

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ**ТЕХНИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ *)****И. Эстерманн****Содержание**

1. Введение	89
2. Определение понятия молекулярного пучка.	90
3. Источники молекулярных пучков.	92
4. Фокусирующие системы.	100
5. Детекторы.	104
6. Вакуумная система.	116
7. Эксперименты с молекулярными пучками.	117
8. Заключительные замечания.	128
9. Литература.	129

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение корпускулярных лучей сыграло и продолжает играть весьма важную роль в развитии современной физики. Исследование потока движущихся частиц является одним из наиболее прямых и — по крайней мере в принципе — самых простых методов получения тех или иных сведений о свойствах элементарных частиц. Изучение пучков заряженных частиц началось с 1879 г., когда Вильям Крукс в своих экспериментах по электрическому разряду в газах при малых давлениях обнаружил испускание катодом прямолинейно распространяющегося излучения и установил его корпускулярный характер. Сделанное позже заключение о природе этих катодных лучей, как о потоке свободных электронов, является знаменательной вехой на пути развития современной физики. Пучки положительно заряженных ионов впервые наблюдал и исследовал Е. Гольдштейн в 1894 г., после чего техника экспериментов с пучками заряженных частиц начала быстро развиваться. Пучки же, состоящие из нейтральных частиц, а именно — атомов или молекул, движущихся по прямым линиям с тепловыми скоростями, не были известны вплоть до 1911 г., когда их впервые получил Дюнуаи¹². Однако значение молекулярных пуч-

*) Reviews of Modern Physics **18**, 300, 1946. Перевод И. С. Шапиро и Б. Ерозолимского.

ков как научного инструмента было показано лишь О. Штерном⁶⁶ в 1919 г. Благодаря его работам метод молекулярных лучей стал исключительно мощным орудием для исследования многих фундаментальных проблем современной физики.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА

Согласно кинетической теории, газ представляет собой совокупность очень большого числа частиц, движущихся в пространстве по зигзагообразным траекториям, состоящим из прямолинейных участков. Движение частицы на каждом прямолинейном участке пути заканчивается столкновением её с другой частицей или со стенками сосуда, содержащего газ. Если наполненный газом сосуд *A* (рис. 1) с малым отверстием *O* в одной из стенок поместить в эвакуированное

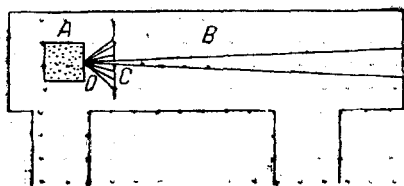


Рис. 1. Схема установки для получения молекулярного пучка.

пространство *B*, то молекулы, находящиеся внутри *A* и обладающие скоростями, направленными к отверстию, вылетят через него и будут прямолинейно двигаться в вакууме. Так как в газе молекулы движутся по всевозможным направлениям, то молекулы, прошедшие через *O*, заполнят телесный угол 2π . Если же в вакууме на пути вылетевших частиц поставить экран с отверстием *C*, то из всех эффузировавших через *O* молекул будут выделены те, у которых направление скорости близко к направлению прямой, соединяющей *O* и *C*, или точнее, которые попадают в телесный угол, определяемый размерами отверстий *O* и *C* и расстоянием между ними. Если отверстие *O* настолько мало, что его можно считать точечным источником, то молекулы, прошедшие через *C*, образуют молекулярный пучок, состоящий из частиц, движущихся по почти параллельным траекториям. Так как пути частиц не пересекаются, то столкновения между ними будут происходить только в тех случаях, когда какая-нибудь более быстрая молекула догонит другую, движущуюся по той же траектории. Однако такие случаи весьма редки, и мы можем поэтому определить молекулярный пучок как совокупность большого числа молекул, движущихся в высоком вакууме, практически без столкновений, по почти параллельным прямолинейным траекториям.

Всё сказанное выше одинаково справедливо как для пучков летящих молекул, так и для пучков летящих атомов. Мы не будем поэтому пользоваться специальным термином «атомные пучки», считая такие пучки «молекулярными», но состоящими из одноатомных молекул. Следует подчеркнуть, что молекулярные пучки состоят из нейтральных частиц, движущихся с тепловыми скоростями, соответствующими

температуре источника *). Величины этих скоростей колеблются от 10^4 до 10^5 см/сек. Однако частицы, из которых состоит молекулярный пучок, не обязательно должны быть стабильными молекулами; пучок может быть образован также молекулами, обладающими в обычных условиях малой продолжительностью жизни, — например, свободными радикалами, атомами водорода или кислорода, частицами, находящимися в метастабильных или в возбуждённых состояниях, и т. д.

Необходимо также отметить различие между понятиями молекулярного пучка и струи газа. В последнем случае поток частиц носит гидродинамический характер. В струе между молекулами происходит много столкновений, и прямолинейные участки траектории каждой отдельной частицы чрезвычайно коротки. Поэтому струя не будет сохранять свою геометрическую форму, определённую диафрагмами (например *O* и *C* на рис. 1), из-за турбулентного распространения её во все стороны от краёв диафрагм. В молекулярном же пучке столкновения практически отсутствуют, и почти каждая частица пролетает по прямой через всю установку. Тем не менее, между этими двумя случаями нет резкой границы. Первый случай может быть реализован при достаточно высоком давлении газа, находящегося за диафрагмой *O*, в то время как для получения молекулярного пучка это давление должно быть достаточно мало. Более подробно об этих условиях будет сказано в разделе третьем.

Установка для опытов с молекулярными пучками состоит по крайней мере из следующих четырёх частей: 1) источника, обычно представляющего собой сосуд, наполненный газом или паром и снабжённый отверстием для эффузии молекул, 2) коллиматорной системы — в простейшем случае диафрагмы, определяющей вместе с отверстием источника геометрическую форму пучка, 3) детектора для обнаружения молекул пучка и 4) вакуумного кожуха, внутри которого размещаются все остальные части и давление в котором может быть сделано настолько низким, чтобы средняя длина свободного пробега молекул пучка была во много раз больше расстояния между источником и детектором. Кроме того, в зависимости от характера исследуемой проблемы, применяются дополнительные приспособления, как-то: источники магнитного и электрического полей, кристаллические решётки, скоростные селекторы, рассеиватели и т. д. Эффективность метода молекулярных пучков для исследования целого ряда проблем в сильной степени зависит от интенсивности пучка и чувствительности де-

*) Пучки прямолинейно движущихся нейтральных частиц могут быть также получены в результате столкновений очень быстрых ионов (например α -частиц) с нейтральными молекулами вследствие перераспределения зарядов между ионами и молекулами. Такого рода пучки, образованные частицами, обладающими нетепловыми скоростями, не называют молекулярными пучками.

тектора. Поэтому при конструировании установок для работы с молекулярными пучками особое внимание должно быть обращено именно на эти факторы. В следующих разделах эти вопросы будут освещены более подробно.

3. ИСТОЧНИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Для получения молекулярных пучков используется истечение газов или паров из отверстия. Если вещество при нормальных условиях находится в твердом или жидком состоянии, то для получения пара его обычно помещают в небольшую печь, которая может быть нагрета до соответствующей температуры. Газы просто подводятся к эффузионному отверстию через трубку из резервуара, находящегося при комнатной температуре. В некоторых ранних исследованиях определенные вещества (серебро, медь) испарялись с поверхности платиновой нити накала. Вследствие того, что метод испарения был применен для получения молекулярных пучков значительно ранее, чем были получены пучки молекул газообразных веществ, термин «печь», которым обозначается источник пучка, часто применяется теперь даже в тех случаях, когда источник не только не подвергается подогреву, но даже охлаждается ниже комнатной температуры. Общие условия образования молекулярных пучков, разумеется, одни и те же как для паров, так и для газов, поэтому речь о них будет идти без какой бы то ни было дифференциации.

Общие вопросы

Впервые проблемы эффузии газов были исследованы Кнудсеном⁴⁰, который показал, что законы, управляющие течением газов по трубкам и через отверстия, зависят от отношения средней длины свободного пробега молекул газа к диаметру трубы или отверстия. Для наших рассуждений наиболее важным выводом из этих исследований является закон, по которому полный поток газа в случае, когда диаметр мал по сравнению с длиной свободного пробега, зависит только от разности давлений, размеров трубки или отверстия и от плотности газа ρ и не зависит от коэффициента внутреннего трения η . Последнее обстоятельство отличает режим молекулярной эффузии от режима гидродинамической струи, поток которой существенно зависит от коэффициента внутреннего трения.

Поток газа, проникающего в вакуум через «идеальную» диафрагму, толщина стенки которой мала по сравнению с размерами отверстия, может быть легко подсчитан на основе элементарной кинетической теории. Этот поток просто равен числу молекул N , которые ударяются об участок стенки с площадью a , равной площади диафрагмы, в единицу времени, а именно

$$N = \frac{1}{4} \bar{n} c a, \quad (1)$$

где n — число молекул в см^3 , а $\bar{c}$ — средняя скорость молекулы. Используя соотношения $n = \frac{p}{kT}$ и $\bar{c} = (8kT/\pi m)^{1/2}$, где $k = \frac{R}{N_0}$ есть постоянная Больцмана, а N_0 — число Авогадро, можно выразить число N в функции давления p , абсолютной температуры T и массы молекулы m или молекулярного веса M . В результате получится:

$$N = \frac{pa}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ сек.}^{-1}; \quad (2)$$

выразив это в граммах, мы получим для истечения газа из отверстия:

$$G = N_m = \frac{pam^{1/2}}{(2\pi kT)^{1/2}} = \frac{pam^{1/2}}{(2\pi RT)^{1/2}} \text{ г/сек.} \quad (2a)$$

или в молях

$$Q = \frac{G}{M} = \frac{pa}{(2\pi MRT)^{1/2}} \text{ моль/сек.} \quad (2б)$$

Подставляя численные значения универсальных постоянных и выражая p в мм ртутного столба, мы получим

$$Q = 5,83 \cdot 10^{-2} (MT)^{-1/2} pa \text{ моль/сек.} \quad (2в)$$

Эти уравнения справедливы в предположении, что во время пролёта через отверстие между молекулами не происходит столкновений. Это означает, что средняя длина свободного пути λ молекул в печи должна быть велика по сравнению с диаметром отверстия d . В большинстве практических случаев молекулярная эффузия происходит в условиях, когда λ равна нескольким d ; в ранних работах это условие просто обозначалось, как $\lambda \geq d$. Гидродинамическая струя газа образуется в случае, если давление газа в печи настолько велико, что $\lambda \ll d$. Таким образом, ясно, что между условиями, в которых истечение газа происходит по законам молекулярной эффузии и условиями образования гидродинамической струи, нет резкой границы; в промежуточных режимах поток зависит от η , ρ , p и T значительно более сложным образом. Этот случай был исследован Кнудсенем, и основной результат этого исследования заключается в том, что величина потока возрастает медленнее p .

