

ФОТОИОНИЗАЦИЯ ГАЗОВ

А. Теренин, Ленинград

Затруднения экспериментального характера и ограниченный выбор объектов не дали возможности оптической ионизации газов развиваться в той мере, в какой развились другие смежные области исследования. Между тем, полученные результаты имеют первостепенное значение для понимания процесса рекомбинации электрона с ионом, для интерпретации астрофизических явлений и, наконец, ионизация молекул светом может дать ряд ценных сведений о их строении.

В настоящей статье дается обзор имеющегося материала. В первой части излагаются результаты, полученные с парами щелочных металлов, во второй — немногочисленные данные по фотоионизации молекул.

I. ФОТОИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ

При действии света все возрастающей частоты на одноатомный газ в области его линейчатого спектра поглощения наблюдается (при достаточном разряджении газа) явление обратного испускания, или флуоресценции, связанное с переводом атомов на все более высокие энергетические уровни. С достижением, однако, частотой ν падающего света предельного значения ν_0 , соответствующего границе серии и начинающего собой область сплошного поглощения, свет ионизирует атомы, т. е. электроны, проявившиеся до того лишь косвенно — в процессах поглощения и испускания, выделяются теперь из атомов в свободном состоянии, согласно элементарному процессу



где знак v у электрона указывает на его скорость, однозначно связанную с частотой ν уравнением:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0. \quad (1)$$

С потерей нейтрального состояния атомы делаются доступными обнаружению чувствительными электрическими методами, которые позволяют весьма просто и непосредственно считать число элементарных процессов, вызванных светом — величину, получаемую из оптических данных лишь путем косвенных расчетов.

Предельная частота ионизации ν_0 , как и потенциал ионизации, определяется наиболее точно из сериального анализа атомного спектра, где им соответствует наиболее глубокий из всех имеющихся термов. В тех случаях, когда подобный анализ произведен не был, имеются, большей частью, значения ионизационных потенциалов, полученные по методу электронного удара. В табл. 1 приведены потенциалы ионизации наиболее распространенных атомов.

Т а б л и ц а I
 ν_0 (вольты)

	H 13,53															
He 24,45	Li 5,37	Be 9,50	B 8,34	C 11,2	N 14,48	O 13,56	F 18,6									
Ne 21,48	Na 5,12	Mg 7,62	Al 5,96	Si 7,39	P 10,3	S 10,31	Cl 13,1									
Ar 15,70	K 4,32	Ca 6,08														
	Cu 7,69	Zn 9,35	Ga 5,97	Ge 8,09	As (11,5)		Br (12,2)									
Kr 13,94	Rb 4,16	Sr 5,67														
	Ag 7,54	Cd 8,95	In 5,74	Sn 7,37	Sb (8,5)		J 8,0									
X 12,0	Cs 3,87	Ba 5,19														
	Au 9,25	Hg 10,38	Tl 6,08	Pb 7,39	Bi 8,0											
					* Fe 7,88	Co 7,81	Ni 7,64									

В обычных экспериментах по фотоионизации, свету источника, прежде чем попасть в газ, необходимо пройти через слои воздуха, кварцевые или флуоритовые стенки. Наиболее короткая λ , еще пропускаемая воздухом, есть $1850 \text{ \AA}$, что соответствует максимальной энергии кванта в $6,7 \text{ V}$. Устранение воздуха и применение флуорита позволило бы продвинуться до 10 V (примерно $1200 \text{ \AA}$), но большинство элементов требует для перевода в газообразное состояние нагревания, иногда значительного; кроме того при высокой температуре пары металлов разрушающим образом дей-

ствуют на стенки. Поэтому, понятно, что опыты по фотоионизации вынуждены были ограничиться щелочными металлами как элементами с наиболее низкими потенциалами ионизации и наибольшей летучестью. Объектами ниже описываемых опытов были почти исключительно пары K, Rb, Cs. Предельные длины волн (λ_0) начала фотоионизации для них равны: Cs 3183, Rb 2967, K 2856, Na 2412 Å.

Методика эксперимента. В опытах по фотоионизации газов применяют следующие три типа установок:

1. В сосуд с исследуемым газом помещается конденсатор, к которому прикладывают напряжение; измеряют ток проводимости, возникающий в газе при освещении пространства между электродами (рис. 1). Такая установка употреблялась во всех старых работах по фотоионизации, результаты которых однако мало надежны: фототоки с электродов и стенок, вызванные рассеянным светом, были того же порядка или даже превосходили объемный ионизационный ток в газе [1, 2, 3, 7, 45]. * В настоящее время этой простой установкой также нередко пользуются [8, 20, 16, 46] особенно для абсолютных измерений фотоионизации, т. е. измерений числа ионов, вызванных светом данной интенсивности [21, 31]. Особенно выгодная форма и расположение электродов изображены на рис. 2[31]. Недостатком этой установки является то обстоятельство, что электроды погружены в пары и нагреваются вместе с ними; возникающий благодаря этому термоионный ток мешает наблюдениям.

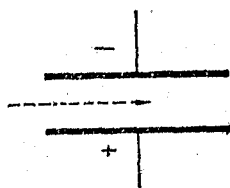


Рис. 1.

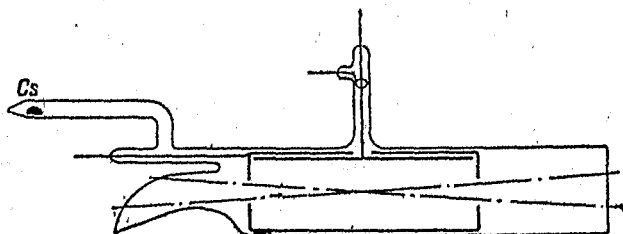


Рис. 2.

2. Наиболее безупречной методикой является применение молекулярного или атомного пучка, т. е. ограниченного потока паров в высоком вакууме (рис. 3). Электроды в этом случае остаются холодными и могут

* Цифры в квадратных скобках относятся к указателю литературы в конце статьи.

