциалом и высоким вакуумом, применял электронные токи, вырванные из точечных катодов, и построил на этом принципе рентгеновскую трубку. Милликен и Эйринг<sup>115</sup> измеряли количественно электронные токи, вырванные из вольфрамовых нитей, при полях в интервале от 0,4 до  $1,1 \times 10^6$  вольт/см и изучили эффект температуры нити и условий на ее поверхности.

Прошедшая история поверхности оказывает весьма большое влияние на напряжение поля, необходимое для того, чтобы создать электронные токи. Свежая поверхность, вообще говоря, обнаруживает большую эмиссию, которая может изменяться со временем, так что результаты первоначально оказываются невоспроизводимыми. Если поверхность уже „приучена“ пропусканием токов при интенсивных полях, то эмиссия при меньших полях обычно становится воспроизводимой. Прокаливание нити до 2700° К изменяет поверхность таким образом, что значительно увеличивается поле, необходимое для получения данного электронного тока с нити при комнатной температуре. Эти наблюдатели нашли, что температурный коэффициент электронной эмиссии при высоких полях не только много меньше, чем при низких полях, но получили неожиданный результат, что „токи поля“ совершенно не зависят от температуры нитей между 300° К и 900° К в пределах ошибки опыта около 5%. Однако при 1100° поле, необходимое для того, чтобы создать данный ток ( $10^{-11}$  ампер), было на 30% меньше поля, необходимого при 300°, если условия нити были таковы, что требовались сильные поля. Если же условия были таковы, что получалась большая электронная эмиссия (свежая нить), то критическое поле даже при 1100° было тем же самым, как и при 300°.

В следующей работе Эйринг, Мак-Киоун и Милликен<sup>116</sup> изучали токи поля в высоком вакууме с острия вольфрама, платины, никкеля и стали. Заострения были сде-

ланы насколько возможно в форме гиперboloидов вращения и были расположены вблизи от плоского вольфрамового диска, служившего анодом. Напряжение поля на поверхности острия вычислялось по указанной теории. В пределах ошибки опыта (2%) поле на поверхности, необходимое, чтобы создать данный ток, было независимо от расстояния между острием и плоскостью и таким образом было независимо от полного вольтажа, приложенного между этими электродами.

Во всех этих опытах, так же как и в опытах, опубликованных исследовательской лабораторией General Electric Corp. в Лондоне <sup>117</sup> результаты удовлетворяют эмпирическому ур-нию <sup>118</sup>

$$j = A(T + cE)^2 e^{-\frac{b}{T + cE}}, \quad (35) *$$

согласно которому для сильных полей и низких температур логарифм электронного тока есть линейная функция обратного напряжения поля. Это соотношение находится в гораздо лучшем согласии с опытом, нежели соотношение, основанное на теории Шоттки, согласно которому  $\log I$  есть линейная функция  $E^{\frac{1}{2}}$ . Тот факт, что температурный коэффициент токов поля практически равен нулю, и в противоречии с классической теорией, которая дает для него конечную величину [ур-ние (29)], свидетельствует, что энергии электронов не возрастают в пропорции с абсолютной температурой, как это должно бы быть по классическим газовым законам. Этот факт, однако, повидимому согласуется с современной квантовой теорией вырожденного электронного газа, развитой Ферми, Дираком, Нордгеймом и Зоммерфельдом <sup>119</sup>. Основываясь на предпосылках этой теории, была развита теория для данного случая, на основании которой токи поля с холодного металла выражаются формулой <sup>120</sup>

$$j = aE^2 e^{-\frac{D}{E}}, \quad (36)$$

где  $a$ ,  $D$  — постоянные металла. Данные Эйринга, Мэк-Киона и Милликана <sup>116</sup>, полученные со стальным

\*  $e$ , как и в предыдущих ф-лах — основание натуральных логарифмов.

острием, дают прямые линии, если отложить  $\log j$  в функции  $\frac{1}{E}$ , наклон этих прямых дает для  $D$  величину  $D = 6,7 \times 10^6$  вольт. см<sup>-1</sup>. Если мы допустим, что величина  $p$  для стали равна 67 000, то это даст для  $c$  в ур-нии (35) величину 0,010 град. см. вольт<sup>-1</sup>.

Логарифмическим дифференцированием ур-ния (36) мы находим для величины  $n_E$ , определяемой ур-нием (30), значение

$$n_E = 2 + \frac{D}{E}. \quad (37)$$

В описанных выше опытах со стальными острыми, для которых среднее напряжение поля было  $E = 0,33 \times 10^6$ ,  $n_E = 22$ .

В некоторых неопубликованных работах Кулиджа и Лэнгмюра, относящихся к 1922 г., V-образная вольфрамовая нить диаметром 0,0216 см была смонтирована внутри маленького стеклянного шарика против центра молибденового диска 3 см диаметром, причем расстояние устанавливалось микрометром. Молибденовый диск прогревался до каления и нить обрабатывалась при температуре около 2700° К. Одна сторона угла, образованного нитью, была затем сломана, с каковою целью пластинка приводилась в контакт с нитью; после этого оставался прямой кусочек нити против молибденового диска.

Разность потенциалов между острием и плоскостью устанавливалась до тех пор, пока ток поля не достигал  $10^{-5}$  ампера с острия при комнатной температуре. Расстояние варьировалось и в каждом случае вольтаж изменялся до тех пор, пока ток не достигал той же самой величины. Рис. 7 изображает результаты, полученные таким путем. Здесь на оси абсцисс отложены вольтаж, а на оси ординат — логарифмы расстояния между концом проволоки и диском.

Максвелл<sup>121</sup> вычислил распределение потенциала между двумя коаксиальными, конфокальными параболоидами вращения, поддерживаемыми на данной разности потенциалов. Потенциал в любой точке  $P$  оказался линейной функцией  $\log \left( r^{\frac{1}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \right)$ , где  $r$  есть расстояние точки  $P$

от фокуса  $O$  и  $\theta$  — угол  $PO\theta$ , где линия  $OT$  лежит на оси параболоида. Электрическое поле, нормальное к поверхности внутреннего параболоида в его вершине, выражается

$$E = \frac{V}{p \ln \frac{c}{p}},$$

где  $V$  есть разность потенциалов между двумя параболоидами,  $p$  — расстояние от фокуса до вершины для внутреннего параболоида, определяемое уравнением  $y^2 = 4px$ , а  $c$  — соответствующее расстояние для большего параболоида. Если  $c$  значительно больше, нежели  $p$ , так что кривизна наружного параболоида ничтожно мала по сравнению с внутренним, то внутренний параболоид может быть заменен без ощутительной ошибки плоской поверхностью. Таким образом мы получаем способ вычисления градиента потенциала закругленного острия, расположенного против плоской поверхности. На самом деле эта теория должна быть лучше применима в случае острия и плоскости, нежели теория конфокальных гиперболоидов. Если  $a$  есть радиус кривизны в заострении (в вершине внутреннего параболоида), а  $c$  расстояние между острием и плоскостью, то уравнение приобретает вид

$$E = \frac{2V}{a \ln \frac{2c}{a}}. \quad (38)$$

Если токи с вольфрамового острия, которые нанесены на графике рис. 8, зависят в первую очередь от электрического поля на поверхности острия, то тогда — так как ток поддерживается постоянный — поле также должно оставаться постоянным при возрастании расстояния. Согласно уравнению (38) логарифм расстояния  $c$  должен быть линейной функцией вольтажа  $V$ . На самом деле рис. 8 показывает, что экспериментальные точки ложатся в пределах погрешности опыта на прямую линию.

Вследствие того, что проволока ломается по плоской поверхности, а не имеет поверхности подобной параболоиду, истинное напряжение поля на конце проволоки должно сильно изменяться в различных частях поверхности и не должно выражаться уравнением (38).

Однако это ур-ние дает хорошее приближение к средней силе поля на конце проволоки. Таким образом так как отношение между полями в данных точках у поверхности конца проволоки приблизительно не зависит от расстояния между острием и плоскостью, наше заключение, что вольтаж для данного напряжения поля должен изменяться линейно с логарифмом расстояния, остается справедливым.

Из наклона прямой на рис. 8 мы находим, что  $\frac{dV}{d(\ln c)} =$

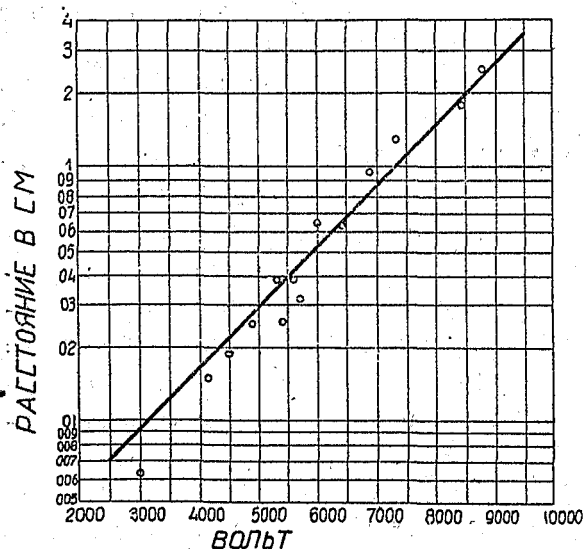


Рис 8. Эмиссия при холодном катоде. Соотношение между потенциалом и расстоянием между острием и плоскостью для постоянного тока.

$= 1910$  вольт, а отсюда из ур-ния (38), подставляя  $a$  равным радиусу проволоки ( $0,0108$  см), мы находим, что среднее напряжение поля равно  $350\,000$  вольт/см<sup>-1</sup>.

Предыдущие результаты вместе с результатами Эйринга, Мэк-Киона и Милликена<sup>116</sup> показывают, что токи поля являются действительно функцией только  $E$  и не зависят от при-

ложенной разности потенциалов  $V$ . Таким образом эти результаты повидимому опровергают выводы дель-Розарио, согласно которому ток зависит от  $V$ , а не от  $E$ .

Следующие качественные наблюдения Кулиджа и Лэнгмюра в связи с этими опытами бросают свет на природу токов поля. Когда сила тока превосходит несколько микроампер, на стекле, а иногда и на аноде, появляются пятна флуоресценции. Эти пятна показывают, что большая часть токов поля исходит из небольших участков катода, ибо пятна флуоресценции обычно стягивают углы всего

лишь в несколько градусов, если считать от места их возникновения на катоде, а иногда и меньше одного градуса. В некоторых опытах катодом служила нить, смонтированная на длинных проводах. Когда катод сотрясается, пятна флуоресценции перемещались вместе с ним.