Уравнения (1) и (2) выражают лишь величину полного потока газа через отверстие. Однако образование молекулярного пучка существенно зависит от углового распределения молекул, покидающих диафрагму. Согласно работам Кнудсена, число молекул dN , выходящих с элемента поверхности диафрагмы $d\sigma$ и заключённых в элементе телесного угла $d\omega$ в направлении, составляющем угол θ с нормалью к $d\sigma$, выражается так (см. рис. 2):

$$dN = \text{const} \cdot \cos \theta d\omega d\sigma. \quad (3)$$

Это уравнение известно под названием косинусоидального закона молекулярной эффузии и нашло полное подтверждение на опыте; оно является аналогией закона Ламберта в оптике.

Интенсивность молекулярного пучка определяется как число молекул, пролетающих через единицу площади поперечного сечения пучка в секунду или (что то же самое) попадающих на единицу поперечного сечения детектора. Из рассмотрения рис. 3 следует, что число молекул, вылетающих с элемента поверхности $d\sigma$ источника P и попадающих в элемент площади $d\sigma'$ поперечного сечения пучка или поверхности детектора P' , выражается как

$$dN_{\sigma\sigma'} = \frac{n\bar{c}}{4} \cdot \frac{d\sigma d\sigma' \cos \theta_1 \cos \theta_2}{r^2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}, \quad (4)$$

где θ_1 и θ_2 — углы между прямой, соединяющей $d\sigma$ и $d\sigma'$, и соответствующими нормальными. Интенсивность пучка у P' может быть рассчитана интегрированием уравнения (4). В большинстве установок для работы с молекулярными пучками $\cos \theta_1 = \cos \theta_2 = 1$ и в

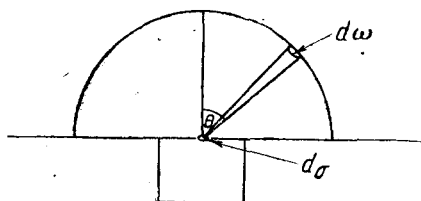


Рис. 2. Косинусоидальный закон эффузии.

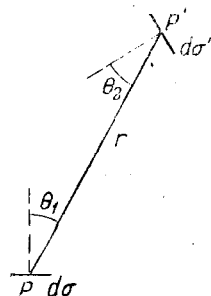


Рис. 3. Расчет интенсивности молекулярного пучка.

результате интегрирования по $d\sigma$ (т. е. по площади отверстия печи), принимая во внимание уравнение (2в), мы получим:

$$dN_{\sigma'} = I d\sigma' = \frac{5,83 \cdot 10^{-2} a p d\sigma'}{\pi r^2 (MT)^{1/2}} \text{ молекул/сек.}, \quad (4a)$$

где a опять обозначает площадь отверстия печи, p — давление в печи, измеренное в мм Нг, r — расстояние элемента $d\sigma'$ от отверстия печи и I — интенсивность пучка на элементе $d\sigma'$.

В большинстве экспериментов молекулярные пучки подвергаются действию сил, направленным определенным образом, и измеряются отклонения, вызванные этими силами. Поэтому стараются обычно придать сечению пучка форму по возможности более узкого прямоугольника, меньшую сторону которого, параллельную направлению отклоняющих сил, мы будем впредь называть шириной пучка. В некоторых ранних экспериментах³¹ нужное сечение пучка получалось с помощью

специальной прямоугольной щели, расположенной впереди круглого отверстия печи; в позднейших экспериментах использовалась непосредственно прямоугольная форма отверстия печи (щель). Как указал Штерн⁶³, таким способом ширина пучка может быть сделана сколь угодно малой без заметного уменьшения интенсивности, если не считать эффектов второго порядка малости. Согласно уравнению (4а), интенсивность молекулярного пучка пропорциональна произведению давления в печи p и площади отверстия a . С другой стороны, величина давления в печи ограничена требованием, чтобы средняя длина свободного пути молекул внутри печи была бы достаточно велика по сравнению с размерами отверстия. В случае прямоугольной щели печи указанное требование относится к ширине щели b , а не к её длине, так как столкновения молекул в направлении длины щели сравнительно мало существенны и не вызывают появления «облака», искажающего форму пучка. Предположим, что для проведения определённого эксперимента наилучшие условия будут получены, если средняя длина свободного пути в определённое число раз больше ширины щели, или $\lambda/b = K$. Уменьшение b в f раз вызовет уменьшение площади a , а значит для поддержания постоянной интенсивности потребуется увеличить во столько же раз давление p . Так как средняя длина свободного пути λ обратно пропорциональна p , то и λ и b будут уменьшены в f раз, так что их отношение K останется неизменным. Поэтому увеличение давления не вызывает изменения условий истечения и интенсивности пучка, если при этом будет во столько же раз уменьшена ширина щели, или, другими словами, максимальная интенсивность пучка не зависит от ширины щели печи.

Печи

Из условий, изложенных в предыдущем параграфе, а также учитывая, что ширина щели печи обычно колеблется в пределах от 10^{-2} до 10^{-3} см, можно установить, что давление в печи не должно превышать 1 мм Hg (при давлении 1 мм Hg λ равна около 10^{-2} мм). Вещества, применяемые для получения молекулярных пучков, могут обладать самыми различными физическими и химическими свойствами. Для некоторых из них указанное выше давление достигается при температуре печи свыше 1000°C ⁵²; при работе же с некоторыми газами для получения этого давления «печь» должна быть охлаждена жидким воздухом. Кроме того, как уже было упомянуто выше, в некоторых случаях используют пучки из нестабильных частиц, например атомов водорода⁶⁸ или свободных радикалов^{26,28}. Отсюда становится понятным, что конструкция источника в сильной степени зависит от природы вещества, используемого для получения пучка. Для газообразных веществ «печь» обычно представляет собой простую трубку, присоединённую к баллону с газом и оканчивающуюся узкой щелью. Для того чтобы можно было бы изменять температуру эффузирующего газа, вокруг щели устанавливаются нагревательные устройства или

щель соединяется с поверхностями, охлаждаемыми жидким воздухом с помощью отводящих тепло медных гибких стерженьков. В целях обеспечения температурного равновесия между стенками и молекулами пучка, в соединительную трубку вблизи нагревателя вкладывают кусок медной проволочной ткани. Давление газа в баллоне поддерживается более или менее постоянным и равным величине, удовлетворяющей требованию $\lambda \gg b$. Когда исследованию подвергаются пучки нестабильных молекул, между баллоном и щелью печи помещают реакционную камеру, как, например, разрядную трубку для получения атомного водорода. При конструировании печи, предназначенной для выпаривания твёрдых или жидких веществ, выбор материала печи зависит от рабочей температуры и химических свойств этих веществ. Если необходимое давление пара достигается при относительно низких температурах, как, например, в случае Hg, Zn, Cd, H₂O и т. д., печь может быть сделана из меди, фосфористой бронзы или стекла; для более высоких температур применяется сталь, молибден, тантал, монель-металл и т. д. Материал, из которого сделана печь, не должен вступать в химическую реакцию или сплавляться с веществом, используемым для получения молекулярного пучка. Так, например, печь для цезиевых пучков²⁵ должна быть сделана из монель-металла, несмотря на то что рабочая температура не превышает 175°С. Очень существенным является также требование, чтобы поверхность вещества, загруженного в печь, была значительно больше площади щели печи, так как скорость возрастания количества пара должна намного превышать величину скорости эффузии через отверстие печи, выражаемую уравнением (26), причём следует учесть, что из-за наличия незначительных примесей на поверхности выпариваемого вещества скорость испарения может оказаться значительно меньше величины, известной из таблиц⁴⁰. Нагревательное устройство должно быть сконструировано так, чтобы температура щели была выше температуры остальных частей печи, иначе вещество будет конденсироваться на гранях щели, и произойдёт неизбежная закупорка щели. С другой стороны, давление пара внутри печи определяется температурой самой холодной её части. Поэтому, если для контроля давления служит измерение температуры печи, прибор, измеряющий температуру (термопара), должен быть введён в соприкосновение с наиболее холодной точкой печи. Примеры практических конструкций печи приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показана печь с рабочей температурой около 200°С, предназначенная для химически неактивных веществ. Основу печи образует блок из фосфористой бронзы, просверленный по оси; спереди в него ввинчена трубка со щелевым устройством, сзади ввинчен или запрессован контейнер с веществом, используемым для получения пучка. Нагревательное устройство³⁷ выполнено в виде стеклянной трубки, покрытой платиной. Сопротивление нагревателя должно составлять несколько ом. Конструкция печи, применённой недавно для получения цезиевых пучков²⁵, показана на рис. 5. Одной из

главных трудностей, встречающихся при работе со щелочными металлами, является свойство последних расплзаться по внутренней поверхности печи, что приводит к закупориванию щели. Для преодоления этой трудности в изображённой на рис. 5 конструкции между испаряющимся металлом и щелью установлены перегородки, значительно удлиняющие путь между ними. Сама печь представляет собой цилиндрический блок из монель-металла с эксцентричным отверстием. Металл цезий, заключённый в стеклянной капсуле, помещается внутрь монелевого напёрстка, который служит перегородкой; пары цезия выводятся через показанную на рисунке трубку к щели. Печь загружается через заднее отверстие, после чего головка капсулы обламывается уже внутри печи, в атмосфере азота, а заднее отверстие тотчас же закрывается пробкой. Медная шайба служит уплотнительной прокладкой

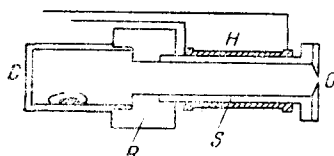


Рис. 4. Печь. *C* — щель печи; *H* — нагреватель; *B* — блок из фосфористой бронзы; *S* — трубка со щелью; *C* — контейнер с выпариваемым веществом.