быть наиболее выгодно расположены по отношению к падающему свету, пересекающему молекулярный пучок либо в пространстве между электродами, либо ниже. Неопределенность величины плотности паров в пучке затрудняет проведение в этой установке точных измерений спектрального распределения фоточувствительности. Обычно ею пользуются для установления предельной длины волны начала фотоионизации [9, 12, 15, 23, 35]. *

3. Весьма чувствительный метод, широко применяемый для исследования спектрального распределения фоточувствительности, основан на нейтрализации положительных ионами отрицательного объемного заряда, ограничивающего силу термоэлектронного тока с накаливаемого катода [14]. На рис. 4 изображена установка Фута и Молера (Foote and Mohler): в запаянном сосуде с парами Cs идет термоэлектронный ток от накаливаемой нити катода к цилиндрическому аноду; приложенная раз-

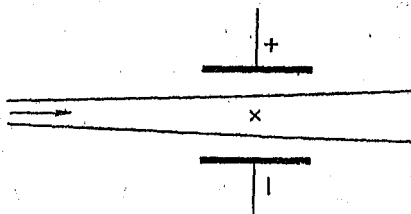


Рис. 3.

ность потенциалов меньше не только ионизационного, но даже и резонансного потенциала паров, поэтому электроны никакого действия на атомы пара не производят; однако появление в пространстве между электродами хотя бы незначительного числа положительных ионов, вызванных освещением паров через левое окошко и сетчатую стенку анода, вызывает нейтрализацию объемного заряда, сопровождающуюся значи-

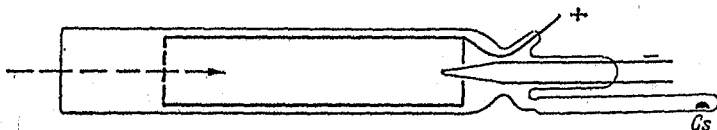


Рис. 4.

тельным изменением электронного тока, которое превосходит возникший ионный ток в 10^4 — 10^6 раз, и, в некоторых пределах, ему пропорционально. Такой большой эффект связан с малой вероятностью нейтрализации иона и его малой скоростью по сравнению со скоростью электронов. Кроме того вследствие малых размеров катода ионы описывают до попадания на него длинные спиральные орбиты. В этих условиях один ион может нейтрализовать заряд 10^3 — 10^6 электронов [30, 31, 37]. Освещение электродов полным светом источника и получающийся вследствие этого фототок на опыте не сказывается, так как он лишь незначительно увеличивает число уже присутствующих в избытке электронов. Удобство

* Недавно в такой установке было показано, что при фотоионизации атомов К электроны вылетают преимущественно в направлении электрического вектора падающей световой волны (47).

этой своеобразной усилительной установки заключается в том, что она заменяет непосредственное измерение фотоионизационного тока порядка 10^{-10} А, измерением изменений электронного тока порядка 10^{-5} А, доступных обычному гальванометру. Если принять еще во внимание, что пары в запаянном и равномерно нагретом сосуде находятся в стационарном состоянии в смысле упругости, то преимущество этой методики очевидно. Все наиболее точные измерения зависимости fotocувствительности от длины волны были произведены этим методом. Несовершенством его являются, однако, отклонения от пропорциональности между ионным током и изменением электронного тока, наступающие при больших значениях первого. Колебания в силе электронного тока, вызванные колебаниями в накале нити, могут быть компенсированы с помощью соответствующей схемы, предложенной Лоуренсом и Эдлефсеном (Lawrence and Edlefsen) (рис. 5) [30]. Накаленная нить катода расположена

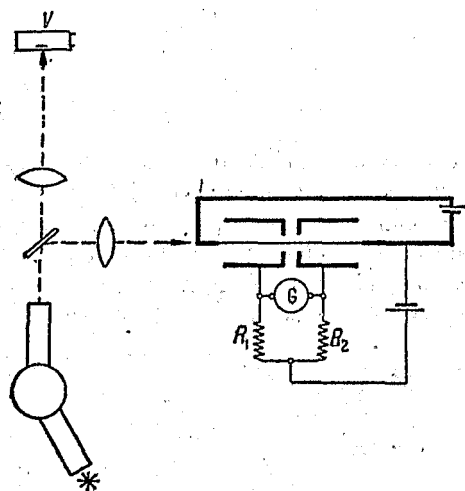


Рис. 5.

симметрично по отношению к двум цилиндрам — анодам; освещается только пространство внутри левого цилиндра, вызывая отклонение гальванометра G, установленного до того с помощью сопротивлений R_1 и R_2 на нуль; отклонение G в некоторых пределах пропорционально возникшему ионному току. На рисунке изображен кроме того монохроматор, разлагающий свет источника прежде чем его направить в сосуд с парами; одновременно с измерением фотоионизационного тока производятся вакуумным термоэлементом V относительные измерения падающей энергии, что необходимо

для выяснения кривой распределения fotocувствительности по спектру.

Вероятность фотоионизации. Число элементарных процессов ионизации, производимых ежесекундно монохроматическим световым потоком $I, d\nu$ [erg · cm⁻² · sec⁻¹] в слое паров длины l , содержащем N атомов в каждом кубическом сантиметре, определяется поглощаемой световой энергией, а именно величиной $k, Nl I, d\nu$, * где k , — монохрома-

* В этом выражении стоит l вместо обычного dl в виду малой величины поглощения.

тический атомный коэффициент поглощения может быть принят за меру эффективности данной радиации. Число актов ионизации равно числу квантов, содержащихся в поглощенной энергии, т. е.

$$k, NI I_{\nu} d\nu : h\nu. \quad (2)$$

Вероятность процесса ионизации атома данной частотой, определяемая как число ежесекундных ионизаций, отнесенное к одному атому и единице светового потока, * получается равной

$$P, = \frac{k\nu}{h\nu}.$$

В виду ничтожности поглощения ионизирующего света разреженными парами (упругости порядка $10^{-3} - 10^{-2}$ мм) определение k , а следовательно и P , непосредственными спектрофотометрическими измерениями весьма затруднительно: изменение интенсивности света достигает только нескольких процентов и лежит таким образом на пределе точности фотометрических методов. Повышение упругости пара нагреванием вызывает нежелательные химические действия паров на прозрачные стенки и кроме того благоприятствует появлению молекулярного поглощения, перекрывающего область атомного поглощения. Понятно поэтому что непосредственным измерением поглощения удалось установить только порядок величины атомного коэффициента поглощения у границы главной серии, который для Cs и K оказался равным 10^{-19} [5,25]:

$$k_0 \approx 10^{-19}.$$

Однако в случае фотоионизации имеется кроме того возможность непосредственного счета элементарных процессов по фототоку насыщения i , так как число актов ионизации, совершающихся ежесекундно, есть $\frac{i}{e}$, где e — элементарный заряд. Приравнивая это число выражению (2)

$$\frac{k, NI I_{\nu} d\nu}{h\nu} = \frac{i}{e},$$

получаем, что „фоточувствительность“ (т. е. фототок, отне-

* Пропорциональная этой вероятности величина обозначается в литературе буквой B , или $\psi(\nu)$.