При возрастании тока и вольтажа, пятна флуоресценции становились более яркими, а стенки трубки начинали интенсивно нагреваться в соответствующих точках. Иногда даже обнаруживался пробой стекла. Эти явления не зависят от присутствия газов и флуоресцирующие пятна оказываются в состоянии получать непрерывно электроны только потому, что они заряжаются положительно в результате вторичного испускания электронов <sup>123</sup>. При возрастании поля не только уже существующие пятна становятся ярче, но и непрерывно возникают новые. Таким образом экспериментальные наблюдения над изменением токов поля с напряжением не совпадают точно с теорией, которая ведет к уравнению (36), так как последнее выведено на основании допущения, что ток равномерно распределен по всей поверхности.

Токи поля получаются значительно легче с поверхностями покрытых адсорбированными пленками электроположительного вещества. Этот эффект был изучен Дюшменом, Лэнгмюром и Хеллем в июне—октябре 1914 года <sup>124</sup>.

При разработке конструкции кенотронов высокого напряжения было найдено необходимым обезгаживать аноды, нагревая их до каления при вольтажах 30 000 или 40 000 вольт, причем температура катода была понижена настолько, что токи были ограничены эмиссией насыщения, в то время как при нормальной работе ток ограничивается пространственным зарядом и падение вольтажа от катода к аноду относительно невелико. В 1915 г. были построены кенотроны на 100 000 вольт. В течение откачки анод был заряжен положительно до 100 000 вольт по отношению к катоду, а с катода брались токи в 10 или 2 миллиампера. При этом режиме „холодный эффект“ катода становился весьма заметным приблизительно около 50 000 вольт, но при прогрессивном обезгаживании и прогревании анода и катода

и при прогревании стеклянных стенок можно было наконец налагать 100 000 вольт без заметного холодного эффекта катода. Когда этот эффект имеется, его существование обнаруживается пятнами флуоресценции на стекле и интенсивным местным нагреванием в точках на аноде, которые становятся до-бела накаленные, в то время как остальная часть анода, оказывается ниже температуры красного каления. Для того, чтобы полностью избежать этот эффект при 100 000 вольт было найдено необходимым исключить все острые точки в частях электродов, когда применялись наиболее интенсивные электрические поля.

В 1914 г. были сделаны некоторые опыты с целью испытать практичность применения торированных вольфрамовых нитей в кенотронах. Первоначально нельзя было получить большей электронной эмиссии, чем с чистой вольфрамовой нитью, но при непрерывном обезгаживании электродов и стенок трубки и при активировании нити путем накала ее до  $2100^{\circ}$  стало возможным получение типичного увеличения тока с адсорбированной пленки тория. Затем первое время было найдено, что при 30 000 вольт без всякого тока накала через нить можно было получать с торированной нити электронные токи достаточные для того чтобы поддерживать анод при красном калении. Первоначально трубка не могла самостоятельно возбуждаться, т. е. если анод охлаждался путем снятия на несколько минут анодного вольтажа, трубка не начинала работать вновь при повторном наложении вольтажа. Однако в конце концов после дальнейшей тепловой обработки трубка была приведена в такое состояние, что она могла начинать работать, как только на анод налагалось 30 000 вольт, причем токи первоначально были малы, но быстро возрастали по мере того, как катод нагревался излучением анода. Эти и некоторые другие аналогичные опыты показали, что эффект холодного катода наблюдается с активированного торированного катода при вольтажах приблизительно от одной трети до половины того, который необходим для получения эффекта с чистого вольфрама. По этой причине в течение нескольких лет весьма тщательно заботились о том, чтобы избежать всех следов тория в ка-

тодах и анодах в кетотронах и рентгеновских трубках Кулиджа.

В других опытах V-образная вольфрамовая нить, содержащая 1,5%  $\text{ThO}_2$ , была смонтирована в трубке, причем острое V было расположено на расстоянии 5 мм от плоского вольфрамового анода, который обезгаживался прогреванием до белого каления электронной бомбардировкой. С активированной нитью, дающей токи порядка  $10^{-4}$  ампера, ток насыщения при 5000 вольт был более чем в десять раз больше, нежели при 100 вольтах. Затем внутри трубки была сломана капсула, содержащая металлический калий для того, чтобы легче было поддерживать торированную нить в активном состоянии. При этих условиях при 7000 вольт на вольфрамовом аноде наблюдалась великолепная флуоресценция в виде пятен и полос, а на стекле, позади анода, наблюдалась зеленая флуоресценция. После того как разряд прогрел анод до красного каления, дальнейшей флуоресценции на аноде не наблюдалось. При нити нагретой так, чтобы она давала малые токи при низких вольтажах, вольтаж затем поднимался до 10 000 и 20 000 вольт. Тогда появлялись пятна и полосы зеленой флуоресценции на стекле, которые перемещались вместе с катодом, если его можно было трясти. При дальнейшем увеличении вольтажа внутри трубки происходили как будто бы внезапные вспышки или взрывы, как если бы заряды на стекле сами себя регулировали. После каждой вспышки положение всех флуоресцирующих пятен оказывалось смещенным, а интенсивность обычно сильно возрастала. Однако вскоре пятна возвращались на свое прежнее место, и интенсивность уменьшалась. При повышении вольтажа до 35 000 вольт получалась внезапная вспышка, сопровождаемая треском, а затем на аноде появлялось ослепительное яркое пятнышко, которое быстро нагревало весь анод до каления. Это пятно перемещалось по поверхности анода когда катод двигался, что показывает, что оно было обусловлено тонким пучком катодных лучей, исходящих из маленького участка катода. Если теперь разомкнуть ток накала нити, то получался ток в 5 мА при 30 000 вольт и при холодном катоде. В этом случае не могло

быть заметной бомбардировки нити положительными ионами, так как на катоде никогда не замечалось никакого нагревания. Мгновенное нагревание нити до  $1800^{\circ}\text{K}$  делало нить неактивной, так что при 30 000 вольт не получалось холодной катодной эмиссии, но при 35 000 вольт вновь появлялась аналогичная вспышка, которая делала катод активным.

Кулидж в 1914 г. и Кулидж и Лэнгмюр в 1922 г. наблюдали, что когда токи поля с острия в высоком вакууме возрастали до нескольких миллиампер, с катода выбрасывались накаленные искорки в общем по направлению к аноду. Эти частицы описывали резко изогнутые траектории, причем кривизна была выпуклой в сторону анода, так что большинство частиц не попадало на анод. Многие из этих частиц, ударяясь о стекло, отражались; иногда также наблюдалось, что эти частицы, ударяясь о дискообразный анод, отскакивали от его поверхности. Этот эффект вероятно обусловлен местным нагреванием вследствие огромных плотностей тока в пятне, из которого выпускались электроны. Подобные частицы, оставляя катод, получали сильный отрицательный заряд и притягивались к аноду. Однако вследствие своей высокой температуры они испускают электроны; заряжаются положительно и отталкиваются от анода. Трудно понять однако, каким образом эти частицы могут приобретать положительные заряды такой величины, которые обуславливают часто наблюдающуюся весьма значительную кривизну.

Повышение температуры  $\Delta T$ , вызванное током  $i$  ампер, текущим с малого пятна, в котором плотность тока есть  $I$  амп/см<sup>-2</sup>, может быть вычислено приближенно по формуле:

$$\Delta T = \frac{\rho I i}{8 \pi \lambda}, \quad (39)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление вещества (омо-сантиметры), а  $\lambda$  — теплопроводность (ватт. см<sup>-1</sup>. град.<sup>-1</sup>). Напр. для вольфрама при комнатной температуре  $\rho = 5 \times 10^{-6}$ , а  $\lambda = 1,5$ , так что повышение температуры будет  $\Delta T = 1,3 \times 10^{-7} I i$ . Таким образом если плотность тока будет  $I = 10^9$  амп. см<sup>-2</sup>, то повышение температуры в испускающем пятне будет

только  $1,3^\circ$  при электронной эмиссии в 10 мА. Накаленные частицы, выбрасываемые с вольфрамового катода, возникают поэтому вероятно только в тех точках поверхности, где поверхностный металл находится в недостаточно хорошем тепловом и электрическом контакте с основным веществом катода. Возможно также, что повышение нагревания вызывается эффектом Бриджмена.\*

Шоттки вычислил<sup>126</sup>, что поле на любой поверхностной неправильности пропорционально среднему полю, отнесенному ко всей поверхности, но приблизительно в десять раз больше по величине, если эти поверхностные неправильности малы по сравнению с линейными размерами поверхности. Это согласуется с тем фактом, что наблюдаемые величины  $E$ , способные давать токи поля в 10 или даже в 100 раз меньше вычисленных по теории Шоттки или же по новым теориям, опирающимся на волновую механику.

Распределение потенциала вблизи от вершины выступа над поверхностью может быть грубо подсчитано следующим образом. Рассмотрим распределение потенциала по соседству с бесконечно проводящим твердым телом, которое ограничено двумя пересекающимися плоскостями, образующими двугранный угол  $\beta$ , при чем этот угол меньше  $\pi$ . Пусть  $\alpha$  будет внешний угол  $\alpha = 2\pi - \beta$ . Тогда можно показать, что потенциал в любой точке пространства вне твердого тела выражается

$$V = Kr^n \sin n\theta, \quad (40)$$

где

$$n = \frac{\pi}{\alpha}. \quad (41)$$

Здесь  $K$  — постоянная,  $r$  — расстояние от точки до линии пересечения  $O$  двух плоскостей и  $\theta$  угол между радиусом-вектором и его проекцией на одну из плоскостей. Электрическое поле  $E$  на поверхности любой плоскости твердого тела выражается

$$E = Knr^{n-1}. \quad (42)$$

\* Бриджмен<sup>125</sup> нашел, что сопротивление золота и серебра возрастает приблизительно на 1%, когда плотность тока составляет  $4 \times 10^{-6}$  амп. см<sup>-2</sup>, и это возрастание сопротивлений, грубо говоря, пропорционально квадрату плотности тока.