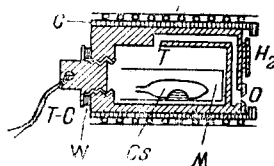


Рис. 5. Монелевая печь для цезия. *O* — щель печи; *T* — соединительная трубка; *T-C* — термоземельный элемент; *W* — медная прокладка; *Cs* — медная рубашка; *H₁*, *H₂* — нагреватели; *M* — монелевый напёрсток.

для предотвращения просачивания паров цезия через заднее отверстие. Основной нагреватель представляет собой медный цилиндр с ленточной намоткой из нихрома и слюдяной изоляцией. На передней стенке печи расположен дополнительный нагреватель, служащий для того, чтобы температура щели была немного выше (на 5—10°С) температуры остальных частей печи. Термопара заделана в заднюю пробку. Вследствие большой теплоёмкости корпуса печи температура в ней может поддерживаться постоянной в течение многих часов, что даёт хорошую стабильность интенсивности пучка.

Печи, предназначенные для высоких рабочих температур, отличаются малыми размерами вследствие наличия больших потерь тепла на излучение. Кроме того, в таких печах нельзя применять обычные изоляционные материалы, так как последние выделяют при высокой температуре большое количество газов. Для нагрева печи может служить устройство, состоящее из одной или нескольких вольфрамовых спиралей, продетых в цилиндрические отверстия внутри блока печи. Такие спирали, изолированные с помощью кварцевых втулок, дают возможность получения очень высоких температур; передача тепла блоку печи происходит при этом исключительно за счёт теплоизлучения. Если же необходимую для прогрева печи мощность трудно получить

с помощью теплоизлучения, то между стенкой печи и вольфрамовой спиралью, укрепленной в непосредственной близости к печи, пропускается поток электронов под высоким напряжением (1000—2000 В). Такой электронный ток может выделить несколько сот ватт тепловой мощности. На рис. 6 показана такая печь с рабочей температурой около 1100°С, предназначенная для получения висмутовых пучков⁴⁸. Нагревательная спираль установлена с таким расчётом, чтобы температура щели была выше температуры остальных частей печи; сама печь сделана из вольфрамовой стали. Печь с ещё более высокой рабочей температурой (около 1250°С), с помощью которой были по-

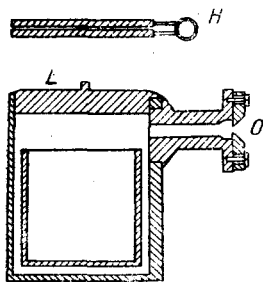


Рис. 6. Печь, нагреваемая с помощью электронной бомбардировки. *O* — щель печи; *L* — крышка; *H* — нагревательная спираль.

лучены пучки индия, представляла собой обычный молибденовый блок, просверленный по диагонали, внутрь которого закладывался индий. Специального загрузочного отверстия не было предусмотрено, так что для перезарядки печи необходимо было снимать щелевые грани. Мощность, потребная для нагрева печи до температуры 1300°С составляла около 800 ватт. Печи, работающие при высоких температурах, должны быть окружены экранами, охлаждаемыми водой⁵¹.

Щелевое устройство печи.

При выводе уравнений интенсивности молекулярного пучка предполагалось, что толщина стенки щели источника бесконечно мала. В действительности, однако, грани, образующие щель, обладают конечной толщиной, и, таким образом, щель представляет собой не идеальное отверстие, а короткий канал с постоянным или переменным сечением. Поток эффузии через такой канал N_c при данном давлении меньше потока эффузии через идеальное отверстие N_0 . В таблице I приведены⁹ значения отношения $W = \frac{N_c}{N_0}$, где N_c — поток через канал длиной L с постоянной шириной b , а N_0 — поток через идеальную щель шириной b , причём принято, что высота щели и канала значительно больше ширины b . Обычно ширина щели b равна приблизительно 0,01 мм, а эффективная толщина граней L может быть в несколько раз больше b .

При рассмотрении таблицы I может показаться, что величина интенсивности молекулярного пучка, которую можно получить в действительности, значительно меньше значения, рассчитанного по уравнению (4). Однако длина канала сказывается также в нарушении косинусоидального закона углового распределения интенсивности в сторону увеличения числа молекул, вылетающих из отверстия в прямом направлении, что приводит к частичной компенсации влияния длины канала на интенсивность в главном направлении¹⁰. На рис. 7 изобра-

Таблица I

Влияние длины канала

L/b	W	L/b	W	L/b	W
0,0	1,	1,2	0,6485	2,8	0,4712
0,1	0,9525	1,3	0,6321	3,0	0,4570
0,2	0,9096	1,4	0,6168	3,2	0,4439
0,3	0,8710	1,5	0,6024	3,4	0,4318
0,4	0,8362	1,6	0,5888	3,6	0,4205
0,5	0,8048	1,7	0,5760	3,8	0,4099
0,6	0,7763	1,8	0,5640	4,0	0,3999
0,7	0,7503	1,9	0,5525	5,0	0,3582
0,8	0,7265	2,0	0,5417	6,0	0,3260
0,9	0,7049	2,2	0,5215	7,0	0,3001
1,0	0,6848	2,4	0,5032	8,0	0,2789
1,1	0,6660	2,6	0,4865	9,0	0,2610
				10,0	0,2457

жено угловое распределение интенсивности эффузии из короткого канала круглого сечения для случая, когда $b=2r=L$. Сплошная кривая изображает действительный ход распределения; пунктирная линия соответствует косинусоидальному распределению. Для этого случая число молекул, вылетающих в направлении оси канала, одно и то же как для канала, так и для отверстия, в то время как полный поток эффузии из канала составляет всего около половины потока из идеального отверстия. Как правило, для практического применения метода молекулярных пучков самым существенным является получение максимально возможной интенсивности пучка около детектора. Однако величина этой интенсивности зависит не только от потока эффузии из печи в направлении пучка, но также и от степени «поглощения» пучка по пути к детектору, т. е., в конечном счёте, от величины остаточного давления в установке. Поэтому ввиду того, что из отверстия вылетает в общем большее число молекул, чем из канала, при сравнении эффективности идеальной щели с эффективностью того или иного канала печи следует предусмотреть, чтобы все вылетающие из печи молекулы каким-нибудь образом удалялись из установки во избежание нарушения вакуума. Если вещество, из молекул которого образован пучок, легко конденсируется, то указанное требование легко

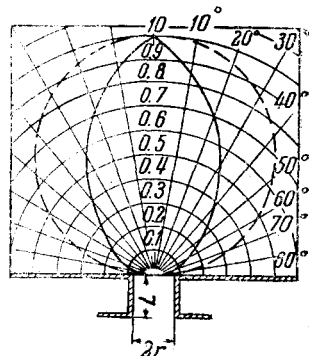


Рис. 7. Угловое распределение молекул, вылетающих из короткого канала.

выполняется с помощью больших поверхностей, охлаждаемых водой или воздухом и располагаемых вблизи печи. Если же пучок состоит из молекул газа, то удаление их производится откачкой, и тогда давление в установке определяется соотношением скоростей эффузии и откачки. Ясно, что в этом случае желательно, сохраняя величину интенсивности пучка, по возможности уменьшить полную величину потока эффузии из печи, и для этого во многих исследованиях в качестве щелевого устройства печи специально устанавливались достаточно длинные каналы²⁰.

В результате многократных измерений зависимости интенсивности молекулярных пучков от давления в печи найдено, что при достаточно низких давлениях ($\lambda > 3b$ для случая пучков молекул H_2O) величина интенсивности растёт пропорционально p , в то время как при более высоких давлениях рост интенсивности замедляется*). Одновременно при увеличении давления поперечное сечение пучка становится больше сечения, определяемого геометрическими размерами щелей. Указанный эффект был объяснён образованием «облака» молекул непосредственно перед щелью печи^{38,41}. Это облако, занимающее объём с сечением, большим сечения щели, образуется вследствие столкновений молекул друг с другом внутри щели или в непосредственной близости от неё. «Облако» и служит как бы «источником пучка». Поэтому и интенсивность молекулярного пучка уже определяется не величиной полного потока эффузии, а «яркостью» облака, которая меньше «яркости» идеальной щели. Используя эту терминологию теории излучения, можно сказать, что величина полного потока излучения источника растёт с увеличением давления в печи быстрее, нежели «яркость», величина которой и определяет интенсивность пучка. Кроме того, образование облака вызывает искажение распределения скоростей молекул в пучке (см. раздел 7). Вследствие всего этого обычно рекомендуется работать при давлении в печи, значительно более низком, чем давление, соответствующее максимальной величине полного потока эффузии.