сенный к падающей энергии: $\frac{i}{I, dv}$), пропорциональна величине $\frac{k\nu}{h\nu}$ или, другими словами, дает непосредственно вероятность P . Вследствие большой чувствительности электрических методов, фототоки, получаемые в разреженных парах, вполне достаточны как для абсолютных, так и относительных измерений P , а следовательно и величины k . Наиболее точные данные для атомного коэффициента поглощения и были получены путем измерения фоточувствительности. Абсолютные значения k_0 у границы сплошного поглощения, соответствующей терму $1S$ граница главной серии), оказались равными:

$$\text{Cs } k_0 = 2,3 (\pm 0,2) \cdot 10^{-19} \quad \text{Rb } k_0 = 1,1 \cdot 10^{-19} \quad [5,31].$$

Теоретические вычисления методами волновой механики дают для границы сплошного поглощения серии Лаймана (Lyman) в атоме водорода величину в 100 раз большую, а именно порядка 10^{-17} :

$$\text{H } k_0 \approx 10^{-17} \quad [5,24].$$

В случае щелочных металлов аномальна (по сравнению с атомом водорода) не только величина k_0 , но и закон спада коэффициента поглощения k с возрастанием частоты ν . Известно, что для поглощения рентгеновых лучей, связанного также с фотоионизацией атомов, имеет место пропорциональность k кубу длины волны λ или $k \sim \nu^{-3}$. Этот закон был выведен теоретически для одноэлектронного атома Крамерсом (Kramers) [10], исходя из представлений старой квантовой механики с применением принципа соответствия. Новая квантовая механика [22, 24, 32, 33] приводит для тех случаев, которые были рассмотрены (H, Li), к дробному показателю $\gamma\nu$, близкому к — 3. *

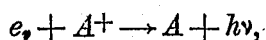
* Например, для сплошного поглощения серии Лаймана k изменяется у самой границы, как $\nu^{-3,3}$, с возрастанием частоты показатель принимает значение — 2,5 и наконец, в области больших частот $k \sim \nu^{-3,5}$. Для поглощения за границей серии Вальмера, т. е. ионизации возбужденного состояния атома H, получаются также дробные показатели, близкие — 3 [24]. То же имеет место для нормального состояния $1S$ атома Li, где однако вычисления привели к отступлению от монотонности спада k , не наблюдаемому на опыте [33, 34].

приводит к гораздо более быстрому спадаанию k с возрастанием ν , чем обратная пропорциональность кубу частоты. Изменение k в этих случаях (исходное состояние атома есть $1S$) может быть выражено эмпирической формулой:

$$k_{1S} = \frac{\text{const}}{\nu^2 (\nu - \nu_0)} \quad [30].$$

На рис. 6. изображены графически различные зависимости k от ν [4, 5]. Аномальное поведение щелочных атомов может быть приписано тому обстоятельству, что орбита внешнего электрона для состояния $1S$ является проникающей.*

Рекомбинация иона с электроном. Процессу фотоионизации атома соответствует обратный процесс рекомбинации с электроном, обладающим произвольной скоростью v :



процесс, сопровождающийся испусканием частоты ν , связанной со скоростью электрона соотношением (1). Спектр рекомбинационного свечения должен быть сплошным и представлять собой, согласно требованиям статистического равновесия, полное обращение спектра поглощения: максимуму поглощения у границы ν_0 должен соответствовать такой же максимум испускания, откуда следует, что рекомбинация наиболее вероятна для очень медленных электронов ($v \approx 0$). Действительно, подобные сплошные полосы, примыкающие

* В связи с этими отмечалось, что суммарное (линейчатое + сплошное) поглощение для всех атомов с одним (внешним) электроном одинаково и равно поглощению классического осциллятора. Перевес интенсивности в первой линии главной серии по сравнению с остальными линиями этой серии и сплошной областью, наблюдаемый в случае щелочных металлов, должен быть поэтому связан с малой величиной поглощения у границы (k_0 мало). У водорода, где такой аномалии не наблюдается, k_0 и имеет большую величину [5].

Связь между линейчатой и сплошной частью спектра проявляется еще в том, что среднее значение коэффициента поглощения на определенном участке $\Delta\nu$ в линейчатой области с приближением к границе серии стремится к величине k_0 . Это дает возможность, на основании измерений коэффициентов поглощения линий главной серии, оценить k_0 . Подсчеты приводят к тому же порядку величины, что и раньше: $k_0 \approx 10^{-19}$ [5].

Для исследованных щелочных металлов (K, Rb, Cs) опыт к границам серий (как главной, так и побочных), с максимумом, лежащим у границы, наблюдались в определенных типах электрического разряда: безэлектродном разряде, свечении в полном катоде и др. [4]. Благоприятным условием для их получения является не только большая концентрация (пор. 10^{13} в см^3) ионов и электронов, но также и малая их скорость. Характерной чертой спектра рекомбинационного свечения является присутствие высоких членов серий, связанное с наличием большого числа атомов

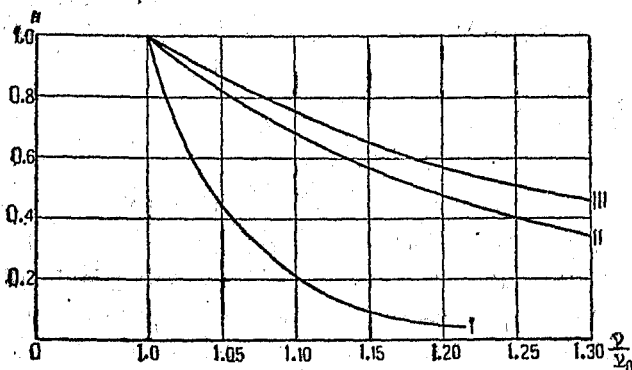


Рис. 6. I — $k \sim \nu - \nu_0^{-2}$ ($\nu - \nu_0$) $^{-1}$; II — $k \sim \nu - \nu_0^{-4}$; III — $k \sim \nu - \nu_0^{-3}$ (для $\nu > \nu_0$).