Рассмотрим теперь симметричный хребет, возвышающийся до одинаковой высоты  $h$  над горизонтальной плоскостью и образованный двумя плоскими поверхностями, составляющими угол  $\beta$ , причем секущая плоскость будет вертикальна. Пусть линия  $OC$  будет вертикальная линия, проходящая через любую данную точку  $O$  на вершине хребта. На любой данной высоте  $c$  над  $O$  поле, вызванное хребтом (если не обращать внимания на горизонтальную плоскость) направлено по вертикальной линии и имеет величину

$$E = K n c^{n-1}, \quad (43)$$

между тем как поле вызванное плоскостью (не считая поля обусловленного хребтом) будет

$$E = E_0, \quad (44)$$

где  $E_0$  — напряжение поля, которое существует над плоскостью в отсутствие хребта. Аналогично мы можем найти потенциал в точке на расстоянии  $c$  над  $O$ , сначала не обращая внимания на плоскость, а затем отвлекаясь от существования хребта. Эти потенциалы будут соответственно

$$V = K c^n \quad (45)$$

$$V = E_0 (h + c). \quad (46)$$

Мы можем теперь исключить  $c$  и  $K$ , полагая, что поля заданные ур-ниями (43) и (44) равны и потенциалы, выражаемые ур-ниями (45) и (46), равны между собой.\* Таким образом мы находим, что напряжение поля на поверхности хребта на расстоянии  $r$  от вершины имеет приблизительно величину

$$E = E_0 \left[ \frac{nh}{(1-n)r} \right]^{1-n} \quad (47)$$

или

$$\log \left( \frac{r}{h} \right) = \log \left( \frac{n}{1-n} \right) - \frac{1}{1-n} \log \left( \frac{E}{E_0} \right).$$

\* Что это приближение дает удовлетворительно точные результаты, следует из того факта, что поле  $E$  на вершине полусферического выступа на плоской поверхности, вычисленное подобным образом, имеет величину  $4E_0$ , между тем как точное вычисление, которое может быть сделано в этом случае, дает  $3E_0$ .

Таблица VIII даёт величины  $\frac{r}{h}$ , вычисленные из ур-ния (48) для хребтов, имеющих различные углы при вершине  $\beta$ . Величины  $\frac{r}{h}$  вычислены для двух значений  $E$ , а именно  $10 E_0$  и  $100 E_0$ . Так, для хребта с углом в  $90^\circ$  (наклон каждой стороны в  $45^\circ$ ) поле изменяется обратно пропорционально кубическому корню из ( $r$  — расстояние от вершины), причем поле более чем в 100 раз больше  $E_0$  для расстояния  $2 \times 10^{-6} \times h$  от вершины и больше чем  $10 E_0$  для расстояния  $2 \times 10^{-3} h$ .

Таблица VIII

Поле  $E$  на расстоянии  $r$  от вершины хребта высотой  $h$  над плоскостью;  $\beta$  — угол при вершине хребта;  $E_0$  — поле на большом расстоянии от хребта.

| $\beta$     | $h$   | $\frac{r}{h}$ |                 |
|-------------|-------|---------------|-----------------|
|             |       | $E = 10 E_0$  | $E = 100 E_0$   |
| $0^\circ$   | 0,500 | 0,01          | 10              |
| $30^\circ$  | 0,545 | 0075          | $4,8 \times 10$ |
| $60^\circ$  | 0,600 | 0048          | $1,5 \times 10$ |
| $90^\circ$  | 0,667 | 0020          | $2 \times 10$   |
| $120^\circ$ | 0,750 | 0003          | $3 \times 10$   |
| $150^\circ$ | 0,857 | $6 \times 10$ | $6 \times 10$   |
| $180^\circ$ | 1,000 | 0             | 0               |

Эти результаты могут быть применены к вычислению распределения поля над квадратным концом проволоки в опыте рис. 8. Реальная проволока может быть приблизительно заменена цилиндром с округлым концом, на который наложен хребет с  $\beta = 90^\circ$  и  $h = \frac{1}{10}$  диаметра проволоки, т. е.  $h = 0,0022$  см. Среднее поле над поверхностью было  $350\,000$  вольт/см $^{-1}$ . Поле было по крайней мере в 10 раз больше, нежели поле на расстоянии  $4,4 \times 10^{-6}$  см от вершины хребта, что дает полную площадь в  $6 \times 10^{-7}$  см $^2$ . Так как ток был  $10^{-5}$  амп, то средняя плотность тока на этой площади равна  $17$  амп/см $^{-2}$ . Поле  $100 E_0$ , т. е.  $3,5 \times 10^{-7}$  вольт/см $^{-1}$  простиралось на расстояние  $r = 4,4 \times 10^{-9}$  см согласно данным таблицы VIII, а для того, чтобы дать

требуемый ток, плотность тока должна быть  $1,4 \times 10^{-4}$  амп.

Очевидно мы не можем ожидать, чтобы эта теория была применима в тех случаях, когда величина  $r$  меньше диаметра атомов, образующих поверхность. На самом деле испускание тонкого пучка катодных лучей показывает, что это испускание не может происходить с хребта, но происходит с отдельных выдающихся точек вдоль этого хребта. Однако теория помогает составить понятие о размерах эффекта; ожидаемого с поверхностных неправильностей.

Некоторые опыты при условиях исключительно хорошего вакуума были произведены Кулиджем в 1923 г. (неопубликованная работа). Две коротких V-образных нити были смонтированы внутри маленького шарика, так что острия V отстояли приблизительно на 0,1 мм. Одна из этих нитей имела диаметр 0,0025 см, а другая — 0,020 см. Трубка была хорошо откачана, а нити обезгажены при весьма высокой температуре. В продолжение большей части работы с трубкой она была совершенно погружена в жидкий воздух, для того чтобы еще улучшить вакуум.

В дальнейшем приведены некоторые наблюдения Кулиджа. Когда трубка была погружена в жидкий воздух, после того как нить была нагрета до высокой температуры и затем охлаждена, нить оказывалась весьма неактивной. По мере постепенного увеличения вольтажа, когда последний достиг приблизительно 10 000 вольт, можно было обнаружить заметный ток поля при помощи гальванометра, и затем при постоянном вольтаже ток постепенно увеличивался все быстрее и быстрее, но внезапно делался постоянным и оставался таковым. Нить в этом случае находилась в „активном“ состоянии. Нить оставалась активной и тогда, когда вольтаж размыкался на продолжительное время и вновь накладывался. Когда нить прогревалась до  $1600^{\circ}$  в течение 10 или 15 секунд или до  $2400^{\circ}$  в течение одной секунды, нить становилась неактивной, но могла быть опять сделана активной наложением достаточно высокого вольтажа, до тех пор пока ток не возрос вновь до своего предельного значения. При длительном экспериментировании вольтаж, требуемый для активирования нити, постепенно возрастал. Нагревание

анодной нити (нить с большим диаметром) даже до  $2500^{\circ}$  при трубке погруженной в жидкий воздух не оказывало никакого влияния на токи поля, полученные с более тонкой нити. После того как жидкий воздух удалялся и температура шарика возрастала, токи поля при данном вольтаже сначала убывали, а затем, когда температура приблизилась к комнатной, ток сильно возрос. Нагревание нити выше  $1600^{\circ}$  К вызывало сильное уменьшение активности. В некоторых опытах кислород при давлении в несколько микронов вводился в трубку. Обычно это не вызывало заметного увеличения активности, когда трубка была погружена в жидкий воздух при комнатной температуре, но когда затем трубка была умеренно нагрета, нить становилась весьма активной. Это указывает на то, что со стекла выделяются следы щелочных металлов, которые покрываются мономолекулярной пленкой кислорода на вольфраме. Нагревание нити выше  $1600^{\circ}$  удаляет некоторое количество кислорода с вольфрамовой поверхности и делает нить неактивной.

Вообще нить может быть сделана активной повышением вольтажа достаточным для того, чтобы извлечь большие токи. Эта активация часто сопровождается треском, свидетельствующим, что разряды вдоль поверхности стекла вызывают выделение газа, который изменяет катод таким образом, что делает его активным. Катод мог быть сделан нечувствительным нагреванием до  $1600$  или  $1800^{\circ}$  К, а иногда извлечением исключительно больших токов (несколько миллиампер).

Разность вольтажей, необходимая для того, чтобы получить ток от неактивной и от активной нити, различается в отношении  $10$  к  $1$  или даже  $20$  к  $1$ .

Эти результаты показывают, насколько важно в будущих работах о токах поля с исключительной тщательностью относиться к контролю условий на поверхности катода. После каждого измерения тока поля желательно проверить условия нити, измеряя ее электронную эмиссию при соответствующей контрольной температуре. Наконец следует обратить внимание на две последних работы <sup>127</sup>, трактующие токи поля на основе волновой механики и в частности рас-

смаатривающие видоизменения, вносимые в ур-ние (36) присутствием тонкого слоя адсорбированного электроположительного вещества. Сравнение с экспериментом показывает на возможность удовлетворительной итерпретации осложнений, вносимых поверхностным слоем, а также указывает на существование устойчивых пленок толщиной порядка,  $2,5 \times 10^{-8}$  см.

7. Испускание электронов под влиянием электронной бомбардировки есть одно из нескольких явлений, описанных под общим именем вторичного электронного испускания, хотя оно первоначально было названо испусканием дельта-лучей<sup>128</sup>. Мы не можем установить, является ли вторичный электрон просто отраженным первичным или же он является электроном, возникающим в металле и выбрасываемым под влиянием первичного. Для практических целей нет и надобности различать обе эти возможности. Однако тот факт, что число вторичных электронов иногда превосходит число первичных, показывает, что испускание на самом деле происходит.

Важнейшие факты, относящиеся к этому вторичному испусканию, могут быть суммированы следующим образом. а) Вторичное испускание зависит значительно от обработки поверхности металла; оно, вообще говоря, уменьшается тепловой обработкой и обезгаживанием и увеличивается в присутствии загрязнений, особенно электроположительных веществ. б) Испускание возрастает от малого значения (быть может от нуля) для нулевых скоростей первичных электронов, поднимается до максимума для первичных электронов с энергией в несколько сот вольт и затем медленно убывает при дальнейшем возрастании энергии первичных электронов. в) Максимальное отношение числа вторичных электронов к числу первичных лежит между 1,0 и 1,5 для хорошо обезгаженных обычных металлов; оно может достигать значений 3 или 4 для металлов, не подвергавшихся специальной обработке. Для электроположительных металлов это отношение больше. Для пленок щелочных металлов на окисленной металлической поверхности, число вторичных электронов на один первичный может доходить до 8 или 10.

d) Хотя общий ход зависимости вторичного испускания от вольтажа такой, как описан в пункте (с), однако на этот ход налагаются небольшие вариации характера вторичных максимумов, указывающие на существование критических потенциалов, при которых возникает вторичное испускание, вследствие каких-то новых процессов. e) Скорости вторичных электронов, большею частью очень малы и составляют всего несколько вольт, даже для первичных электронов со скоростями в 1000 вольт. f) Направления испускания вторичных электронов распределены более или менее случайно. g) За исключением возможного влияния на поверхностные условия, умеренные изменения температуры поверхности оказывают малое влияние (имеется однако указание <sup>129</sup> на то, что критические потенциалы, упомянутые в пункте d, оказываются резко выраженными, если поверхность исключительно свободна от адсорбированных газов, что может быть достигнуто поддерживанием ее непрерывно горячей в хорошем вакууме). Перечисленные факты твердо установлены многими исследователями <sup>130</sup>. Некоторые из них в согласии между собой указывают, что около 0,50 падающих электронов весьма малых скоростей отражаются от обыкновенных металлических поверхностей, хотя интерпретация результатов особенно недостоверна для очень малых скоростей.