Грани, образующие щель, изготавливаются обычно из того же материала, что и сама печь, и либо укрепляются с помощью «ласточковых хвостов», либо привинчиваются к тщательно пришлифованной поверхности передней стенки печи, как показано на рис. 4—6. Для получения щели, возможно более близкой к идеальному отверстию, края граней стачиваются назад наподобие лезвия ножа, если же щели нужно придать форму канала, грани изготавливаются с прямоугольными торцами. Для пучков молекул газа были также применены щели со стеклянными гранями.

*) Джонсон³⁸ сообщил, что им обнаружены значительные отклонения от указанной зависимости, однако это следует приписать тому, что вследствие большой величины давления внутри печи в его установке имел место режим струи, а не режим молекулярного пучка.

4. ФОКУСИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Фокусировка молекулярных пучков, состоящих, как было указано выше, из нейтральных частиц, не может быть осуществлена с помощью «линз», пригодных для заряженных частиц. Поэтому оптика молекулярных пучков является оптикой камеры с отверстием. Простейшая фокусирующая система представляет собой одну коллиматорную щель, определяющую вместе с щелью печи форму пучка, как показано на рис. 8. При этом сечение пучка состоит из центральной области постоянной интенсивности (область «света») и краевых областей («полусвет»), в которых интенсивность падает по линейному закону от максимального значения до нуля. Таким образом, распределение интенсивности в сечении пучка трапециoidalно.

Образование пучка с указанным выше идеальным распределением интенсивности по сечению требует весьма точной установки (параллельности) обеих щелей, что часто представляет собой наиболее трудную проблему в конструировании аппарата, в особенности в случае использования узких пучков большой длины. В некоторых установках щелевые диафрагмы закрепляются в жёстких оправах, сохраняющих раз навсегда подобное расположение; если же это недопустимо, то одна из щелей

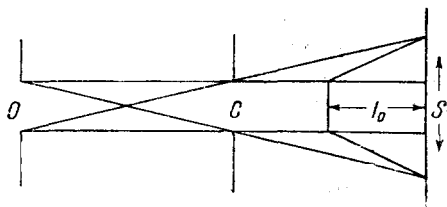


Рис. 8. Формирование пучка в случае двух щелей. O — щель печи; C — коллиматорная щель; S — смещение; l_0 — максимальная интенсивность.

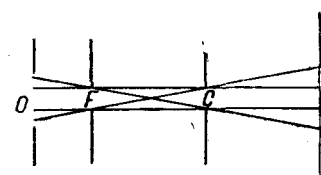


Рис. 9. Дополнительная диафрагма, служащая источником. O — щель печи; C — щель коллиматора; F — дополнительная щель.

делается подвижной, так что есть возможность регулировать расположение её во время самого эксперимента. При этом окончательная установка подвижной диафрагмы производится после проверки распределения интенсивности по сечению пучка. В случаях, когда источник пучка подвергается нагреванию или охлаждению, нельзя жёстко закреплять и щель печи и щель коллиматора, ибо взаимное расположение этих щелей изменяется при изменении температуры. Значительно легче осуществить жёсткую фокусировку пучка, если применить дополнительную диафрагму (рис. 9). Эта дополнительная диафрагма находится при комнатной температуре и её положение остаётся неизменным при изменении температуры печи, так что фокусировка пучка не нарушается, если только дополнительная диафрагма достаточно жёстко закреплена относительно коллиматорного устройства. Применение дополнительной диафрагмы целесообразно также потому, что при этом устраняется эффект увеличения действующей ширины щели печи,

имеющий место, как было указано в предыдущем разделе, вследствие образования молекулярного облака. Если устройство дополнительной диафрагмы допускает регулировку её положения, то отверстие в печи делается несколько шире щели дополнительной диафрагмы, так чтобы регулировка последней не была слишком трудна и не нарушалась бы при небольших смещениях во время эксперимента. Если в качестве жёсткой рамы, на которой укрепляются щелевые устройства, использовать длинную стеклянную пластинку²⁵ (рис. 10), то относительное смещение щелей, расположенных на расстоянии одного метра, может быть доведено до значения, значительно меньшего 0,001 мм. Горизонтальность установки щелей контролируется с помощью небольшого чувствительного уровня, закреплённого на раме, несущей на себе щелевую систему.

Необходимость в дополнительной диафрагме может быть также продиктована следующими соображениями. В отличие от обычных световых лучей молекулярный пучок, проходя через установку, рассеивается вследствие наличия в ней остаточного газа.

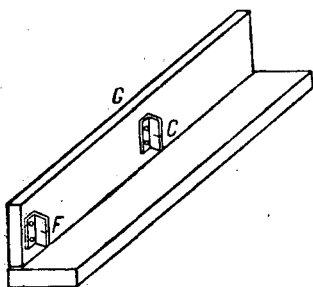


Рис. 10. Щелевая система, собранная на стеклянной пластине.

Наличие этого газа частично обусловливается несовершенством насосов, небольшими утечками и т. д., частично выделением газа горячими стенками печи и установки, которая также прогревается посредством излучения от печи, и частично — самим процессом испускания молекул из щели печи (см. раздел 3). В то время как первая группа причин может быть в настоящее время в значительной степени устранена

применением современных насосов и хорошей герметизацией установки, две другие группы всё же вызывают в непосредственной близости к печи некоторое повышение давления газа, для уменьшения которого необходимо принимать специальные меры. Печь должна быть окружена охлаждаемыми поверхностями и экранами, особенно в случаях, когда рабочая температура высока, и специальными кожухами с водяным охлаждением, если для образования пучка используется легко конденсируемое вещество. В случае, когда пучок образован газообразным веществом, последняя причина появления остаточного давления в камере может быть устранена только с помощью дополнительной откачки насосом, причём давление, которое установится в камере, будет определяться, как уже выше было указано, равновесием между эффузией и откачкой.

Дополнительная диафрагма даёт возможность разделить всю установку на две части²⁹. Одну мы будем называть камерой печи, а другую — коллиматорной камерой (рис. 11). Каждая камера соединена со своим насосом. Если по причинам, указанным выше, остаточное давление газа в непосредственной близости к печи (т. е. в камере печи)

равно p , то давление в коллиматорной камере может быть уменьшено по сравнению с p в R раз, где $R = W_p/W_F$, если W_F означает скорость прохождения газа через дополнительную диафрагму, а W_p — эффективная скорость откачки насоса коллиматорной камеры. Для того чтобы сделать фактор R возможно большим, нужно, чтобы дополнительная диафрагма обладала большим сопротивлением для проникающего через неё остаточного газа, что может быть достигнуто удлинением канала этой диафрагмы. Ширина дополнительной диафрагмы может быть сделана больше ширины отверстия печи, так что последнее продолжает служить источником; при таком соотношении размеров облегчается регулировка всего фокусирующего устройства. Если же отверстие печи не служит источником, то фокусирующая система состоит из следующих частей: отверстия печи, дополнительной диафрагмы — канала через перегородку между камерами печи и коллима-

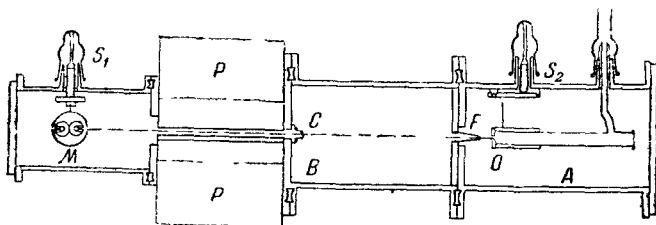


Рис. 11. Установка для получения пучков H_2 , разделённая на камеру печи A и коллиматорную камеру B . O — щель печи; F — дополнительная щель; C — коллиматорная щель; M — манометры; P — полюсы магнита; S_1, S_2 — регулировочные винты.

тора, отдельной диафрагмы, служащей источником, и коллиматорной щели. При таком составе фокусирующей системы форма пучка определяется последними двумя элементами.

Уменьшение интенсивности молекулярного пучка вследствие рассеивания на молекулах остаточного газа на расстоянии l от источника выражается формулой

$$I = I_0 e^{-\frac{l}{\lambda}} = I_0 \exp \left[-\frac{l_0}{\lambda_0} \right] \cdot \exp \left[-\frac{l_c}{\lambda_c} \right], \dots, \quad (5)$$

где λ_0 и λ_c представляют собой средние длины свободного пробега молекул пучка в рассеивающем газе в камерах печи и коллиматора и, соответственно, l_0 и l_c — длины пути пучка в этих камерах. Так как давление в камере печи всегда больше давления в коллиматорной камере, то $\lambda_c > \lambda_0$. Поэтому величина l_0 должна быть сделана возможно меньшей, особенно в случаях, когда пучок образован молекулами газа, и величина λ_0 обратно пропорциональна количеству газа, испускаемого из отверстия печи. Однако уменьшение расстояния между отверстием печи и разделительным каналом между камерами лимитируется тем обстоятельством, что молекулы, вылетающие из отверстия печи, отра-

жаются обратно по косинусоидальному закону от разделяющей стенки и вызывают этим дополнительное эффективное давление в камере печи, которое быстро растёт при уменьшении l_0 . В результате для l_0 существует некоторое оптимальное значение и для достижения максимальной интенсивности пучка геометрические размеры фокусирующей системы, аналогичной показанной на рис. 12, должны быть выбраны вполне определённым образом.

Из уравнения (5) следует также, что для получения пучка с достаточной интенсивностью средние длины свободного пробега молекул

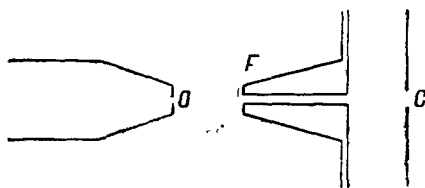


Рис. 12. Канал, служащий дополнительной диафрагмой.