в высоких энергетических состояниях.* В наиболее чистых условиях свечение рекомбинации было получено Молером (Mohler) в установке, аналогичной изображенной на рис. 4. На рис. 7 изображены кривые распределения интенсивности в сплошных полосах испускания, примыкающих к границам серий Cs [28].

Процесс рекомбинации может быть количественно описан

* В этих условиях неоднократно наблюдалось, что сплошной спектр (поглощения или испускания) распространяется заметно за границу ν_0 в область меньших частот. Объясняется это тем, что при имеющемся здесь большом удалении электрона внешнее поле, создаваемое ионами разряда, сравнимо по величине с кулоновым полем в атоме и квантовые орбиты перестают существовать [42].

с помощью коэффициента рекомбинации α , входящего в уравнение скорости убывания числа ионов:

$$-\frac{dn_+}{dt} = \alpha n_+ n_-$$

где n_+ и n_- — числа ионов и электронов в 1 см^3 .

Кроме того процесс рекомбинации, как и всякое взаимодействие двух частиц, может быть наглядно описан с помощью представления об эффективном сечении иона по отношению к пролетающему со скоростью v электрону.

Обозначая вероятность электрону, пролетающему на расстоянии p от иона, рекомбинировать с последним через $f(p)$, число таких актов рекомбинации будет пропорционально $f(p) \cdot 2\pi p dp$, где $2\pi p dp$ — кольцевой элемент пло-

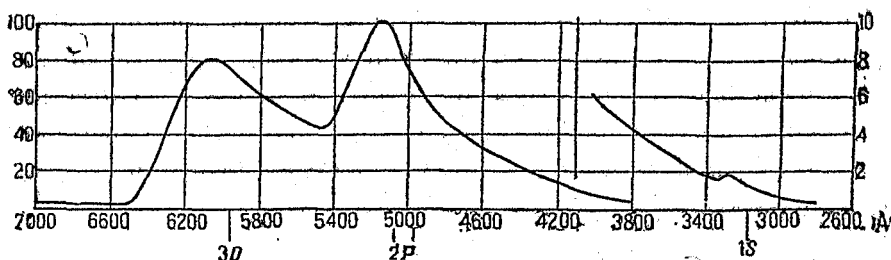


Рис. 7. (Масштаб в правой части рисунка увеличен в 10 раз.)

щади, проходящей через ион. Полагая, что имеется такое конечное удаление $p = p_0$, за которым взаимодействие электрона с ионом прекращается, принимаем $\int_0^{p_0} f(p) \cdot 2\pi p dp$ за

эффективное сечение q иона по отношению к электронам данной скорости (f, p_0, q зависит от v) [10, 13]:

$$q = \int_0^{p_0} f(p) \cdot 2\pi p dp. \quad (3)$$

При этом определении всякое попадание электрона в область q влечет за собой рекомбинацию, так как умножением на f мы привели каждый элемент площади к одинаковому значению вероятности процесса, равному единице.

Введение эффективного сечения дает возможность пред-

ставить число ежесекундных рекомбинаций или $-\frac{dn_+}{dt}$, как $qn_+ \cdot vn_-$:

$$-\frac{dn_+}{dt} = qvn_+n_-$$

откуда коэффициент рекомбинации $\alpha = qv$. Максимум скорости рекомбинации, наблюдаемый при малых значениях v , должен быть связан с тем, что для медленных электронов эффективное сечение — наибольшее.

Непосредственное определение эффективного сечения q из скорости рекомбинации при данных $v, n_+ (n_- \text{ обычно } = n_+)$ электрическими измерениями встречает большие затруднения, так как ионизованный газ рекомбинирует нацело в $10^{-8} - 10^{-4}$ сек. Однако такой промежуток времени представляет еще достаточный простор эксперименту, дающему возможность определить α , а следовательно и q . Опыт [26] приводит для ионов аргона Ar^+ и медленных электронов $v = 0,4V$ к величине $\alpha = 2 \cdot 10^{-10}$, откуда эффективное сечение получается равным $5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$:

$$q(\text{Ar}^+) = 5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2.$$

Другой произведенный с той же целью опыт [27] был основан на пропускании через облачко электронов пучка ионов (Cs^+) и измерении происходящего вследствие рекомбинации обеднения пучка ионами. Недостаточная чувствительность установки, а также ряд других побочных обстоятельств позволили в этом трудном опыте наметить весьма грубо только верхний предел для q , который оказался равным $5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ — число явно преувеличенное.

Этим ограничиваются попытки непосредственного определения эффективного сечения рекомбинации.

Оптическое определение q из спектра рекомбинации. Энергия испускания на данном участке $d\nu$ сплошного спектра (рис. 7), деленная на $h\nu$, дает число ежесекундных рекомбинаций с электронами, скорость v которых определяется уравнением (1). Обозначив функцию

распределения электронов по скоростям через $F(v)$, общее число электронов в 1 см^3 через n_- , получаем:

$$\frac{I_\nu d\nu}{h\nu} = qv n_+ n_- F(v) dv.$$

Измерение распределения интенсивности в сплошном спектре $I(\nu)$, соединенное с одновременным измерением распределения скоростей $F(v)$ электронов ($n_+ = n_- = \text{const}$) позволяет определить вид зависимости q от v . Дополнив эти измерения определением концентрации n_+ ионов, можно получить и абсолютные значения q . Произведенные с большой тщательностью опыты [29] дали для сплошной полосы (наиболее яркой), соответствующей рекомбинации электрона на уровень $2P$ атома Cs следующую зависимость q от v (или ν):

$$\text{Cs, } 2P \quad q \sim \frac{1}{v^2 v^2} \sim \frac{1}{v^2 (\nu - \nu_0)}.$$

Интенсивность полосы, примыкающей к границе $1S$ главной серии и соответствующей рекомбинации на нормальный уровень атома, оказалась (по сравнению с полосами $2P$, $3D$), гораздо меньшей (см. рис. 7). Были получены следующие абсолютные значения q для медленных электронов ($v = 0,2 \text{ V}$):

$$\text{Cs } q_{1S} = 1,5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2 \quad q_{2P} = 6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2,$$

т. е. вероятность рекомбинации на нормальный уровень примерно в 100 раз меньше, чем на ближайший вышележащий. Таким образом электрон, рекомбинируя с ионом, дает по преимуществу возбужденные атомы [5].