В виду важности отражательной способности в теории термоионного испускания (см. раздел В 1) интересно отметить следующее серьезное возражение против отражательной способности в 50% для малых скоростей. Лэнгмюр и Джонс <sup>131</sup> при изучении явлений ионизации между аксиальным вольфрамовым катодом в цилиндрическом молибденном коллекторе, измеряли долю выброшенных катодом первичных электронов, которые были собраны цилиндром без потери энергии неупругими соударениями (см. также раздел 2 В 1). Если отложить логарифм этой доли по осям ординат, а давление по осям абсцисс, то получаются прямые линии, наклон которых равен  $\frac{R}{\lambda_1}$ , где  $R$  есть радиус цилиндра, а  $\lambda_1$  — свободный путь электрона для неупругих соударений при единице давления.

Пересечение этой линии с осью абсцисс дает долю электронов, которые были бы собраны, если бы не было соударений. Последняя была бы равна единице, если бы не существовало отражения электронов, падающих на цилиндр. На самом деле пересечения, найденные экспериментально, имели величину в пределах 0,77 до 0,88 и были независимы от природы шести применявшихся газов. Этот результат показывает, что для миллибденовых поверхностей, очищенных бомбардировкой положительными ионами, коэффициент отражения для электронов, падающих на поверхность нормально, с энергиями, соответствующими 10 или 20 вольт, лежит между 0,17 и 0,23.

Характер кривых, полученных Лэнгмюром и Джонсом, находится в хорошем согласии с эмпирическим уравнением

$$\frac{1}{1-r} = 1 + 0,0645 V^{\frac{1}{2}},$$

где  $r$  есть коэффициент отражения электронов, имеющих энергию, соответствующую  $V$  вольт. Данные Лэнгмюра и Джонаса совершенно несовместимы ни с каким увеличением  $r$  при уменьшении  $V$ . Результаты таким образом указывают, что коэффициент отражения становится весьма малым для электронов малых скоростей.

Теория сил, действующих на электрон вблизи поверхности, основанная на электрических изображениях, также дает веские доводы в пользу того взгляда, что коэффициент отражения должен приближаться к нулю по мере того, как скорость падающих электронов становится весьма малой. Рассмотрим, напр., электроны в равновесии с поверхностью при 2000°, которые ударяются о поверхность вольфрама. Эти электроны в среднем обладают энергией около 0,2 вольта, но по мере того как они приближаются к металлу, на них начинает действовать притягательная сила, соответствующая электрическому изображению. Если функция работы, 4,5 вольта, целиком обусловлена электрической силой изображения, электроны должны обладать энергией приблизительно в 4,7 вольта, в то время как они достигают действительной поверхности металла. Если при этом они осво-

бождаются только со скоростью 0,2 вольта или около 4% их энергии, то они не смогут уйти с поверхности. Согласно некоторым новейшим теориям, основанным на волновой механике, электрическая сила изображения может быть эквивалентна энергиям в 10 или 15 вольт, которые отчасти уравниваются давлением электронов внутри металла. На этом основании потеря энергии всего в 4% препятствует отражению электронов.

Лэнгмюром <sup>132</sup> было показано, что из теплопроводности металла можно вычислить время релаксации электрона. Для вольфрама это время порядка величины  $10^{-15}$  сек. Это и есть приблизительно то время, которое необходимо электрону, имеющему необычайно большую энергию, чтобы потерять  $\frac{1}{e}$  часть своего избытка энергии. Электрон с энергией в 0,2 вольта, который приобретает энергию в 4,7 вольта, когда он приближается к поверхности металла, движется со скоростью  $0,2 \times 10^8$  сек. Когда такие электроны проникают внутрь металла на расстояние всего лишь одного атомного диаметра, они остаются внутри металла приблизительно  $0,4 \times 10^{-15}$  сек и потому теряют приблизительно половину своей энергии, вследствие нормальной теплопроводности металла. Таким образом только исключительно малая часть электронов потеряет меньше 4% и только эти электроны могут быть отражены от поверхности.

Однако имеется и другой эффект, который столь же сильно понижает вероятность отражения электронов малых скоростей. Когда падающий электрон проникает внутрь поверхностного слоя атомов, все остальные свободные электроны отталкиваются от него, оставляя слегка больший положительный заряд, нежели тот, который был до прихода падающего электрона. Это — своего рода внутренняя сила изображения, аналогичная силе, постулированной Дебаем и Гюккелем в их теории электролитов. Промежуток времени, необходимый для того, чтобы произвести это перераспределение заряда, грубо может быть оценен следующим образом. В металле с удельным сопротивлением  $\rho$  рассмотрим заряд  $e$ , помещенный в центре сферы. Пусть

$t$  будет время, которое необходимо для того, чтобы заряд внутри сферы уменьшился на  $\frac{1}{e}$  часть своей первоначальной величины. Мы находим таким образом  $t = 10^9 \frac{\rho}{4\pi c^2}$ , где  $c$  есть скорость света. Для вольфрама  $\rho = 5 \times 10^{-6}$  и потому мы находим  $t = 4 \times 10^{-19}$  сек. Таким образом перераспределение внутри металла происходит в 0,001 того времени, в течение которого электрон остается внутри металла. На некотором малом расстоянии от поверхности, где концентрация электронов меньше, время релаксации будет сравнимо со скоростью прохождения электрона, и потому будут возникать относительно значительные явления гистерезиса, которые ведут к заметному рассеянию энергии и таким образом препятствуют отражению.

Отражение электронов, помимо важности, какую имеют эти процессы в некоторых специальных типах разряда [рентгеновская трубка Лилиенфельда <sup>133</sup>, динаatron Хелля <sup>134</sup>] и в равновесных теориях термоионного и фотоэлектрического испускания, — недавно приобрело большой интерес в связи с интерпретацией природы самого электрона. Начало этого цикла работ было положено 6 или 8 лет назад Дэвисоном и Кенсменом <sup>135</sup> исследованием углового распределения той весьма малой доли быстрых первичных электронов, падающих на поверхность металла, которые отражаются с практически неизменной первоначальной энергией. После этого явление было тщательно исследовано Дэвисоном и Джермером <sup>136</sup>, которые пользовались отражением от граней кристалла никеля. Эти опыты обнаружили интенсивное отражение под некоторыми определенными углами падения и отражения, подчиняющееся обычным законам диффракции волн кристаллической решеткой. Таким образом Дэвисон и Джермер показали, что электроны ведут себя как вереницы волн с длиной волны  $\lambda = \frac{h}{p}$ , где  $h$  есть постоянная Планка, а  $p$  — импульс электронов. Далее было найдено, что показатель преломления кристалла для этих волн не равен единице, но что кристалл обладает своего рода „диспер-

сионной кривой" для электронов различных эквивалентных длин волн. Эта „волновая природа“ электронов замечательным образом подтверждена опытами Г. П. Томсона, который показал, что электроны при прохождении сквозь тонкие пленки металла или, падая под малыми углами на пленку, нанесенную на кварце, рассеиваются, как если бы происходила диффракция атомной пространственной решетки <sup>137</sup> волн длиной  $\lambda = \frac{h}{p}$ .

Под влиянием электронной бомбардировки вторичные электроны могут испускаться не только с металлических поверхностей, но также и с поверхностей изоляторов. Электроны большой скорости, ударяясь о стеклянную поверхность, могут вызвать испускание более чем одного вторичного электрона на каждый падающий электрон. Таким образом стеклянная поверхность становится заряженной положительно, а не отрицательно. В большинстве трубок высокого вакуума, предназначенных для разрядов при высоких потенциалах, в особенности когда они работают при вольтажах выше нормального, наблюдаются пятна зеленой или синей флуоресценций на стекле, которые обязаны своим происхождением пучкам катодных лучей, вырванным из катода сильными полями. В таких флуоресцирующих пятнах обнаруживается значительное развитие тепла, указывающее, что эти пятна заряжены до относительно высокого положительного потенциала в отношении катода. Так как эти явления происходят в трубках, в которых заметные токи не могут переноситься положительными ионами, то отсюда следует, что положительный заряд поддерживается испусканием вторичных электронов.

Лэнгмюр <sup>137a</sup> изучал эти явления испускания вторичных электронов со стеклянных поверхностей. Вообще говоря, возможно два типа разрядов. Во-первых, разряд, при котором стенки приобретают отрицательный заряд и потому отталкивают все дальнейшие электроны, за исключением немногих, балансирующих слабые токи положительных ионов. При этих условиях флуоресценция в присутствии следов газа может быть возбуждена бомбардировкой

положительными ионами. Имеются некоторые указания, что наблюдаемая иногда красная флуоресценция при низких давлениях кислорода вызывается подобной бомбардировкой положительными ионами. При втором типе разряда испускание вторичных электронов поддерживает стенки при положительном заряде, так что они непрерывно получают электроны, и в таком случае значительная часть разряда может освобождаться в форме тепла на стенках.

Повторение <sup>137a</sup> опытов Лилиенфельда <sup>138</sup> показывает, что наблюдавшийся им разряд в высоком вакууме в длинных стеклянных трубках обусловлен исключительно испусканием вторичных электронов со стенок трубки.

8. ИСПУСКАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В СЛЕДСТВИЕ УДАРОВ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ. В течение последних лет было указано, что эти процессы обуславливают ту часть электронной эмиссии с катода в присутствии возбужденного газа, которую прежде целиком приписывали фотоэлектрическому действию излучения. Освобождение электронов ударом метастабильных атомов было впервые определенно доказано Уэббом <sup>139</sup> и Мессенджер. <sup>140</sup> Эти исследователи располагали экраны из кварца и флуорита измеренной оптической прозрачности между возбужденным газом и электродом, испускающим электроны, и по уменьшению количества испущенных электронов они могли оценить относительную долю эмиссии, вызванной ударом метастабильных атомов и действием света различных частей спектра. Они показали, что влияние метастабильных атомов сравнимо, а в некоторых случаях и значительно превосходит фотоэлектрическое действие в отношении числа выброшенных электронов.