пучка λ должны быть в несколько раз больше путей l , которые проходит пучок. Необходимо, кроме того, отметить, что в узком пучке молекула, отклонённая в результате столкновения всего на несколько угловых секунд, уйдёт из пучка. Значения λ , которые должны быть подставлены в уравнение (5), поэтому в несколько раз

меньше значений, рассчитанных при данном давлении по коэффициентам вязкости и теплопроводности³⁷. Опыты с молекулярными пучками дают полную возможность измерения действительного значения средней длины свободного пробега газовых молекул.

5. ДЕТЕКТОРЫ

Соображения по конструированию источников и коллиматорных систем, приведённые в предыдущих разделах, относятся, в той или иной степени, к технике получения любых молекулярных пучков, независимо от их природы. Что же касается техники регистрации пучков, то тут вопрос существенно зависит от химических и физических свойств вещества, молекулы которого образуют пучок. Вряд ли нужно ещё раз указывать на то, что чувствительность метода, использующего молекулярный пучок, в такой же степени зависит от интенсивности пучка, как и от чувствительности детектора, т. е. от минимального количества частиц, которое может быть обнаружено детектором. Иногда даже вводят понятие «действующей интенсивности» пучка в единицах показаний детектора. Так как интенсивность молекулярного пучка на расстоянии r , согласно уравнению (4a), обратно пропорциональна r^2 , то чувствительность детектора в каждом данном случае определяет максимально допустимую длину пучка. В этом мы снова находим аналогию с оптическими экспериментами.

Так же, как и в оптике, в технике молекулярных пучков существуют детекторы интегрального типа, аналогичные фотографической пластинке, и детекторы с непосредственной регистрацией, соответствующие фотоэлементам, термостолбикам или болометрам в оптике. Мы начнём наш обзор с интегральных детекторов.

[Конденсационные детекторы

В первых опытах с молекулярными пучками¹² на пути молекул пучка устанавливалась стеклянная пластинка. Попадающие на неё молекулы образовывали осадок («изображение»), форма которого соответствовала поперечному сечению пучка. В качестве детекторной «мишени» может также служить тщательно отполированная металлическая пластинка. Если экспозиция достаточно длительная, то этот осадок становится видимым. Если же экспозиция по каким-либо причинам должна быть прервана до того, как осадок образует видимое изображение, то часто возможно «проявить» это невидимое изображение с помощью процессов, аналогичных проявлению латентного изображения на фотографической пластинке.

Ясно, что этот метод применим только в том случае, если вещество, из молекул которого состоит пучок, конденсируется при температуре детекторной пластинки. Так, например, для пучков атомов серебра, применённых в классических экспериментах^{31,60}, это требование выполнялось при комнатной температуре пластинки. В общем случае всегда существует определённая максимальная температура пластинки, при которой ещё происходит конденсация вещества на её поверхности. Можно было бы ожидать, что эта критическая температура конденсации определяется только соотношением давления насыщенного пара вещества пучка при данной температуре пластинки и давлением в пучке около пластинки. Однако такой непосредственной связи нет. Правда, после того как на поверхности пластинки осадок уже образовался, условие увеличения последнего состоит только в том, чтобы эффективное давление в пучке около детектора было больше давления насыщенного пара исследуемого вещества; однако для образования первых следов осадка температура пластинки должна быть значительно ниже и её значение зависит не только от вещества пучка и материала пластинки, но также и от интенсивности пучка и его геометрических размеров, в особенности от ширины^{16,17}. При некоторых условиях эксперимента возможна не только полная конденсация на пластинке или полное отражение пучка от последней, но также и частичная конденсация. В этом случае лишь центральная часть пучка образует осадок на пластинке, в то время как от краёв пучка, а также от рассеянных молекул следов на пластинке не остаётся. Это возможно в случае, если температура пластинки достаточно низка для того, чтобы пучок с большей интенсивностью конденсировался, но слишком высока для конденсации частей пучка с меньшей интенсивностью, независимо от длительности экспозиции. Явление это непосредственно связано с существованием промежуточной фазы в процессе конденсации⁴⁴. Молекулы, попадающие на пластинку, не сразу оседают на ней, образуя частицы твёрдой фазы, а продолжают двигаться вдоль её поверхности, в виде двухмерного газа. Такое движение молекул продолжается до тех пор, пока они либо уйдут с поверхности

пластинки, либо, встретившись с другими молекулами, образуют комплексы больших размеров, которые уже окончательно оседают на ней⁶⁷. Поэтому очень тонкие осадки не представляют собой однородных слоёв, а состоят из многих отдельных кристалликов, каждый из которых представляет собой скопление большого числа атомов или молекул (рис. 13). Это было непосредственно подтверждено исследованиями структуры осадков с помощью ультрамикроскопа¹⁵. Изучение структуры осадков указывает на исключительную чувствительность конденсационного метода детектирования. В классических опытах (серебро на стекле) осадки, толщина которых превышала двухатомный слой,

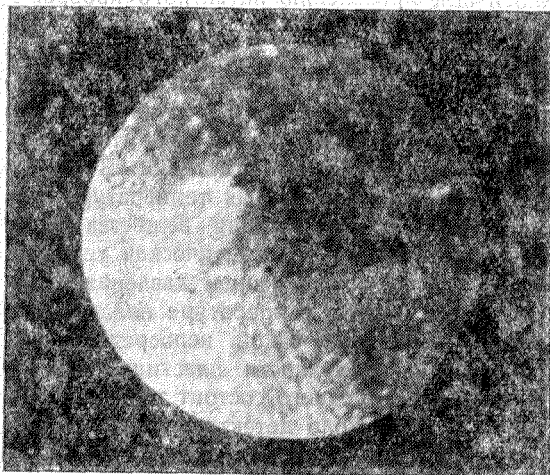


Рис. 13. Структура тонких осадков.

были уже непосредственно видны, а осадки меньшей толщины могли быть обнаружены проявлением¹⁴.

Конденсационный метод регистрации имеет большое преимущество перед всеми другими ввиду своей простоты; этот метод может быть применён к пучкам, состоящим из молекул любых веществ, кроме газообразных, если только обеспечить достаточное охлаждение пластинки. Исследование проэкспонированной пластинки производится либо вне

установки, либо внутри её; в последнем случае используется специальная призма и микроскоп с небольшим увеличением. Способ исследования пластинки в самой установке не только позволяет наблюдать процесс образования осадка, но и вообще является незаменимым, когда изображение на воздухе портится вследствие испарения осадка. Если интенсивность пучка настолько мала, что видимое изображение не образуется, то пластинка после экспонирования подвергается проявлению. Проявитель для металлических осадков на стекле состоит из раствора 1 — 2-процентного гидрохинона в воде, к которому добавляется небольшое количество гуммиарабика в качестве защитного коллоида и несколько капель 1-процентного раствора ляписа. «Проявление» изображения основано на том, что атомное серебро, которое образуется в этом растворе, в особенности хорошо осаждается на тех местах пластинки, на которых уже есть налёт металла, образованный конденсацией пучка. Обычно изображение становится видимым через

несколько минут после погружения пластинки в проявитель. Есть также другой метод проявления, обладающий даже большей чувствительностью, для осуществления которого не нужно извлекать пластинку из установки; в этом методе используется свойство паров конденсироваться на тех небольших кристалликах осадка, из которых состоит невидимое изображение. Для этой цели с успехом могут быть применены пары воды, ртути или кадмия или табачный дым.

Основной недостаток конденсационного метода регистрации заключается в том, что, несмотря на все попытки, использовать его для количественных измерений интенсивности не удалось. За исключением случаев, когда получаются очень толстые осадки, зависимость между толщиной осадка и интенсивностью пучка неизвестна и, по всей вероятности, весьма сложна ввиду сложности процесса конденсации. Наиболее удачными являются попытки, использующие в качестве меры интенсивности пучка время появления изображения на пластинке³⁸, и хотя такой способ безусловно непригоден для абсолютных измерений интенсивности, он, тем не менее, может быть применен для определения относительных интенсивностей. Этот метод часто используется при определении участков равной интенсивности в пучках, прошедших через отклоняющие поля¹⁷.

Химические детекторы

Рассматриваемый ниже метод регистрации годен только для таких пучков, которые состоят из химически активных молекул, способных произвести заметные изменения на поверхности детектора. Так, например, атомы водорода могут быть обнаружены с помощью реакции восстановления на «мишени» из MoO_3 ^{34,68} или WO_3 , а атомный кислород с помощью реакции окисления PbO в PbO_2 ⁴². Во всех перечисленных случаях имеет место изменение окраски тех участков детекторной мишени, на которые попал пучок. Способ химической регистрации оказывается полезным также и в других случаях, в особенности для пучков из нестабильных молекул, например, из свободных радикалов.

Интегральные методы регистрации, описанные в двух последних разделах, играли особо важную роль на ранней стадии развития техники молекулярных пучков благодаря своей простоте и хорошей чувствительности. Однако, как уже было указано, с помощью этих методов с трудом осуществимы даже полуквантитативные измерения и потому в настоящее время они в значительной степени вытеснены методами непосредственной регистрации. Это вызвано тем, что современная физика требует от экспериментов с молекулярными пучками точного знания распределения интенсивности в пучке.

Многочисленные детекторы прямого счёта, нашедшие себе исключительное применение в работах с молекулярными пучками, можно разделить на группу детекторов с поверхностной ионизацией и группу детекторов манометрического типа. Регистраторы первой группы при-

меняются для атомов с низкими потенциалами ионизации, например для щелочных металлов, Ва, Са и Іп, или для пучков молекул, содержащих атомы этих веществ; вторая группа применяется в тех случаях, когда веществами, образующими пучок, являются газы или пары с низкой температурой конденсации. В специальных случаях применялись детекторы прямого отсчёта иных типов; возможно, что некоторые из них найдут себе более широкое применение.