Теоретические вычисления [36] для случая атома водорода также показывают, что для двух орбит s и p с одинаковым главным квантовым числом * эффективное сечение q а следовательно и вероятность рекомбинации для p примерно в 4 раза больше, чем для s .

* Такие орбиты соответствуют состояниям $1S$ и $2P$ атомов щелочных металлов. Однако вероятность рекомбинации в нормальное (одноквантовое) состояние $1s$ атома Н больше вероятности рекомбинации в любое другое вышележащее состояние. См. [36 р. 22].

Определение эффективного сечения из коэффициента поглощения. Статистическое рассмотрение равновесия двух противоположных квантовых процессов, примененное к случаю фотоионизации и рекомбинации:

$$h\nu + A \xrightleftharpoons[k]{q} A^+ + e,$$

приводит к следующей зависимости между вероятностями этих процессов [5, 10, 13]

$$\frac{q}{k} = 2g \left(\frac{h\nu/c}{mv} \right)^2, \quad (4)$$

где q и k относятся к определенным значениям ν и ν , связанным уравнением (1), g есть статистический вес состояния, фотоионизация которого или рекомбинация в который здесь рассматривается.*

Таким образом, q и k относятся друг к другу, как количества движения кванта и электрона, и знание коэффициента поглощения дает возможность определить эффективное сечение.

Остановимся прежде всего на виде зависимости q от ν , получающейся для различных законов спадания k с ν [4, 5]. В случае обратной пропорциональности k кубу частоты ($k \sim \nu^{-3}$, поглощение рентгеновых лучей) q получается из (4) пропорциональным $\frac{1}{\nu^2}$ (Kramers); для частот $\nu \gg \nu_0$ это дает обратную пропорциональность четвертой степени скорости: $q \sim \frac{1}{v^4}$ (так как $\nu = \frac{mv^2}{2h} + \nu_0$ из уравнения (1)).

Эмпирическая зависимость $k \sim \frac{1}{\nu^2(\nu - \nu_0)}$, полученная для нормальных состояний щелочных атомов, после подстановки в (4) дает $q \sim \frac{1}{(\nu - \nu_0)\nu^2}$ или также $\sim \frac{1}{v^4}$. Обратная пропор-

* Соотношение (4) имеет общее значение, независимо от детального механизма явления. В теории Милна (Milne) вместо g стоит $\frac{g}{\sigma}$, где σ — число эквивалентных внешних электронов, осуществляющих нормальное состояние атома [13, 14] и способных ионизоваться. См. кроме того поправку, введенную во второй статье Милна.

циональность эффективного сечения четвертой степени скорости есть обратная пропорциональность квадрату кинетической энергии рекомбинирующего электрона. Такой закон рекомбинации был предложен Томсоном (J. J. Thomson), * подобная же зависимость получается по квантовой механике для рекомбинации медленного электрона с протоном в наиболее глубокое (нормальное) состояние атома H [24']. Весьма замечательно, что приблизительная обратная пропорциональность v^4 получается в непосредственном опыте для процесса гораздо более сложного, чем простая рекомбинация, а именно для нейтрализации ионов H^+ , летящих в виде каналового пучка, электронами, отрываемыми этими ионами от других газовых молекул, с которыми они сталкиваются на своем пути (процессы перезарядки — Umladung — каналовых лучей); v есть притом скорость ионов, [4, 11']. В условиях простой рекомбинации свободных электронов с ионами эта зависимость, в виду трудности непосредственных измерений, проверена не была.

Обратно, на основании соотношения (4) определенный вид зависимости q от v приводит к определенной функциональной зависимости коэффициента поглощения k от частоты, которая и может быть сравнена с опытными данными. Предположение теории Милна (Milne) (13) и Эддингтона (Eddington) [10', 4] что $q \sim \frac{1}{v^2}$, приводит к более медленному спадению k с v , чем какое-либо наблюдаемое на опыте, а именно $k \sim \frac{1}{v^2}$. О характере изменения эффективного сечения со скоростью в случае нормального состояния (1S) атома щелочного металла было сказано выше; указывалось также, что эмпирическая зависимость для возбужденного состояния (2P), имеет вид

$$q \sim \frac{1}{v^2 v^2} \sim \frac{1}{v^2 (v - v_0)}$$

(т. е. для больших $v \gg v_0$ обратная пропорциональность v^6). Подставляя это выражение в (4), которое может быть пред-

* Phil. Mag. 47, 337, 1924.

ставлено как $\frac{k}{q} \sim \frac{v - v_0}{v^2}$, получаем $k \sim \frac{1}{v^4}$ (см. рис. 6). Наблюдения поглощения возбужденными атомами представляют большие трудности, и зависимость непосредственно проверена быть не может. Во всяком случае она не сильно отступает от получаемых теоретически для атома водорода.

Уравнение (4) дает возможность получить абсолютную величину коэффициента поглощения k_0 (у границы) на основании приведенных выше (113 стр.) значений q для состояний $1S$ и $2P$ атома Cs [5, 31]. Имеем

$$\text{Cs } k_0(1S) = 0,5 \cdot 10^{-19} \quad k_0(2P) = 3 \cdot 10^{-17}$$

Первое число согласуется с ранее приведенными непосредственными определениями коэффициента поглощения; что касается второго числа, то оно показывает, что возбужденное состояние щелочного атома (Cs) подобно водородным состояниям не только по характеру спада k с возрастанием частоты, но также и по абсолютной величине коэффициента поглощения (как было указано выше, k_0 для различных состояний атома водорода есть величина порядка 10^{-17} , что соответствует значениям эффективного сечения q порядка 10^{-21} см^2).