Недавно Олифант <sup>141</sup>, показал, что пучок положительных ионов гелия, который проходит через отверстие в отрицательно заряженном плоском коллекторе Лэнгмюра, может быть в большей своей части превращен в пучок метастабильных атомов гелия приблизительно той же скорости, если заставить эти ионы под скользящим углом ударяться о поверхность металла. Эти метастабильные атомы в свою очередь оказываются способными освобо-

ждать электроны при ударе о вторую металлическую поверхность. Вероятность освобождения составляла по крайней мере несколько процентов, и наиболее простое объяснение результатов состоит в том, что каждый метастабильный атом, который возвращается в нормальное состояние на металлической поверхности, освобождает электрон. Некоторый процент этих метастабильных атомов отражается от поверхности, причем этот процент уменьшается с глубиной проникновения, т. е. со скоростью и с углом скольжения, и увеличивается при нагревании поверхности. Доля отражения лежит вообще между 10 и 50%. Электроны, освобожденные этими метастабильными атомами, обладают кинетическими энергиями между максимальным значением  $V_0 - \varphi$  (где  $V_0$  — энергия метастабильного состояния и  $\varphi$  — функция работы металла) и минимальным значением около двух вольт, что может иметь значение в связи с Зоммерфельдовой теорией металлов. Очевидно, энергия испускания электронов не имеет никакого отношения к кинетической энергии ударяющих метастабильных атомов.

Весьма важные данные, касающиеся вторичного испускания электронов из отрицательного холодного электрода при разряде, были недавно получены Ютергевен и Гаррингтоном<sup>142</sup>. Они вводили в область равномерно ионизированного газообразного неона, ионизация которого поддерживалась дополнительными электродами, систему электродов, показанную на рис. 9. Круглый дискообразный электрод  $D$  был окружен широким охранным кольцом  $G$  и просверлен в центре. Непосредственно вслед за отверстием был расположен Фарадеев цилиндр  $F$ . Между  $D$  и  $G$  имелось узкое пространство, видимое на чертеже. Между областью главного разряда и областью, расположенной ниже

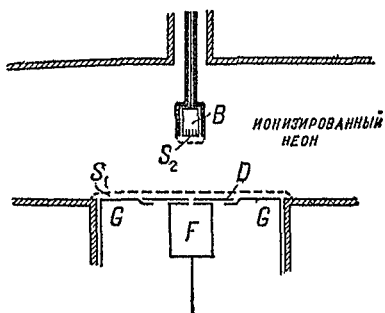


Рис. 9. Прибор Ютергевена и Гаррингтона для изучения электронной эмиссии под действием положительных ионов и метастабильных атомов. Никкелевые электроды.

этих электродов, не было никакого соединения, кроме этого промежутка и отверстия в электроде  $D$ . Прямо напротив  $D$  был расположен другой Фарадеев цилиндр  $B$ , окруженный стеклом, за исключением открытого конца, находящегося против  $F$ . Опыты, имеющие непосредственное значение, состояли в следующем:

1) Каков бы ни был потенциал электродов  $DG$  по отношению к ионизированному газу над ними, между  $F$  и  $G$  всегда шел значительный ток, который имел то или иное направление в зависимости от знака поля между  $F$  и  $G$  и который совершенно не зависел от потенциала  $DG$  по отношению к газу. Далее наложение поля между  $D$  и  $G$  оказывало весьма малое влияние на этот ток. Эти наблюдения показывают, что проводимость между  $F$  и  $G$  вызывалась не заряженными частицами, переходящими из области главного разряда в область ниже  $DG$ . Равным образом токи были такой величины, что возможность их объяснения фотоэлектрическим эффектом исключалась, в особенности если принять во внимание осложняющие отражения, которые должны бы быть связаны с получением фотоэлектрического испускания с нижней стороны  $G$ . Единственное возможное объяснение токов между  $F$  и  $G$ , по видимому, состоит в том, что метастабильные атомы с большой продолжительностью жизни диффундируют через промежуток.

2) Коллектор  $B$  применялся для того, чтобы доказать существование весьма значительного электронного испускания с верхней поверхности диска  $D$ , который находился в области главного разряда. Для того чтобы это сделать, коллектор был заряжен отрицательно по отношению к окружающему пространству до некоторого потенциала, скажем до 100 вольт. Тогда вокруг него возникал слой  $S_2$  с положительным пространственным зарядом, и в коллекторе могли собираться только ионы, но не электроны из окружающего ионизированного газа. Сохраняя эти условия постоянными, экспериментаторы затем начинали изменять потенциал  $V$  электродов  $DG$  от малого до большого положительного значения. До тех пор пока  $V$  был менее отрицателен, нежели 100 вольт, электроды  $DG$  практически не оказывали влияния на

ток через  $B$ . Как только  $V$  поднимался до 100 вольт, в  $B$  получался сильный отрицательный ток. Если сделать  $V$  еще более отрицательным, то это относительно мало увеличивает эффект. Этот отрицательный ток через  $B$  должен быть электронным током, идущим от  $D$ , и тот факт, что он идет как раз тогда, когда потенциал  $D$  становится более отрицательным, нежели  $B$ , доказывает, что эти электроны должны возникать на самой поверхности  $D$ . Если бы они возникали внутри слоя пространственного заряда  $S_1$ , а не на электроде  $D$ , их распределение скоростей не было бы таким равномерным.

Эти электроны могут испускаться под действием света, нестабильных атомов или положительных ионов. Без сомнения, все три процесса играют роль. Но следующие соображения указывают, что метастабильные атомы имеют наибольшее значение. Величина плотности этого электронного тока составляла приблизительно половину полной плотности тока в  $D$ , что указывало на то, что приблизительно половина тока  $D$  вызывалась этими вторичными электронами, а другая половина проходящими положительными ионами. Данные, сообщенные в следующем разделе (В 9), приводят к тому, что испускание электронов под действием бомбардировки положительными ионами значительно менее интенсивно, нежели под действием метастабильных атомов. То же самое заключение может быть выведено из факта, что результаты оказывались в существенных чертах одинаковыми, независимо от того, был ли потенциал 50, 100 и 200 вольт. Аналогично не было зарегистрировано фотоэлектрического эффекта такого порядка величины. Следовательно, единственным правильным объяснением остается влияние метастабильных атомов.

Эта работа еще в ходу, причем получают дополнительные данные для различных газов, кроме того измеряются свободные пути электронов и доля катодного тока, которая переносится положительными ионами.

Более ранняя работа Ютергевена <sup>143</sup> с прибором, аналогичным частям  $D$  и  $G$  (рис. 9), привела к результатам для He, Ne и A, которые в главных частях могут быть

объяснены аналогичным образом и значение которых в отношении электронной эмиссии, вызванной ударом положительных ионов, обсуждается в следующем разделе (В 9). Эти заключения были подкреплены Ф о у н д о м, <sup>143</sup> который пользовался характеристиками цилиндрического электрода для оценки доли испускания электронов под действием метастабильных атомов неона в положительной колонне разряда в неоне. Ток положительных ионов к отрицательному коллектору пропорционален площади окружающего слоя, между тем как электронное испускание с него, обусловленное метастабильными атомами, зависит только от площади самого коллектора и следовательно постоянно. В положительной колонне диаметром в 5 см в неоне при давлении 0,225 мм и при токе в 0,4 амп испускание вторичных электронов с отрицательного вольфрамового коллектора равно  $7,5 \text{ mA/cm}^{-2}$ , в то время как плотность тока положительных ионов составляет  $0,82 \text{ mA/cm}^{-2}$ . Таким образом ток в коллекторе при 100 вольтах, отрицательных по отношению к разряду, приблизительно на две трети вызывается вторичным испусканием и на одну треть — положительными ионами.

9. Электронное испускание под действием бомбардировки положительными ионами есть другое явление, существование которого уже давно предполагалось, но которое лишь недавно было обнаружено. Пока нам еще очень мало известно относительно него. Практически все прежние работы дискредитированы различными осложняющими эффектами.

Наиболее простые условия осуществляются, когда металлическая поверхность бомбардируется положительными ионами в высоком вакууме и получающаяся электронная эмиссия измеряется с учетом отражения положительных ионов. Клейн <sup>144</sup> и Джексон <sup>145</sup> так и поступали, пользуясь в качестве источника ионов горячими полосками щелочных металлов, испускающими положительные ионы. Результаты этих двух авторов находятся между собою в серьезном противоречии, обусловленном, как мы полагаем, нераспознанным осложнением, связанным с расположением

опыта в первой работе. Джексон не нашел для ионов К, падающих перпендикулярно на Al, Ni и Mo, заметного электронного испускания (т. е. испускание могло быть меньше 0,5%) для ионов с скоростями меньше 200 вольт в случае Al, 300 вольт — в случае Ni и 600 вольт для Mo, при условии, если эти металлы обезгаживались тепловой обработкой. Выше этих скоростей электронная эмиссия правильно возрастает до 7,0% для Al, 4,2% для Ni и 3,8% для Mo при скоростях в 1000 вольт. Без тепловой обработки эмиссию можно было обнаружить при скоростях, равных приблизительно половине указанных выше минимальных скоростей, и она была приблизительно вдвое больше указанных значений при 1000 вольт. Положительные ионы Cs несколько более эффективны, а ионы Na и Rb менее эффективны, нежели ионы калия. Испускаемые таким образом электроны были очень медленны, практически все они тормозились замедляющим полем в 1 вольт. <sup>146</sup>

В рассмотренных выше опытах отражалось не более четырех процентов падающих ионов. Однако при более скользких углах и в особенности при обезгаженных поверхностях процент отражения может быть значительно больше, и отраженные ионы обладают сложным распределением скоростей и энергией, которую они сохраняют. <sup>147</sup>

Весьма определенное доказательство эффективности щелочных ионов в освобождении вторичного электронного испускания из бомбардируемой металлической поверхности может быть основано на замечательном постоянстве ионных токов с достаточно накаленной нити, находящейся в соприкосновении с парами щелочных металлов. Причина этого постоянства состоит в том, что такие токи зависят лишь от частоты, с какою атомы металла ударяются о нить и совершенно не зависят от приложенного вольтажа, если только последний достаточен для того, чтобы преодолеть пространственный заряд. <sup>148</sup> Было установлено, что если подобный ток цезиевых ионов с нити на окружающий аксиально цилиндр является током насыщения при 50 вольтах, то внезапное увеличение вольтажа до 250 вольт не обнаруживает заметного изменения в токе. Это показывает, что во

вторичной электронной эмиссии не наблюдаются изменения, превосходящие доли процента в интервале от 50 до 250 вольт, откуда с весьма большой вероятностью следует, что само вторичное электронное испускание имеет ничтожно малую величину. Особенно важно знать размеры этого явления в парах ртути. Лэнгмюр и Мот-Смит <sup>149</sup> нашли, что ток в отрицательном никкелевом коллекторе, бомбардируемом ионами Hg до 1160 вольт, не обнаруживает признаков вторичного электронного испускания под влиянием бомбардировки, хотя их условия опыта были таковы, что испускание, не превосходящее 10<sup>0</sup>%, не могло быть обнаружено вследствие недостоверности „поправки на края“ к току коллектора. Делленбах, Гереке и Штоль <sup>150</sup> показали, что Hg<sup>+</sup> — ионы, падая на железный электрод с энергиями до 3000 вольт, способны освобождать электроны из электрода в количестве, не превосходящем 1<sup>0</sup>%.