Детекторы с ионизацией на поверхности

Если атом щелочного металла, скажем цезия, встретит на своём пути горячую поверхность вольфрамовой нити, то он может отдать ей один электрон и отскочить от этой поверхности уже в виде положительного иона цезия⁴⁶. Эти ионы можно собирать на специальном «коллекторном» электроде; для этого на нём должен быть отрицательный потенциал относительно вольфрамовой нити. Величина протекающего вследствие этого ионного тока даёт непосредственно число атомов, попадающих в секунду на детекторную нить.

Механизм поверхностной ионизации вкратце состоит в следующем^{46,48}. Если I — потенциал ионизации атома, попавшего на поверхность детекторной нити — меньше энергии связи электрона на поверхности нити (работа выхода Φ), то существует определённая вероятность того, что атом при ударе о поверхность нити потеряет свой валентный электрон, и если температура этой поверхности достаточно высока, отскочит от неё уже в виде положительного иона. Отношение числа ионов n^+ к числу нейтральных атомов n , покидающих поверхность, равно

$$n^+/n = \exp(\Phi - I)/kT, \quad (6)$$

где $k = 8,5 \cdot 10^{-4}$ электрон-вольт на градус — постоянная Больцмана, а I и Φ измеряются в одних и тех же единицах. При $T = 1200^\circ \text{K}$ $kT \approx 0,1$ электрон-вольт и если $\Phi - I = 0,5$ электрон-вольт, то $\frac{n^+}{n} = e^5 = 148$, что означает, что практически каждый атом, попадающий на детектор, ионизуется. Для поверхности вольфрама, свободного от примеси тория, работа выхода Φ равна 4,48 электрон-вольт, а следовательно, указанное выше соотношение Φ и I имеет место для цезия, у которого I равно 3,9 электрон-вольт. Для К и Rb, у которых $I = 4,1$ электрон-вольт, $\frac{n^+}{n} = e^{0,8} = 45$, что также означает практически стопроцентную ионизацию, однако, например, для Na ($I = 5,13$ eV) и Li ($I = 5,37$ eV) проволока из чистого вольфрама уже не может служить детектором. Окислируя поверхность вольфрама, можно значительно увеличить работу выхода и таким способом регистрировать атомы, потенциалы ионизации которых достигают шести электрон-вольт⁴⁶. Для окисливания вольфрамовая проволока нагревается до 1500°K и помещается на несколько минут

Если расстояние между детектором и щелью печи равно 200 см, давление в печи 0,1 мм, а температура печи 450° К, то число молей, попадающих в секунду на детектор, в соответствии с уравнением (4а) равно

$$N_{\sigma} = \frac{5,83 \cdot 10^{-2} \times 6 \cdot 10^{-4} \times 10^{-1} \times 6 \cdot 10^{-4}}{\pi \cdot 4 \cdot 10^{-4} (132 \times 450)^{1/2}} = 7,6 \cdot 10^{-17} \text{ моль/сек.}$$

Эта величина соответствует ионному току в детекторе, равному $7,35 \cdot 10^{-12}$ ампер или отклонению гальванометра на $2 \cdot 10^4$ мм, если работает усилитель, схема которого была приведена выше. Для измерения распределения интенсивности в пучке необходимо, чтобы можно

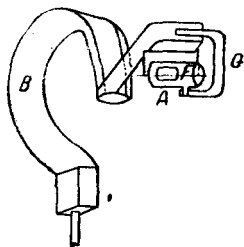


Рис. 15. Детектор с поверхностной ионизацией. В — трубка Бурдона; F — нить накала; А — анодный цилиндр; Q — кварцевый изолятор.

было перемещать детекторную нить параллельно самой себе в направлении, перпендикулярном пучку. Можно укрепить детекторную нить на вращающемся суппорте с некоторым эксцентриситетом относительно его оси или использовать какое-нибудь механическое устройство с микрометрическими винтами, ползунками и рычагами. Недавно для этого была применена очень удачная и своеобразная конструкция²⁶: детекторное устройство было закреплено на свободном конце трубки Бурдона, взятой с обычного манометра (рис. 15); изменение давления внутри трубки на 1 см Hg вызывает смещение свободного конца почти точно на одну сотую миллиметра, а так как изменение давления может быть проконтролировано с точностью до нескольких

десятых долей мм Hg, то точность, с которой фиксируется перемещение детекторной нити, превышает 1/1000 мм. Этот метод допускает регулировку положения детектора на расстоянии и оказался на практике весьма точным и легко осуществимым.

Манометрические детекторы

Если пучок молекул не конденсирующегося в условиях эксперимента вещества пропустить через узкую щель в камеру, закрытую со всех сторон, то давление в этом сосуде будет возрастать до тех пор, пока между влетающими в щель молекулами пучка и молекулами выходящего через ту же щель газа не установится равновесие³⁷. Это увеличение давления в камере обусловлено тем обстоятельством, что, в то время как молекулы, влетающие в сосуд (молекулы пучка), имеют скорости, направленные в одну сторону, распределение скоростей молекул, покидающих сосуд, подчинено законам эффузии газа, ибо влетающие в сосуд молекулы пучка, отражаясь от стенок по косинусоидальному закону, приобретают скорости с любыми направлениями. Число молекул n_i , влетающих в щель, может быть рассчитано по уравнениям

(4 и 4а), так что

$$n_i = P_0 a a' / [(2\pi m k T_0)^{1/2} \pi r^2],$$

где P_0 — давление в печи, a — площадь щели печи, a' — площадь щели детектора, а r — расстояние между щелями печи и детектора. Число молекул, вылетающих из щели детектора, в соответствии с уравнением (2) равно:

$$n_e = P_D a' / (2\pi m k T')^{1/2},$$

где P_D есть давление в камере детектора, соответствующее равновесию, а T' — температура в камере. Таким образом, давление, при котором наступает равновесие, может быть найдено из условия $n_i = n_e$, а именно,

$$P_D = (P_0 a / \pi r^2) \cdot (T' / T_0)^{1/2}. \quad (7)$$

Если в качестве примера взять пучок гелия и значения $a = 10^{-3} \text{ см}^2$, $r = 20 \text{ см}$, $P_0 = 1 \text{ мм Hg}$, то величина P_D получится равной приблизительно 10^{-6} мм Hg . Можно, однако, увеличить P_D в значительной степени, если детекторную щель заменить длинным узким каналом. При этом число n_i не изменится, а n_e уменьшится в K раз, где

$$K = \frac{l}{b} \frac{1}{0,5 + 2,3 \log(2a/b)},$$

что представляет собой отношение сопротивления газовому потоку канала шириной b , высотой a и длиной l к сопротивлению щели с той же площадью поперечного сечения⁵⁹. Практически удаётся сделать K равным около 50, так что давление в камере P_D , в случае нашего примера, может быть доведено до $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм Hg}$.

В современных исследованиях точность измерения интенсивности пучка должна быть такова, чтобы ошибка не превышала одной тысячной измеряемой величины; интенсивности отклонённых частей пучка, часто составляющих не более 1% от первоначального пучка, также необходимо измерять с высокой степенью точности. Поэтому манометр для измерения P_D должен обладать чувствительностью до $10^{-8} - 10^{-9} \text{ мм Hg}$. При этом абсолютное значение давления в манометрической камере, имеющее тот же порядок, что и давление в коллиматорной камере, т. е. около 10^{-6} мм Hg , флуктуирует в пределах нескольких процентов вследствие несовершенства насоса. Таким образом, манометрическая система должна регистрировать изменения давления на величину порядка 10^{-9} мм Hg при абсолютном значении давления от 10^{-5} до 10^{-6} мм Hg , да ещё при наличии флуктуаций давления в окружающей среде. Проблема эта может быть решена с помощью установки второго детектора с отдельным манометром, причём входное отверстие щели или канала второй детекторной камеры должно быть направлено так, чтобы молекулярный пучок туда не попал. Тогда влияние флуктуаций давления в установке, одинаково-

воздействующих на обе манометрические системы, может быть исключено с помощью компенсационной схемы³⁷.

В качестве манометров с высокой чувствительностью применяются и ионизационные приборы и приборы с накаливаемой нитью (манометры Пирани). Манометры первой группы более чувствительны к тяжёлым атомам с низким значением потенциала ионизации (Hg), манометры Пирани применяются в основном для лёгких газов, как, например, He, H₂, и т. д. Эффективная компенсация значительно легче осуществляется с помощью манометров с накаливаемой нитью. Поэтому эти манометры применяются значительно чаще других и только о них и будет идти речь впереди.