Итак, на основании различных данных, верхний предел эффективного сечения для рекомбинации электрона с ионом в определенное состояние атома есть величина порядка 10^{-21} см^2 и даже меньше. Между тем газ-кинетические размеры ионов, определяемые непосредственными опытами над столкновениями ионов с различными газовыми молекулами [40], суть величины порядка 10^{-15} см^2 (для Cs^+). Отсюда следует неожиданный вывод, что эффективное сечение иона во много раз (приблизительно 10^6 раз) меньше его размеров, в то время как более естественным было бы предположение, что ион взаимодействует с электроном на протяжении, превосходящем его размеры. Не спасают положение и непосредственные определения q (для Ar^+), которые приводят к величине порядка 10^{-18} см^2 . Такой результат есть следствие определения эффективного

сечения, данное в (3): q не есть фактическая площадь взаимодействия, а площадь „приведенная“, т. е. умноженная на вероятность f . Ничтожная величина q обусловлена очевидно ничтожной величиной f . Если наглядно описывать процесс рекомбинации с помощью фактической площади (или объема), окружающей ион, внутри которой взаимодействие только и может вообще иметь место, то это сечение $\bar{q}$ несомненно имеет протяжение, превосходящее размеры иона, однако лишь ничтожная доля попаданий в эту область приводит к рекомбинации. Разложение эффективного сечения q на два множителя: „собственно“ сечение (площадь) $\bar{q}$ и вероятность (среднюю) $\bar{f} \leq 1$ вносит однако элемент произвола при оценке их относительной величины, лишая эти наглядные представления какой-либо физической реальности.*

Остается сказать несколько слов о различии значений эффективных сечений: полученного косвенными методами и вычислением $q \approx 10^{-21} \text{ см}^2$ (Cs^+ , H^+) — с одной стороны, и единственным надежным значением, полученным непосредственным измерением $q \approx 10^{-18} \text{ см}^2$ (Ar^+) — с другой. Прежде всего, последнее число представляет собой суммарное эффективное сечение для рекомбинации во все состояния атома Ar, в то время как в первом случае рассматриваются определенные и самые низкие состояния. Так как высоких квантовых состояний в атоме очень много и вероятность рекомбинации с возрастанием главного квантового числа падает медленно,** то можно ожидать и в первом случае (Cs^+ , H^+), что суммарное эффективное сечение будет порядка 10^{-18} см^2 . Не надо однако забывать, что „средство“ к элек-

* Полагая $\bar{q} \geq 10^{-15} \text{ см}^2$ (размеры иона Cs^+) получаем например из приведенного выше значения $q = 10^{-21} \text{ см}^2$, что $\bar{f} \leq 10^{-6}$; полагая для Ar^+ $\bar{q} \geq 10^{-16} \text{ см}^2$ и пользуясь полученным для него значением суммарного эффективного сечения $q = 10^{-18} \text{ см}^2$, получаем более приемлемую величину $\bar{f} \leq 10^{-2}$.

** См. теоретические подсчеты в [36, стр. 22]; наличие в спектре рекомбинационного свечения интенсивных линий, соответствующих высоким уровням атома, также подтверждает это заключение.

трону иона Ag^+ , подобного электроотрицательному атому Cl , может оказаться совсем иным, чем иона Cs^+ с замкнутой оболочкой атома благородного газа, а потому нельзя свободно пользоваться значением Ag^+ для Cs^+ . Следует также отметить, что до сих пор мы оперировали с максимальными значениями $k=k_0$ (у границы) и $q=q_0$ (рекомбинация с электронами $v \approx 0$). Для подсчета общего числа рекомбинаций или фотоионизации необходимо принять во внимание все протяжение кривых $q(v)$ и $k(v)$. Подсчет интегрального поглощения показывает, что фотоионизация атома водорода в 700 раз вероятнее возбуждения первой линии главной серии (при одинаковой интенсивности падающего света на всем протяжении спектра) [24].

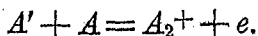
Фотоионизация в две ступени. Фотоионизация может происходить и при действии частот, меньших предельной (ν_0), а именно, для частот поглощаемых атомом в линиях главной серии, если недостающая до ионизации энергия пополняется при столкновении возбужденного атома с другими частицами.* Источником такой энергии может служить как тепловое движение атомов, так и запас энергии возбуждения, несомый другой частицей. Первая возможность — участие тепловой энергии — была привлечена Футом и Молером (Foote and Mohler) [14] для объяснения наблюдаемого ими факта, что фотоионизация паров Cs имеет место не только в сплошной области, но и для линий главной серии, лежащих близко к границе.

Вторая возможность — ионизация возбужденного атома при столкновении с другим, также возбужденным — объясняет столь же непонятный факт ионизации плотных ($p \approx 1 \text{ мм}$) паров ртути при освещении резонансной линией $2537 \text{ \AA}$ [2,3 16,20]. Даже двукратного поглощения этой линии ($2 \times 4,9 = 9,8 \text{ V}$) нехватает для ионизации атома Hg ($10,4 \text{ V}$). Тем не менее, так как число образующихся ионов пропорционально квадрату интенсивности действующего света,

* Вторичное поглощение возбуждающего света той же или другой частоты хотя и возможно, но не играет однако в рассматриваемом здесь явлении существенной роли.

несомненна ионизация в две ступени, если не путем двукратного поглощения того же кванта, то путем соединения энергии возбуждения двух атомов при их столкновении. Наличие у атомов ртути возбужденных состояний с аномально большой длительностью (метастабильных) и сравнительно большая концентрация таких частиц имеет для процессов передачи энергии первостепенное значение. Однако и при таком совместном действии двух возбужденных атомов Hg' , их сложной энергии не хватает для ионизации. Предположение, что недостаток (пор. 1 V) пополняется из кинетической энергии теплового движения — мало вероятно. Более правдоподобно объяснение, основывающееся на факте многократного накопления энергии при столкновениях с метастабильными атомами ртути [41]: в этой интерпретации недостаток энергии восполняется с избытком при столкновении двукратно возбужденного атома ртути ($Hg' + Hg' = Hg'' + Hg$ с метастабильным атомом).

При объяснении фотоионизации частотами $\nu < \nu_0$ необходимо еще учитывать возможность образования из сталкивающихся атомов молекулы с последующей ее ионизацией, т. е. процесс такого типа



Такой процесс делается возможным, если энергия возбуждения атома + энергия образования молекулы больше энергии ионизации последней. Этим следует повидимому объяснить упомянутую выше фотоионизацию паров щелочных металлов (Cs) при поглощении в линиях главной серии [3,43].*

II. ФОТОИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ.

Если фотоионизация одноатомных газов достигла стадии количественного исследования явления, хотя и на ограниченном числе объектов, то ионизация двух- и многоатомных газовых молекул светом находится еще на первоначальной ступени развития. Отсутствие или неполнота све-

* Действительно, в появившейся недавно работе [48] эта интерпретация явления обоснована количественно.