В некоторых последних неопубликованных работах Лэнгмюр и Свитцер измеряли изменения тока в отрицательном коллекторе и зависимости от вольтажа с гораздо большей точностью, нежели в работе Лэнгмюра и Мотт-Смита. Коллектор был из молибдена типа коллекторов с охранным кольцом. Внешний диаметр охранного кольца был 1,92 см, диаметр же внутренней части коллектора 0,64 см и расстояние между двумя коллекторами было меньше, чем 0,005 см. Обе части коллектора всегда поддерживались при одинаковом потенциале, но ток измерялся только для центральной части. Дробное изменение тока при изменении потенциала коллектора на один вольт — назовем это изменение  $\beta$  — измерялось при самых разнообразных условиях. Наибольшее наблюдаемое изменение ( $\beta = 0,001$ ) было найдено лишь при таких условиях, когда толщина слоя ( $x$ ) была весьма значительна ( $\beta = 0,20$  см). При изменении  $x$  путем вариации интенсивности ионизации, напр., путем изменения катодного тока, было найдено, что  $\beta$  изменяется в зависимости от  $x$  по уравнению

$$\beta = \beta_0 + 1,65 \frac{x^2}{V r_0^2}, \quad (49)$$

где  $V$  есть отрицательный вольтаж на коллекторе, а  $r_0$  — ра-

диус наружного периметра охранного кольца. В этом уравнении член, содержащий  $x^2$ , имеет такую форму, какую следовало бы ожидать для остаточной поправки на края, обусловленной недостаточной величиной охранного кольца. Как оказалось, это уравнение представляет результаты для разряда как в аргоне, так и в парах ртути.

При большей интенсивности ионизации член, содержащий  $x^2$ , становится малым по сравнению с  $\beta_0$ , и потому величина  $\beta_0$  должна быть найдена с достаточной точностью. Для разрядов в парах ртути  $\beta_0 = 0,0002$  вольт<sup>-1</sup>. Для аргона  $\beta_0 = 0,0006$  вольт<sup>-1</sup>. В этих опытах вольтаж коллектора изменялся от 50 до 150 вольт. Таким образом во всем этом интервале в 100 вольт можно заключить, что если и существует электронное испускание под действием бомбардировки положительными ионами, оно изменяется приблизительно от 2% для ртути, до 6% для аргона, причем эти доли выражены в процентах полного тока положительных ионов (опыты с коллекторами, предназначенными для захвата электронов, испускаемых с поверхности отрицательно заряженного коллектора, в настоящее время ведутся Тонксом и Свитцером). Аналогичные опыты Ютергевена<sup>143</sup> при значительно меньших давлениях не дают точного согласия с ур-нием (49), но если пользоваться этим уравнением в качестве грубого приближения, то можно вычислить величину. Типичные значения этой величины таковы: He—Ni—0,0020; A—Ni—0,00095; A—C—0,00012.

Следует заметить, что эти значения являются „кажущимися“ так как они основаны на допущении, что полный ток коллектора есть ток положительных ионов. Значения эти должны бы увеличиться, если бы часть тока вызывалась освобожденными электронами, напр., они бы удвоились, если бы половина тока вызывалась электронами, как в случае He—Ni, исследованном Ютергевеном и Гаррингтоном<sup>142</sup>.

Наиболее прямое исследование электронного испускания под действием положительных ионов газового разряда выполнено Пеннингом<sup>151</sup>, который направлял неоновые ионы из области разряда через трубку и заставлял их па-

дать на медный серебряный или железный электрод, после того как они приобретали желаемую скорость под действием вспомогательного поля. Найденные таким путем вероятности испускания электронов в функции энергии ионов даны на рис. 10. Интересно отметить, что имеется испускание даже при нулевых скоростях удара. Эстраполяция экспериментальной кривой дает вероятность при нулевой скорости где-то между 2 и 2,5 %. Пеннинг предполагает, что это происходит

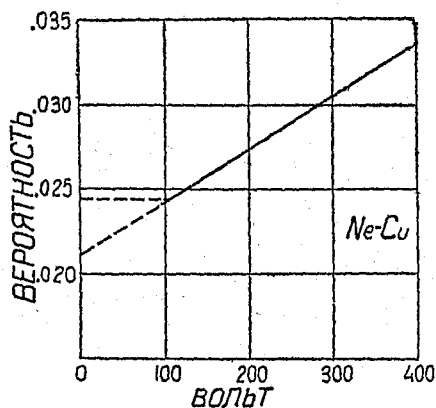


Рис. 10. Вероятность выбрасывания электронов под влиянием бомбардировки положительными ионами при  $V$  вольт (неоновые ионы, медные электроды).

всякий раз, когда потенциал ионизации атома газа превосходит удвоенную функцию работы электрода  $V_i > 2\phi$ , так как подобный ион обладает достаточной энергией для того, чтобы вырвать электрон и таким образом нейтрализовать себя и кроме того вырвать еще один электрон. Олифант<sup>141</sup> указывает, что в результатах Пеннинга имеется вероятно также и доля, принадлежащая метастабильным атомам, получаемым как и в работе его соб-

ственной. Как бы то ни было, увеличение эмиссии вместе со скоростью иона указывает, что Пеннинг наблюдал истинную электродную эмиссию под действием ионов малых скоростей, хотя его значения могут быть и чрезмерно велики, если принять во внимание осложнения, указанные Олифантом.

В подтверждение взглядов Пеннинга можно указать, по-видимому, что при холодном разряде в Hg требуются неожиданно высокие потенциалы по сравнению с другими газами, у которых ионизация является более затруднительной. Это может происходить вследствие того, что неравенство  $V_i > 2\phi$ , в случае ртути, выражено значительно менее резко, нежели в случае других газов, так что положительные ионы являются менее эффективными в выбра-

сывании электронов с катода. Если это верно, то разряд в парах К должен быть значительно более трудным, когда катод сделан из вещества вроде свободного от кислорода цинка, который не адсорбирует атомов или ионов калия и потому не понижает свою функцию работы.

Наконец выход электронов, освобождаемых из катода ударом положительных ионов, был оценен косвенно и притом на недостаточно достоверной основе Клемперером <sup>152</sup> из данных относительно минимального искрового потенциала между параллельными металлическими плоскостями, комбинированными со значениями „эффективного“ (не минимального) ионизирующего потенциала газов. Эта оценка была построена на допущении, что каждый электрон ионизирует всякий раз, как он падает сквозь этот „эффективный“ ионизирующий потенциал, что является характеристикой и объяснением минимального искрового вольтажа (допущение и утверждение, являющиеся не очевидными). Эта оценка совпадает по порядку величины с вычислениями, основанными на теории искрового разряда Гольста и Остергейса (см. часть II). Данные Клемперера относительно процентного выхода электронов на удар положительного иона приведены в таблице IX.

Таблица IX

Выход вторичных электронов на положительный ион (косвенная оценка)

| Газ →             | Воздух | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | A   |
|-------------------|--------|-----------------|----------------|-----|
| Выход в % . . . . | 0,66   | 0,09            | 0,74           | 0,7 |
| $U^*$ . . . . .   | 5,8    | 8,4             | 2,4            | 3   |

$U = kV/cm$ : давление в  $cm$  Hg есть мера средней энергии, приобретаемой ионом при прохождении через газ между плоскими параллельными электродами.

10. Испускание под влиянием химических реакций вероятно играет ничтожную роль при газовых разрядах. Само это явление может иметь различную природу. Напр., воздух, особенно влажный, при соприкосновении с фосфором заряжается как положительными, так и

отрицательными ионами настолько малых подвижностей, что они очевидно содержат весьма сложные продукты химических реакций. Накаленная платина в контакте с парами фосфора испускает положительные ионы, но не дает сколько-нибудь заметного количества отрицательных ионов или электронов. Газообразные продукты электролиза ионизированы, хотя это вероятно обусловлено прохождением в виде пузырьков через электролит, а не химическим действием.

Электроны испускаются при химическом действии некоторых газов на такие электроположительные металлы, как натрий, калий, амальгамированный алюминий. В этом отношении исследованы следующие газы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CSCl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ . Были наблюдаемы случаи, когда один электрон испускается на каждые 1600 реагирующих молекул <sup>154</sup>. Выбрасываемые электроны имели скорости того же самого порядка величины, как и наблюдаемые при фотоэлектрическом эффекте, но не обнаруживали насыщения, которое, как мы показали, является следствием наличия сложной поверхности.

Без сомнения некоторые случаи испускания, приписываемые химическому действию, на самом деле являются термоионным испусканием, обусловленным высокими температурами, развивающимися при реакции, или же имеют фотоэлектрическое происхождение, будучи связанными схемилюминесценцией. Однако нет причин исключать электронную эмиссию под влиянием химического действия в качестве реального явления, так как известно, что активированные молекулы существуют в качестве промежуточных продуктов химических реакций <sup>155</sup>, и эти активированные молекулы могут вызывать испускание электронов, если их энергия достаточна для этого, совершенно так же как подобное испускание происходит при контакте метастабильных атомов с электродами.

Превосходный обзор ионизации и химического действия дан Ричардсоном <sup>156</sup> в его книге „Emission of Electricity from Hot Bodies“.