До того как манометры Пирани были применены в опытах с молекулярными пучками, было известно из литературы, что они обладают чувствительностью к давлениям порядка 10^{-5} мм Hg, так что использование этих манометров для исследований молекулярных пучков упиралось в необходимость увеличения их чувствительности по крайней мере в 1000 раз. Для того чтобы понять, как это было достигнуто, полезно разобраться хотя бы в приближённой теории этого прибора^{13, 37}. Принцип, использованный в манометрах Пирани, заключается в том, что температура нити, нагреваемой источником с постоянной мощностью, зависит от давления окружающего газа. Регистрируя изменение температуры нити по изменениям её омического сопротивления, мы можем, таким образом, судить об изменениях давления вокруг нити. Температура нити, соответствующая тепловому равновесию, определяется условием равенства энергии, выделяемой током накала, и энергии тепловых потерь, состоящей из: а) потерь вследствие теплопроводности окружающего газа, б) потерь на излучение и в) потерь вследствие теплопроводности концов нити. Лишь первая часть тепловых потерь зависит от давления газа (а именно, при достаточно низких давлениях, которые и имеют место в опытах с молекулярными пучками, пропорциональна p). Поэтому для повышения чувствительности манометра необходимо сделать так, чтобы потери тепла из-за теплопроводности окружающего газа были возможно большими и, во всяком случае, во много раз превосходили бы все остальные виды потерь. Доля тепловой энергии, теряемая на концах нити, может быть сделана ничтожно малой, если длина нити велика по сравнению с её поперечными размерами, а сама нить сделана в виде тоненькой ленты для увеличения её поверхности. Энергия, теряемая из-за теплопроводности окружающего газа, равна

$$E_c = \frac{1}{4} \pi a^2 (T_s - T') a (C_g / N_A), \quad (8)$$

где a — числовой коэффициент, C_g — молярная теплоёмкость, N_A — число Авогадро, T — температура нити, T' — температура стенок камеры и a — площадь поверхности нити. Наконец, энергия, теряемая на излучение, равна

$$E_R = \epsilon \sigma (T^4 - T'^4) a, \quad (9)$$

где ε — излучательная способность, а σ — константа радиации. Пренебрегая потерями тепла на концах нити, мы можем условие теплового равновесия, в случае постоянной энергии подогрева E , записать следующим образом:

$$E = E_R + E_C = a [\varepsilon_A (T^4 - T'^4) + B \sigma (T - T')]. \quad (10)$$

Здесь A и B — постоянные, которые можно получить из уравнений (8), (9) и (2). Из уравнения (10) следует, что так как для повышения чувствительности манометра E_C должно быть сделано значительно больше E_R , то коэффициент α материала нити должен быть по возможности больше, а ε — по возможности меньше. Это требование не всегда легко выполнить, так как хорошо отполированные поверхности обладают не только малой излучательной способностью ε , но, как правило, и малым коэффициентом α . Кроме того, рабочая температура нити должна быть низкой, а разность температур нити и стенок камеры по возможности большей. Для этого весь манометр погружается в сосуд с жидким воздухом,



Рис. 16. Манометр Пирани (стекло).



Рис. 17. Манометр Пирани с малым объемом. S — детекторная щель; I — изолятор.

так что температура накаливаемой нити оказывается ниже комнатной. Хорошим материалом для изготовления нити накала является никель, обладающий очень большим температурным коэффициентом сопротивления. Никель достаточно мягок, что даёт возможность легко прокатать никелевую проволоку в тонкую ленту; практически были использованы ленты толщиной около 0,3 микрона. На рис. 16 и 17 показаны два манометра такого типа. Первый манометр³⁷, выполненный из стекла, укрепляется снаружи вакуумного кожуха экспериментальной установки и соединяется с детекторной щелью с помощью тонкой трубки; второй²⁹ сделан в металлическом футляре, помещается внутрь установки и охлаждается благодаря теплопроводности металла с помощью жидкого воздуха. Применение схемы компенсации уменьшает не только влияние колебаний давления в коллиматорной камере, но и влияние температурных колебаний, а также значительно уменьшает «ползание» нуля при прогреве манометров, пока не достигнуто температурное равновесие. Для осуществления компенсации оба манометра помещаются в одну температурную баню, либо, в случае металлической конструкции, просто заделываются в один медный блок, а нити их включаются в противоположные плечи моста Уитстона. Другие два плеча моста обычно во время эксперимента поддерживаются постоянными и, таким образом, показания гальванометра, включённого в диагональ моста, целиком относятся за счёт изменения

сопротивления нити манометра, регистрирующего пучок. Для непрерывного контроля установки нуля по пути молекулярного пучка монтируется подвижная заслонка, и отсчеты берутся через равные промежутки времени то с открытой, то с закрытой заслонкой. Чтобы можно было измерять одновременно и отклонения основного пучка и отклонения отдельных молекул, гальванометр снабжается шунтом Аэртона.

Время, необходимое для установления равновесия в манометре, зависит от трёх факторов. Оно увеличивается с ростом объема камеры детектора, включая объем самого манометра, и с ростом сопротивления потоку детекторной щели или канала и уменьшается с ростом температуры нити. Для получения большего K (~ 50) объем манометра должен быть весьма малым ($\sim 1 \text{ см}^3$); при этом повышение чувствительности детектора, которое, согласно уравнению (10), может быть достигнуто за счет уменьшения температуры нити, практически ограничено одновременным возрастанием времени установления показаний. Следует отметить, что это время установления равновесия также пропорционально $\sqrt{M}$ газа, а эффект абсорбции газа стенками манометра может настолько увеличить это время, что использование манометра станет невозможным. В качестве разумного предела следует принять требование, чтобы время, в течение которого устанавливается показание, равное 99% от равновесного, не должно превышать одной минуты. Наилучшие условия для работы определяются обычно непосредственным подбором на опыте.

В установках для исследования молекулярных пучков обычно предусматривается возможность перемещения детекторной щели в плоскости сечения пучка; при этом детектор перемещается либо вместе с манометром, либо, если обеспечено гибкое соединение между ними, без манометра. Система для смещения детектора может быть осуществлена с помощью разного рода шарниров, микрометрических винтов и т. п.

Тепловые детекторы

В эту группу входят различные устройства, использующие для регистрации молекулярного пучка его тепловую энергию. Ни одно из этих устройств не нашло себе широкого применения, однако они были использованы в некоторых случаях для исследования специфических проблем, когда более совершенные методы оказались непригодными. Из них следует упомянуть о радиометре^{8, 49}, который может быть сконструирован с расчетом на малое время установления равновесия и чувствительность порядка 0,1 радиана отклонения на микродину. Молекулярный пучок высотой в 1 см обладает на расстоянии 10 см от источника, при наилучших условиях режима в печи, давлением порядка $10 \text{ дин}^{-2}/\text{см}^2$ на детекторе. Таким образом, радиометр может быть применен в качестве детектора прямого отсчета для коротких пучков, однако чувствительность этого метода

значительно уступает чувствительности методов, описанных в предыдущих разделах.

Термоэлементы и болометры обладают слишком малой чувствительностью для регистрации таких малых порций энергии, какими обладают молекулы пучка, однако они могут быть использованы в случаях, когда при взаимодействии пучка с поверхностью «мишени» детектора выделяется теплота от какой-нибудь химической реакции. Так, например, это имеет место для пучков атомного водорода или кислорода, которые при попадании на поверхность детектора выделяют химическую тепловую энергию порядка 10^5 кал/моль , в то время как кинетическая энергия таких пучков составляет всего $\sim 10^3 \text{ кал/моль}$. Таким же способом может быть осуществлена регистрация пучков, состоящих из свободных радикалов. Наконец, в качестве своеобразного болометра, предназначенного для обнаружения конденсирующихся веществ, была применена узенькая полоска из никеля; при этом использовалось тепло, выделяемое при сублимации, которое составляет около 10^4 кал/моль ²².

Детекторы с пространственным зарядом

Все описанные до сих пор детекторы пригодны для измерения молекулярных пучков, образованных лишь определёнными веществами; детекторы с поверхностной ионизацией и манометры с накаливаемой нитью имеют один и тот же круг применения. Однако существует целый ряд веществ, для которых все описанные способы регистрации оказываются непригодными. Теперь мы опишем метод, не разработанный ещё пока в деталях, однако обещающий стать универсальным средством измерения пучков. В основу этого метода положено свойство положительных ионов разрушать облако электронного пространственного заряда²⁵. Если по оси положительно заряженного анодного цилиндра расположить накаливаемую вольфрамовую нить, излучающую электроны (рис. 18), то при данном напряжении и достаточно высокой температуре нити величина электронного тока будет ограничена вследствие образования вокруг нити облака отрицательного пространственного заряда. Если в цилиндр попадают извне молекулы газа, то они ионизируются вследствие столкновений с быстролетающими электронами; образованные при этом положительные ионы частично нейтрализуют отрицательный заряд пространственного облака вокруг нити, и анодный ток вследствие этого возрастает. Этот эффект, который производят ионы газа, в значительной степени усиливается тем обстоятельством, что ионы не достигают сразу катода, а движутся вдоль нити

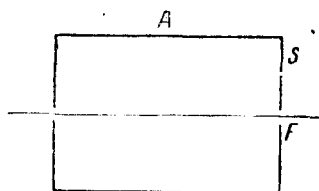


Рис. 18. Детектор с пространственным зарядом (камера Кингдона). *F* — нить накала; *A* — анодный цилиндр; *S* — детекторная щель.

по спиральным траекториям. Эффект можно ещё больше усилить, если анодный цилиндр полностью закрыть с обоих концов и оставить лишь два отверстия, через которые проходит нить, и щель, через которую выпускаются молекулы пучка. Дело в том, что, как и в случае разобранных выше манометрических детекторов, попадание молекул пучка в образовавшуюся «камеру» вызывает возрастание давления в ней (если считать, что на стенках цилиндра не происходит конденсации), что способствует разрушению пространственного заряда. Для ионизации влетающих в «камеру» молекул необходимо лишь, чтобы приложенное к анодному цилиндру напряжение было бы больше потенциала ионизации этих молекул. При оптимальных условиях режима пары ртути, находящиеся под давлением 10^{-8} мм могут вызвать увеличение анодного тока, вследствие частичного разрушения пространственного электронного облака, на 0,15 мА. Используя вторую такую камеру и компенсационную схему, мы можем, во-первых, избавиться от начального анодного тока и, во-вторых, освободиться от влияния флуктуационных изменений давления в установке.