дений об электронных уровнях не позволяет вычислить частоту ионизации ν_0 или ионизационный потенциал молекулы, как это было возможно в случае атомов. Остаются, таким образом, данные, полученные по методу электронного удара, не всегда однако допускающие однозначную интерпретацию, в виду усложнения процесса ионизации наступлением диссоциации молекулы. Непосредственные определения потенциалов ионизации должны быть поэтому дополнены магнитным или электрическим анализом получающихся ионов. В табл. II приведены ионизационные потенциалы ряда молекул

Таблица II

 ν_0 (Вольты)

H ₂ 16	N ₂ 16,7	O ₂ 13	S ₂ 12	Cl ₂ 13,2	Br 10—13	J ₂ 9,5
	NO 9,4		CO 15,6		CO ₂ 14,3	
	HCl 13,8		HBr 13,2		HJ 12,8	
	HCN 15,5		H ₂ O 13		H ₂ S 10,4	
	ZnCl ₂ 12,9		HgCl ₂ 12,1		HgJ ₂ 11	
			NH ₃ 11,1			

Если вспомнить, что кварц (кристалл) прозрачен примерно до $1800 \text{ \AA}$ ($\approx 7 V$) (воздух начинает поглощать еще раньше), а флуорит прозрачен примерно до $1200 \text{ \AA}$ ($\approx 10 V$), то делается ясным, что для большинства молекул нет возможности наблюдать фотоионизацию в установке, где действующему свету приходится проходить через прозрачную стенку. Исключение составляют NO, J₂ (отчасти также Br₂, H₂S, NH₃, HgJ₂), которые эту возможность допускают. Тем не менее в ряде старых работ [1, 2, 3, 6] было установлено существование фотоионизации N₂, O₂, CO₂ в условиях, когда свет источника (водородная трубка, искра Al в воздухе) проходил не только через флуоритовую стенку, но также в некоторых случаях, через тонкий слой воздуха. Наблюдения производились в мало чувствительной установке 1,* которая Лена́рдом (Lenard) была усовершенствована в

* См. начало: Методика эксперимента.

том отношении, что конденсатор — обычно цилиндрической формы и большой длины — был расположен вне пространства, где производилось освещение [6]. Газ, большей частью при атмосферном давлении, быстро протягивался насосом из последнего пространства в конденсатор, где и измерялась сохранившаяся в нем проводимость. Следует отметить, что получавшиеся эффекты были чрезвычайно слабыми, * и легко могли быть вызваны фотоз эффектом с взвешенных в газе пылинок или примесей всякого рода, присутствовавших несмотря на принятые для очищения газа меры. ** Характерно также, что наблюдавшиеся слабые токи получались пропорциональными квадрату интенсивности света, что указывало бы на ионизацию в две ступени и объясняло бы ионизацию столь низкими частотами.

Нужно заметить, что опыты, произведенные в столь же несовершенных условиях, подтвердили, однако, ожидания тем, что у J_2 [44] и NH_3 [3] также наблюдалась фотоионизация. Очевидно, что для существенного продвижения в этой области необходимо отказаться от применения какой-либо прозрачной стенки между источником и освещаемым газом. Защита пространства наблюдения от потока ионов, диффундирующих от источника, может быть осуществлена с помощью электрического поля, убирающего ионы, или с помощью непрерывного встречного потока газа, создающего своего рода газовую стенку.

Первая возможность была использована Мо л е р о м (Moller) [2, 17] для наблюдения высоких потенциалов ионизации Ag , Ne , Cs , K . В одном конце сосуда, наполненного одним из этих газов, происходило возбуждение и испускание электронами переменной скорости, в другом конце регистрировалась, с помощью схемы рис. 4, объемная фотоионизация, возникающая в газе в результате освещения. В сред-

* Обычно измерялось, или даже только констатировалось вызванное освещением газа ускорение уже имевшегося спадающего потенциала электроскопа или электрометра, соединенного с одной из поверхностей конденсатора.

** В состав приборов входили сургуч, каучук, парафин, металлические стенки.

ней части сосуда ионы, диффундирующие из источника света, уловлялись электрическим полем.

Вторая возможность — встречный поток газа — была использована Ольденбергом (Oldenberg) (38) для наблюдения свечения, вызванного в H_2 и N_2 самой короткой ультрафиолетовой радиацией. В N_2 при этом появлялся спектр, принадлежащий N_2^+ , что указывает на фотоионизацию молекулы, однако действующая частота света в виду трудности эксперимента определена не была.*

Возвращаясь к опытам по фотоионизации молекул, следует упомянуть, что плотные пары ртути при освещении в области $1850 \text{ \AA}$ (линиями Al $1855 - 62 \text{ \AA}$) обнаруживают наряду с интенсивной флуоресценцией также и заметную фотоионизацию [2, 45]. Так как эта флуоресценция приписывается двуатомным молекулам ртути Hg_2 , то повидимому и наблюдавшуюся фотоионизацию следует также объяснить участием этих молекул. Более позднего исследования этого явления не имеется. Под таким же знаком вопроса стоит обнаруженный недавно [34] в парах калия второй максимум фоточувствительности, в 3 раза превосходящий нормальный максимум у границы серии и отстоящий от последнего в сторону больших частот на расстоянии в $500 \text{ \AA}$ ($\approx 1 \text{ V}$). Так как энергия диссоциации молекулы K_2 составляет примерно $0,6 \text{ V}$, то этот второй максимум может быть приписан процессу: $h\nu + K_2 = K + K^+ + e$, т. е. диссоциации молекулы с одновременной ионизацией атома. Однако это объяснение встречает то затруднение, что процентное содержание молекул K_2 в парах калия ничтожно и кроме того подобная аномалия в других щелочных металлах не наблюдается.

Если к изложенному прибавить фотоионизацию паров сложных органических соединений, наблюдавшуюся давно и в несовершенной обстановке [3], то этим исчерпывается весь материал по ионизации молекул светом. Между тем,

* На применении встречного потока газа в качестве своего рода газовой стенки основан источник света, предложенный Каро и Лохте-Холтгреном (Cario und Lochte-Holtgreven) [39] для оптического возбуждения.

в связи с последним продвижением в области строения и свойств молекул, фотоионизация последних приобретает значительный интерес.