*(Продолжение следует).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Townsend. Phil. Mag. 1, 198 (1901); Electricity in Gases, Chap. VIII (Oxford 1915).
2. О методах определения ионизирующих потенциалов см. Compton and Mohler. "Critical Potentials"; National Research Council Bulletin, N. 192; Franck and Jordan. Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Springer, 1926); Geiger and Scheel. "Handbuch der Physik", XXIII (1927); L. Bloch. Ionisation et Resonance des Gaz et Vapeurs (Société Française de Physique, 1925); Mohler, Critical Potentials of Atoms and Molecules (International Critical Tables VI, p. p. 69—74, 1929).
3. Комптоны и Ван Вургияс (Compton and Van Voorhis. Phys. Rev. 27, 724, 1926) дают значения для ряда газов до 400 вольт; Джонс (Jones, Phys. Rev. 29, 822, 1927) и Влэкини (Ibid. 35, 139, 1930) дают значения для паров ртути. Букман (Buckmann, Ann. d. Physik 87, 509, 1918) дает значения для воздуха вплоть до энергий электрона в 25 000 вольт.
4. Это противоречит заключениям Гиппеля (Hippell, Ann. d. Physik 87, 1935, 1928), результаты которого повидимому невозможно согласовать с результатами других наблюдателей. Повидимому, метод измерений Гиппеля не учитывает каких-то неожиданных осложняющих факторов, которые играют существенную роль. Ср. также Funk, Ann. d. Physik 4, 149, 1930.
5. Compton and Van Voorhis, Phys. Rev. 27, 724, 1926; Jones, ibid 29, 822, 1927: Джонс, который пользовался методом более совершенным в отношении обеспечения одноодности энергий ионизирующих электронов, получил значения  $P$  для Hg близкие к результатам Комптона и Ван Вургияса, но приблизительно на 25% большие при малых значениях  $V$ . Это указывает, что быть может постоянная  $C$  должна быть на 25% больше, нежели приведенная в табл. I для всех газов. Величины для  $V$  больше 100 вольт, вероятно, вполне точны.
6. Condon. Phys. Rev. 32, 858 (1928).
7. Langmuir and Jones. Phys. Rev. 31, 402—3 (1928).
8. Jonson. Phys. Rev. 10, 609 (1917); Lehmann and Osfgood. Proc. Roy. A 1115, 609 (1927).
9. Eldridge. Phys. Rev. 20, 456 (1922); Langmuir and Jones. Phys. Rev. 31, 385—7 (1928).
10. Harnwell. Phys. Rev. 34, 661 (1929).
11. Smyth. Proc. Roy. Soc. A 102, 283 (1922); A 104, 121 (1923); Phys. Rev. 25, 452 (1925); Hogness et al. Phys. Rev. 26, 44, 284 (1925); 30, 26 (1927); 32, 784, 936, 942 (1928).
12. Hogness et al. Phys. Rev. 32, 784, 936, 942 (1928); Kallmann und Rosen. Z. Physik 58, 52 (1929).
13. Franck. Trans. Far. Soc. 21, part. 3 (1925); Condon. Phys. Rev. 28, 1182 (1926); 32, 858 (1928); Winans and Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Sc. 14, 867 (1928); Condon and Smyth, ibid. 14, 871 (1928).
14. Hogness and Lunn, ibid. 26, 44 (1925).
15. Brasefield. Phys. Rev. 31, 52 (1928).
16. Born. Verh. d. Phys. Ges. 21, 13, 679 (1919); Grimm. Z. f. Physikal. Ch. 102, 113, 141, 504 (1922); Foote and Mohler. Origin of Spectra. Chap. VIII (Chem. Cat. 1922).
17. Barton. Phys. Rev. 30, 614 (1927).
18. Becker. Z. Physik. 18, 325 (1923); Milne. Phil. Mag. 47, 209 (1924).
19. Morse and Stueckelberg. Печат. в Phys. Rev.

20. Kramers. *Phil. Mag.* 46, 836 (1923).
21. Rückhardt. *Ann. d. Physik.* 71, 377 (1923); *Z. Physik.* 15, 164 (1923).
22. Suguira. *Journ. de Phys.* 8, 113 (1927); Oppenheimer. *Z. Physik.* 41, 268 (1927); Reiche, *ibid.* 53, 168 (1929).
23. Kunz and Williams. *Phys. Rev.* 22, 456 (1923); Foote, Mohler and Chenault, *ibid.* 27, 37 (1926); Lawrence and Edlefsen, *ibid.* 34, 233 (1929).
24. Williamson. *Proc. Nat. Acad. Sc.* 14, 793 (1928); Lawrence and Edlefsen. *Phys. Rev.* 34, 1056 (1929).
25. Mohler. *Phys. Rev.* 28, 46 (1929).
26. Rouss and Giddings. *Proc. Nat. Acad. Sc.* 11, 514 (1925); 12, 447 (1926); Houtermans. *Z. Physik.* 41, 619 (1927); Foote. *Phys. Rev.* 29, 609 (1927).
27. Mohler. *Phys. Rev. Supp.* 1, 216 (1929).
28. Wien. *Ann. d. Physik* 60, 597 (1919); 70, 483 (1924).
29. Compton. *Phil. Mag.* 45, 570 (1923); Milne. *Journ. London Math. Soc.* 1, 1 (1926); Zemansky. *Phys. Rev.* 29, 513 (1927).
30. Wien. *Ann. d. Physik.* 60, 597 (1919); 483 (1924); Kerschbaum, *ibid.* 79, 465 (1926); Dempster, *Astrophys. Journ.* 57, 193 (1923).
31. Cario. *Z. Physik.* 10, 185 (1922); Turner. *Phys. Rev.* 23, 464 (1924).
32. Maxwell. *Phys. Rev.* 84, 199 (1929).
33. Tolman. *Phys. Rev.* 23, 693 (1924).
34. Saha and Kothari. *Naturwiss.* 17, 271 (1929).
35. Dorgelo. *Physica.* 5, 429 (1925).
36. Метастабильный неон в неоне: Meissner und Graffunder. *Ann. d. Physik.* 84, 1009 (1927); в  $N_2$ ,  $N_2$ , A, Eckstein, *ibid.* 87, 1003 (1928). Метастабильн. Hg. в Hg, Zemansky. *Phys. Rev.* 29, 513 (1927); Coulliette, *ibid.* 32, 636 (1928); в  $N_2$ , Pool. *Phys. Rev.* 33, 22 (1929); Asada. *Phys. Zeits.* 29, 708 (1929).
37. Zemansky. *Phys. Rev.* 34, 213 (1929).
38. De Groot. *Z. Physik.* 55, 52 (1929); Kopfermann und Ladenburg, *ibid.* 48, 15, 26, 51 (1928).
39. Townsend. *Electrician*, April 3 (1903); „Electricity in Gases“, Chap. IX (Oxford 1915).
40. J. J. Thomson. „Rays of Positive Electricity“. 1, 36.
41. Loeb. *Science.* 66, 627 (1927).
42. Hooper. *Jour. Frank. Inst.* 201, 311 (1926).
43. Sutton. *Phys. Rev.* 33, 364 (1929); Sutton and Mouzon, *ibid.*
44. Tate. *Phys. Rev.* 23, 293 (1924).
45. Harnwell. *Phys. Rev.* 29, 683, 830 (1927); Hogness and Lunn, *ibid.* 30, 26 (1927); Smyth and Stueckelberg, *ibid.* 32, 777 (1928).
46. Duffendack and Smith. *Nature*, May 21, 1927; Duffendack, Henshaw and Goyer. *Phys. Rev.* 34, 1132 (1929).
47. Frank and Jordan. *Anregung von Quantensprüngen durch Stöße*, p. 119 (Springer 1926); Ср. также Penning, *Z. Physik.* 57, 723 (1929). Ионизация аргона метастабильным неоном,
48. Saha, *Phil. Mag.* 40, 472 (1920); *Proc. Roy. Soc.* 99, 135 (1921); Tolman. *Jour. Am. Chem. Soc.* 43, 1630 (1921); Russel. *Astrophys. Journ.* 55, 119 (1922); Fowler and Milne. *Monthly Notices Roy. Astr. Soc.* 83, 403 (1923); Milne, *ibid.* 85, 111 (1924); 86, 8 (1925).
49. Saha. *Phil. Mag.* 46, 534 (1923).
50. Langmuir and Kingdon. *Proc. Roy. Soc.* 107, 61 (1925); Fowler, *Statistical Mechanics*, p. 281 (Cambridge, 1929).

51. Richardson. Emission of Electricity from Hot Bodies, Chap. II (1916); Phil. Mag. 23, 601, 619 (1912); *ibid.* 24, 740 (1912); *ibid.* 28, 633 (1914).
52. Richardson and Brown. Phil. Mag. 16, 353 (1908); (ср. также ссылку 57 ниже).
53. Davisson and Germer. Phys. Rev. 20, 300 (1922).
54. Dushman. Phys. Rev. 21, 633 (1923); ср. также Richardson. Emission of Electricity from Hot Bodies, p. 39.
55. Du Bridge. Proc. Nat. Acad. Sc. 14, 788 (1923); Bridgman. Phys. Rev. 31, pp. 90, 862 (1928).
56. Sommerfeld. Z. Physik 47, 1 (1928).
57. Fowler. Proc. Roy. Soc. A 117, 549 (1928); *ibid.* 122, 36 (1929).
58. Langmuir. Phys. Rev. 22, 357 (1923).
59. Langmuir and Kingdon. Science 57, 58 (1923); Proc. Roy. Soc. A 107, 61 (1925); Becker. Phys. Rev. 28, 341 (1926); 29, 364 (1927); Bell. Telephone Laboratories Reprint No. B—412, August 1929.
60. Killian. Phys. Rev. 27, 578 (1926).
61. Kingdon and Langmuir. Phys. Rev. 22, 148 (1923); A. W. Hull. Transaction Amer. Inst. of Electrical Eng. 49, 753 (1928).
62. Richardson and Brown. Phil. Mag. 16, 353 (1908); Schottky. Ann. d. Physik. 44, 1101 (1914); Jones. Proc. Roy. Soc. A 102, 734 (1923); Germer. Phys. Rev. 25, 795 (1925).
63. Dushman ref. 54; Dushman, Dennison and Reynold. Phys. Rev. 29, 903 (1927); Du Bridge. Phys. Rev. 31, 236 (1928); Dushman. Int. Critical Tables VI, p. 53.
64. Birge. Phys. Rev. Supp. 1, 1 (1929).
65. Langmuir and Mott-Smith. Ir. G. E. Rev. 27, 449 (1929); Mott-Smith and Langmuir. Phys. Rev. 28, 756 (1926).
66. Richardson and Cooke. Phil. Mag. 20, 173 (1910); *ibid.* 21, 404 (1911); Cooke and Richardson, *ibid.* 25, 624 (1913); Wehnelt and Jentzsch. Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 610 (1908).
67. Schottky and Issendorff. Z. Physik 26, 85 (1924); Van Voorhis. Phys. Rev. 30, 318 (1927).
68. Richardson. Phil. Mag. 16, 740 (1908); Proc. Roy. Soc. 89, 507 (1914); Davisson. Phil. Mag. 23, 121 (1912); Barton, Harnwell and Kunsman. Phys. Rev. 27, 739 (1926).
69. Richardson. Phil. Mag. 4, 98 (1902); Kunsman. Proc. Nat. Acad. Sc. 12, 656 (1926).
70. Wahlen. Phys. Rev. 34, 164 (1929) и неопубликованные данные.
71. L. P. Smith. Phys. Rev. 34, 1496 (1929); 35, 381 (1930).
72. Bainbridge. Phys. Rev. 34, 752 (1929).
73. Einstein. Ann. d. Physik. 17, 145 (1905).
74. Richardson and Compton. Phil. Mag. 24, 575 (1912); Millikan. Phys. Rev. 7, 355 (1916); Duane and Hunt, *ibid.* 6, 166 (1915); Webster, *ibid.* 7, 599 (1916).
75. Richardson and Compton. Phil. Mag. 24, 575 (1912).
76. Richardson. Proc. Roy. Soc. A 94, 269 (1918).
77. Du Bridge. Phys. Rev. 31, 236 (1928).
78. Warner. Proc. Nat. Acad. Sc. 13, 56 (1927).
79. Kazda. Phys. Rev. 26, 643 (1925).
80. Richardson and Jung. Proc. Roy. Soc. A. 107, 377 (1925).
81. Millikan. Phys. Rev. 7, 18 (1916); *ibid.* 13, 236 (1921).
82. Millikan and Winchester. Phys. Rev. 24, 16 (1907); Burt, *ibid.* 24, 207 (1924); Koppius, *ibid.* 18, 443 (1921); Nielson, *ibid.* 25, 30 (1925).

83. Ives and Johnsrud. Jour. Opt. Soc. Am. and R. S. 1. 11, 565 (1925).
84. De Broglie. Jour. d. Phys. et de Rad. 2, 265 (1921); Robinson. Phil. Mag. 50, 241 (1925); Ellis. Proc. Cambr. Phil. Soc. 22, 369 (1924).
85. Nottingham. Phys. Rev. 33, 633 (1929).
86. Compton and Richardson. Phil. Mag. 26, 549 (1913); Richardson and Rogers, ibid. 29, 618 (1915); Richardson and Joung. Proc. Roy. Soc. 107, 377 (1925); Ives. Jour. Opt. Soc. Am. and R. S. 8, 551 (1924).
87. Richardson. Phil. Mag. 23, 619 (1912).
88. Richardson. Phil. Mag. 23, 619 (1912); 31, 149 (1916); 47, 975 (1924); Wilson. Ann. d. Physik 42, 1154 (1913).
89. Wilson. Proc. Roy. Soc. A. 93, 359 (1917); Roy. Soc. Proc. A. 112, 599 (1926).
90. Richardson. Phil. Mag. 31, 149 (1916).
91. Ladenburg. Ann. d. Physik. 12, 558 (1903); Partzsch and Hallwachs. Ber. d. D. Phys. Ges. 749 (1907); Robinson. Phil. Mag. 32, 421 (1916); Compton and Ross. Phys. Rev. 31, 374 (1919).
92. Pohl, and Pringsheim. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 349 и 682 (1910); 13, 474 (1911); 14, 46 (1912); Ives and Johnsrud. Astrophys. Jour. 60, 231 (1924).
93. Millikan and Souder. Proc. Nat. Acad. Sc. 2, 19 (1916); Hughes. Bull. Nat. Res. Council. Vol. 2, Part 2, No. 10, p. 115; Ives and Briggs. Bull. Am. Phys. Soc. 5, 18 (1930).
94. Frehafer. Phys. Rev. 15, 110 (1920).
95. Richardson. Phil. Mag. 23, 261 и 615 (1912).
96. Richardson and Compton. Phil. Mag. 24, 575 (1912); Millikan. Phys. Rev. 18, 236 (1921).
97. Richardson and Robertson. Phil. Mag. 43, 557 (1922).
98. Van-Voorhis. Phys. Rev. 30, 318 (1928).
99. Langmuir and Kingdon. Phys. Rev. 34, 129 (1929).
- 99a. Nottinham. Journ. Frank. Inst.; также Proc. Am. Phys. Soc. February (1930) meeting.
100. Lenard. Ann. d. Physik. 8, 149 (1902).
101. Schottky. Phys. Zeitschr. 15, 872 (1914); 20, 220 (1919); Ann. d. Physik. 44, 1011 (1914); Z. Physik 14, 63 (1923).
102. Langmuir. Trans. Am. Electrochem. Soc. 26, 157 (1906).
103. Compton. X-rays, p. 116 (van Nostrand 1926).
104. Schottky. Ann. d. Physik. 44, 1011 (1914); Dushman et al. Phys. Rev. 25, 338 (1925); Lauriston and Mackeown, ibid. 32, 326 (1928); Phorte. Z. Physik. 49, 46 (1928); de Bruyne. Proc. Roy. Soc. A. 120, 428 (1928); Reynolds. Phys. Rev. 35, 158 (1930).
105. Reynolds. Phys. Rev. 35, 158 (1930).
106. Langmuir. Gen. Elec. Rev. 23, 504 (1920).
107. Richardson and Joung. Proc. Roy. Soc. 107, 377 (1925).
108. Becker and Mueller. Phys. Rev. 31, 431 (1928); Becker. Bull. Tech. Lab. Reprint B-412, August (1929).
109. I. Langmuir and K. H. Kingdon. Proc. Roy. Soc. A 107, 68 (1925).
110. I. Langmuir. Phys. Rev. 22, 375 (1923).
111. Fowler. Proc. Roy. Soc. A. 122, 36 (1929).
112. W. Schottky and H. Rothe. Handbuch d. Expl. Physik. Vol. 13, Part 2, p. 261, Leipzig (1928).
113. Wood. Phys. Rev. 5, 1 (1897).
114. Rother. Ann. d. Physik. 81, 317 (1926).
115. Millikan and Eyring. Phys. Rev. 27, 51 (1926).

116. Millikan and Eyring. *Phys. Rev.* **31**, 900 (1928).
117. Research Staff of the Gen. Elec. Co, London, *Phil. Mag.* (7) **1**, 609 (1926).
118. Millikan and Lauritsen. *Proc. Nat. Acad. of Sci.* **13**, 45 (1928).
119. E. Fermi. *Z. Physik.* **36**, 902 (1926); P. A. Dirac. *Proc. Roy. Soc. London*, **112**, 661 (1926); L. Nordheim. *Z. Physik.* **46**, 833 (1928); A. Sommerfeld. *Z. Physik.* **47**, 33, 38, 43 (1927).
120. Fowler and Nordheim. *Proc. Roy. Soc.* **119**, 173 (1928); Oppenheimer. *Phys. Rev.* **31**, 66 (1928).
121. Maxwell. *Collected papers*. Vol. 1, p. 242.
122. Del Rosario. *Ir. Frank. Inst.* **203**, 243 (1927).
123. Langmuir. *Gen. Elec. Rev.* **23**, 513 (1920).
124. Gossling. *Phil. Mag.* **1**, 609 (1926).
125. Bridgman. *Proc. Nat. Acad. Sc.* **10**, 297 (1921); *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc.* **57**, 131 (1922).
126. Schottky. *Z. Physik.* **14**, 63 (1928).
127. Stern, Gossling and Fowler. *Proc. Roy. Soc. A* **124**, 699 (1929); Stern. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **25**, 454 (1929).
128. Campbell. *Phil. Mag.* **22**, 276 (1911); **25**, 803 (1913); **28**, 286 (1914); **29**, 369 (1915).
129. Krefitt. *Phys. Rev.* **31**, 199 (1928).
130. Gehrts. *Ann. d. Physik* **36**, 995 (1911); Hull. *Phys. Rev.* **7**, **1**, 141 (1926); Mc Allister, *ibid.* **21**, 122 (1923); Farnsworth, *ibid.* **20**, 358 (1922); **25**, 41 (1925); Petry, *ibid.* **26**, 346 (1925); **28**, 362 (1926); Gill. *Phil. Mag.* **45**, 864 (1923); Horton and Davies. *Roy. Soc. Proc.* **97**, 23 (1920); *Phil. Mag.* **46**, 129 (1923); Stuhlman. *Phys. Rev.* **25**, 234 (1925); Tate, *ibid.* **17**, 394 (1921).
131. Langmuir and Jones. *Phys. Rev.* **31**, 401 (1928).
132. I. Langmuir. *Phys. Rev.* **8**, 171 (1916).
133. Lilienfeld. *Ber. d. König. Saechs. Ges. d. Wiss.* **66**, 76 (1914).
134. Hull. *Phys. Rev.* **7**, 141 (1916); *Proc. Inst. Rad. Eng.* **6**, 5 (1928).
135. Davisson and Kunsman. *Science*, **64**, 522 (1921); *Phys. Rev.* **22**, 242 (1923).
136. Davisson and Germer. *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927); *Proc. Nat. Acad. Sc.* **14**, 317 (1928); Davisson. *Jour. Frank. Inst.* **205**, 597 (1928).
137. G. P. Thomson. *Nature* **122**, 279 (1928); *Proc. Roy. Soc. A* **117**, 600 (1928); **119**, 651 (1928); **125**, 352 (1929).
- 137a. Langmuir. *Gen. Elec. Rev.* **23**, 513 (1920).
138. *Ann. d. Physik* **32**, 673 (1910); *ibid.* **53**, 24 (1914); *Leipziger Ber.* **63**, 34 (1911).
139. Webb. *Phys. Rev.* **24**, 113 (1924).
140. Messenger. *Phys. Rev.* **28**, 962 (1926).
141. Oliphant. *Proc. Roy. Soc. A* **124**, 228 (1929).
142. Uyterhoeven and Harrington. *Phys. Rev.* **35**, 124 (1930).
143. Uyterhoeven. *Proc. Nat. Acad. Sc.* **15**, 32 (1929); also thesis for Cal. Inst. Tech. (1929); *Found. Phys. Rev.* **34**, 1625 (1929).
144. Klein. *Phys. Rev.* **26**, 800 (1925).
145. Jackson. *Phys. Rev.* **28**, 524 (1926); **30**, 473 (1927).
146. Cp. также. Baerwald. *Ann. d. Physik.* **60**, 26 (1919).
147. Read. *Phys. Rev.* **31**, 155 (1928); Gurney, *ibid.* **32**, 467 (1928).
148. Langmuir and Kingdon. *Science.* **57**, 58 (1923); Killian. *Phys. Rev.* **27**, 578 (1926).
149. Langmuir and Mott-Smith. *G. E. Rev.* **27**, 544 (1924)

150. Dällenbach, Gerecke and Stoll. *Phys. Zeits.* 26, 17 (1925).
151. Pennidg. *Vers. K. Ak. Amsterdam* 36 (1927); *Physica*, 8, 13 (1928); *Proc. Amst. Acad.* 31, 14 (1928).
152. Klemper. *Physik.* 52, 650 (1928).
153. Lahmann and Osgood. *Proc. Roy. Soc. A.* 115, 609 (1927);  
Lehmann, *ibid.* 115, 624 (1924).
154. Haber and Just. *Ann. d. Physik* 30, 411 (1909); 36, 308 (1911);  
*Zeits. f. Elektrochem.* 16, 275 (1910).
155. Smyth. *Proc. Nat. Acad. Sc.* 11, 679 (1925).
156. Richardson. *Emission of Electricity from Hot Bodies.* Chap. IX.
-