Спектральные данные, дающие возможность определять энергии диссоциации молекул, показывают, что с ионизацией молекулы, т. е. с удалением электрона, связь атомов в молекуле изменяется, увеличиваясь в одних случаях (O_2 , CdH), уменьшаясь в других (N_2 , CO). Ионизация молекул электронными столкновениями обнаружила у некоторых молекул (N_2 , O_2 , NO) существование второго потенциала ионизации при больших вольтах; отрывание электрона в последнем случае вызывает настолько значительное ослабление связи молекулы, что она распадается на атом и ион либо сразу, либо при ближайшем столкновении.* Несомненно, что более тонкий метод оптического воздействия сможет более детально и точно выяснить участие различных электронов в связи молекулы. Для этого необходимо распространить наблюдения в сторону самого короткого ультрафиолетового излучения, т. е. область весьма трудного эксперимента.

Однако возможно найти и такие молекулы, предельные частоты ионизации которых лежат в еще удобной области спектра, пропускаемой кварцем и воздухом ($\lambda > 1850 \text{ \AA}$). Автором было показано (46), что пары галоидных солей различных металлов (TlJ , $TlBr$, $TlCl$, PbJ_2 , $PbCl_2$, BiJ_3) обнаруживают значительную фотоионизацию при освещении светом различных искр. Предельные частоты ионизации соответствуют 5,8 V для TlJ и 6,0 V для $TlBr$. Такую высокую фоточувствительность этих молекул при сравнительно низких частотах следует повидимому отчасти приписать низкому потенциалу ионизации атома металла, входящего в состав молекулы.

Из вышеизложенных отрывочных сведений явствует, насколько фотоионизация газов, в особенности молекулярных, мало разработана.

* См. более подробное изложение этого вопроса в докладе автора на IV Физико-химической конференции в Москве в 1928 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stanley-Allen, Photo-electricity. Chapter VII. 1925.
2. P. Pringsheim, Lichtelektrische Ionisierung von Gasen, *Ergebn. exakt Naturwiss.* V, 146, 1926.
3. R. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Kap. XIV. 1928.
4. R. Seeliger, Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen. *Phys. ZS.* 30, 329, 1929.
5. F. L. Mohlev, Recombination and Photo-Ionisation. *Phys. Rev. Suppl.* 1, 216. 1929.
6. Lenard u. Becke'r, Lichtelektrische Wirkung auf Gase *Handb. d. Experim.-Physik*, B. XXIII. 2. Teil, S. 1395, 1929. Ramsauer (nach Martin) *Heidelb. Akad. (A)*, 10, Abh. 1918.
7. Gilbreath, *Phys. Rev.* 10, 166, 1917.
8. Kunz and Williams, *Phys. Rev.* 22, 456, 1923; 15, 550, 1920 18, 130, 1921.
9. Williamson, *Phys. Rev.* 21, 107, 1923.
10. Kramers, *Phil. Mag.* 46, 836, 1923.
- 10'. Eddington, *Internal Constitution of Stars*. 1926.
11. Becker, *Z. Physik.* 18, 325, 1923.
- 11'. Rüchardt, *Z. Physik.* 15, 164, 1923.
12. Samuel, *Z. Physik* 29, 209, 1924.
13. Milne, *Phil. Mag.* 47, 209, 1925; 50, 547, 1925.
14. Foote and Mohler, *Phys. Rev.* 26, 195, 1925; 27, 37, 1926.
15. Lawrence, *Phil. Mag.* 60, 345, 1925; *Phys. Rev.* 27, 555, 809, 1926.
16. Rouse and Giddings, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 11, 514, 1925; 12, 447, 1926.
17. Mohler, *Phys. Rev.* 28, 46, 1926, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 12, 494, 1926.
18. Mohler-Foote and Chenault, *Phys. Rev.* 27, 37, 1926.
19. Foote, *Phys. Rev.* 29, 609, 1927.
20. Houtermans, *Z. Physik* 41, 619, 1927.
21. Little, *Phys. Rev.* 30, 109, 963, 1927.
22. Sugiura, *Journ. de phys.* 8, 113, 1927; *Phil. Mag.* 4, 495, 1927.
23. Williamson, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 14, 793, 1928.
24. Oppenheimer, *Z. Physik* 41, 268, 1927; 24'. Oppenheimer, *Phys. Rev.* 31, 349, 1928.
25. Harrison, *Phys. Rev.* 24, 466, 1924; Ditchburn, *Proc. Roy. Soc.* 117, 486, 1928; *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24, 320, 1928; Trumpp, *Z. Physik.* 47, 804, 1928; 54, 372, 1929.
26. Kenty, *Phys. Rev.* 32, 624, 1928.
27. Atkinson, *Z. Physik.* 51, 188, 1928. Kurth, *Phys. Rev.* 36, 374, 1930.
28. Mohler, *Phys. Rev.* 31, 187, 1928.

29. Mohler and Boeckner, Bur. Stand. Journ. Research, 2, 489, 1929.
30. Lawrence and Edlefsen, Phys. Rev. 34, 233, 1929.
31. Mohler and Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. 3, 303, 1929.
32. Reiche, Z. Physik. 53, 168, 1929.
33. Hargreaves, Proc. Cambr. Phil. Soc. 25, 75, 1929.
34. Lawrence and Edlefsen, Phys. Rev. 34, 1056, 1929; Review. Scient. Instrum. 1, 45, 1930.
35. Ditchburn and Arnot, Proc. Roy. Soc. 123, 516, 1929.
36. Stueckelberg and Morse, Phys. Rev. 36, 16, 1930.
37. Whitman, Bur. Stand. Journ. Res. 4, 158, 1930.
38. Oldenberg, Z. Physik. 38, 370, 1926; Mc Lennan, Ruedy, Clements, Trans. Roy. Soc. Canada 22, 253, 1928.
39. Cario und Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. 42, 22, 1927.
40. Ramsauer u. Beeck, Ann. 87, 1, 1928.
41. Beutler und Josephy, Z. Physik. Ch. A. Haber.-Band, 489, 1928.
42. Robertson and Demey, Phys. Rev. 31, 973, 1928; 35, 155, 1930. Kuhn. ZS. f. Phys. 61, 805, 1930.
43. Mohler and Boeckner, Phys. Rev. 35, 664, 1930; Bur. Stand. Journ. Res. 5, 51, 1930.
44. West and Ludlam, Proc. Edinb. Soc. 45, 34, 1924—5.
45. Steubing, Phys. ZS. 9, 480, 1908.
46. Terenin, Phys. Rev. 36, 147, 1930.
47. Lawrence and Caffee, Phys. Rev. 36, 1099, 1930.
48. Mohler and Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. 5, 51, 399, 1930.