Детекторы с пространственным зарядом были впервые использованы для пучков атомов ртути, для которых до того вообще не существовало удовлетворительных методов регистрации; детектор оказался весьма чувствительным, способным отмечать присутствие паров ртути с давлением порядка 10^{-11} мм Hg в камере. Этот метод, по всей вероятности, будет вполне универсальным, так как молекулы и атомы любых веществ ионизируются под действием потока электронов. Если вещество пучка конденсируется при комнатной температуре, то температура стенок камеры может быть поднята выше критической температуры конденсации за счёт использования теплового эффекта электронной бомбардировки. Удачные эксперименты были проведены с пучками молекул органических веществ, в том числе с бензофеноном²³ и с некоторыми метиловыми солями галоидов²². Всё же следует подчеркнуть, что требуется ещё существенная техническая разработка этого метода. Во всяком случае, полученные до сих пор результаты обещают многое.

6. ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА

Совершенно очевидно, что для сохранения интенсивности и геометрической формы молекулярного пучка необходимо, чтобы рассеяние составляющих его молекул в остаточном газе в установке не было значительным. Поэтому чрезвычайно важно поддерживать внутри установки такое низкое давление, чтобы средняя длина свободного пути λ молекул пучка была в несколько раз больше реальной длины пучка l . (Если $\lambda = l$, то только 36%, или $1/e$ часть молекул, вылетающих из источника, достигнут детектора.) Как уже было указано в разделе 3, давление внутри установки повышается вследствие наполнения её молекулами пучка; следовательно, необходимо обеспечить непрерывное удаление этих молекул. Если вещество, молекулы которого образую

пучок, легко конденсируется, то для этой цели весьма целесообразно применение больших ловушек, охлаждаемых жидким воздухом (1 см^2 охлажденной поверхности, в случае конденсирующихся паров, обладает эффективностью, соответствующей скорости откачки насоса около 11 л в секунду). Если же вещество, из молекул которого состоит пучок, газообразное, то необходимы насосы с большими скоростями откачки; при этом сечения всех соединительных труб, пароприемников и т. п. должны быть достаточно большими, так чтобы эффективная скорость откачки из установки могла составлять от 10 до 100 л в секунду. Если вспомнить, что длина молекулярного пучка, составлявшая в ранних экспериментах Штерна всего 6 см , ныне может быть более двух метров, то можно понять, что это стало возможным только благодаря быстрому прогрессу вакуумной техники. К конструкции вакуумного кожуха установки для получения молекулярного пучка приложимы общие принципы вакуумной техники; специфической чертой является разделение установки на камеру печи и коллиматорную камеру, которые откачиваются отдельными насосами, так что всегда есть возможность во второй камере поддерживать более высокий вакуум, чем в первой. Поэтому, как уже было упомянуто ранее, длина пучка в камере печи должна быть сделана возможно более короткой, а обе камеры должны быть соединены длинным узким каналом с большим сопротивлением потоку. Мы ограничимся этими общими соображениями; трудно дать сколько-нибудь сжатый обзор конкретных конструкций, так как почти в каждом случае исследования определенной проблемы конструкция установки разрабатывалась заново.

7. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПУЧКАМИ

В задачу этой статьи не входит описание деталей экспериментальных проблем, решаемых с помощью метода молекулярных пучков. Поэтому мы остановимся лишь на основных характерных чертах, свойственных работам с молекулярными пучками. В основном метод молекулярных пучков даёт возможность исследовать эффекты воздействия физических сил на отдельные атомы или молекулы, причём эти эффекты наблюдаются непосредственно, а сам метод, по крайней мере в принципе, исключительно прост. Цели, которые преследуются в работах с молекулярными пучками, можно разделить на две группы: а) непосредственная экспериментальная проверка теоретических положений фундаментальной важности и б) измерения различных параметров атомов или молекул. В некоторых случаях эти параметры не могут быть измерены другим способом; в других случаях метод молекулярных пучков обладает большей чувствительностью и даёт более точные результаты.

В числе проблем первой группы, решённых с помощью метода молекулярных пучков, — подтверждение прямолинейного движения молекул газа¹²; измерение распределения скоростей молекул в пучке^{8, 43, 60};

непосредственная демонстрация пространственного квантования молекул (опыт Штерна-Герлаха)⁸¹; проверка волновых свойств частиц материи¹⁹ и подтверждение уравнения де-Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$ ²⁰, а также множество других важнейших проблем. Ко второй группе относятся измерения электрических и магнитных моментов атомов и молекул, эффективных сечений молекулярных столкновений и имеющие исключительное значение измерения спиновых и магнитных моментов ядер.

Опыты с молекулярными пучками во многом аналогичны оптическим экспериментам. Это очевидно уже из рассмотрения схемы получения пучка с помощью источника и системы коллиматорных щелей. Однако эта аналогия становится ещё более полной с точки зрения теории де-Бройля, которая связывает с движением частицы с массой m и скоростью v существование волны длиной $\lambda = \frac{h}{mv}$. Мы можем говорить о «геометрической оптике» молекулярного пучка, когда волновые свойства частиц незначительны, и о «волновой механике» молекулярного пучка, если необходимо учитывать эти волновые свойства.

Обычный молекулярный пучок состоит из молекул с широким диапазоном скоростей и потому соответствует белому свету. Спектр скоростей в пучке выражается исправленным законом распределения Максвелла⁶¹

$$dN/N_0 = (2v^3/\alpha^3) \exp(-v^2/\alpha^2) d(v/\alpha), \quad (11)$$

где dN/N_0 — доля молекул пучка, скорости которых лежат в пределах v и $v + dv$, а $\alpha = (2RT/M)^{1/2}$ есть наиболее вероятная скорость. («Исправление» закона Максвелла для случая пучка состоит в замене v^2 на v^3 . Это необходимо, так как вероятность того, что молекула вылетит из щели печи, пропорциональна v .)

Монохроматор

Эксперименты в оптике значительно упрощаются при использовании монохроматического света. То же самое в принципе справедливо и в технике молекулярных пучков. Разумеется, не существует источников, которые бы давали монохроматический молекулярный пучок, т. е. такой пучок, все молекулы которого обладали бы одинаковыми скоростями. Монохроматизация молекулярных пучков может быть осуществлена либо сортировкой молекул по скоростям с помощью специальных механических приспособлений²⁰, либо развёртыванием пучка с помощью каких-либо отклоняющих сил в «спектр» и выделением определённого участка этого спектра с помощью специальной щели^{20, 55}. Второй метод вполне аналогичен оптической монохроматизации и о нём будет идти речь в соответствующем разделе. Здесь же мы затронем подробнее вопрос о первом методе, имеющем много общего с опытом Физо для определения скорости света.

Пусть два диска, каждый из которых имеет на краю узкую короткую щель, направленную по радиусу, вращаются на общей оси. Такое устройство располагается либо перед, либо позади коллиматорной щели установки для получения молекулярного пучка. Если щель во втором диске сдвинута относительно щели первого диска на угол θ (в сторону, обратную по отношению к направлению вращения), то через обе щели смогут пролететь только некоторые молекулы, а именно молекулы, обладающие такими скоростями, что за время Δt , в течение которого они пролетят расстояние между двумя дисками l , диски повернутся на угол θ . Если скорость молекул равна v , а угловая скорость вращения дисков ω , то мы получим уравнение

$$(\Delta t = \frac{l}{v} = \frac{\theta}{\omega} \quad (12)$$

Если ширина щелей, измеренная в радианах, равна γ , то скорости молекул, которые смогут пролететь через обе щели, заключены между v_1 и v_2 , равными

$$v_1 = \frac{\omega l}{\theta - \gamma} \quad \text{и} \quad v_2 = \frac{\omega l}{\theta + \gamma} \quad (13)$$

Для отбора молекул, обладающих скоростями в пределах от v_1 до v_2 , необходимо подобрать значения γ и l так, чтобы они удовлетворяли соотношениям

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\gamma(v_1 v_2)}{l(v_1 - v_2)} \quad (14)$$

и

$$\theta = \gamma(v_1 + v_2)/(v_1 - v_2). \quad (15)$$

На практике оба диска снабжаются большим числом радиальных щелей, отстоящих друг от друга на равное число угловых градусов, а диски установлены таким образом, что все щели одного диска параллельны соответствующим щелям другого. Перенумеруем все щели, начиная от какого-нибудь радиуса, и рассмотрим молекулы, которые пролетают через щель i на первом диске и щель $i+1$ на втором; для таких молекул $\theta = \frac{2\pi}{n}$. Доля общего числа молекул пучка, которые пройдут через щели первого диска, составляет $\gamma/(2\pi/n)$; поэтому важно, чтобы число щелей n было как можно больше.

Следует отметить, что, кроме упомянутых молекул, через оба диска будут проходить и более медленные молекулы, а именно молекулы, которые попадут в $(i+2), \dots, (i+k)$ щели второго диска. Для таких молекул $\theta = k \frac{2\pi}{n}$. Они соответствуют спектру «более высокого порядка». Если, по условиям опыта, нужен спектр лишь вполне определённого порядка, то для этого устанавливаются дополнительные диски. Выбирая спектр более высокого порядка, мы можем увеличить

разрешающую способность этого молекулярного спектрографа, не уменьшая интенсивности пучка.

В качестве числового примера возьмём данные из реальной экспериментальной установки²⁰: $l = 3,1$ см, $n = 408$, $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$, $\nu = 133$ об/сек., $v_1 = 1,93 \cdot 10^5$ см/сек и $v_2 = 1,49 \cdot 10^5$ см/сек.

Отражение

Уже первые исследования законов отражения молекул подтвердили справедливость косинусоидального закона даже для случаев хорошо отполированных поверхностей⁴⁰. С точки зрения теории де-Бройля, этот факт не является неожиданным, так как порядок длин волн, связанных, согласно этой теории, с движением молекул пучка, колеблется около 10^{-8} см, так что для них даже самым тщательным образом отполированная поверхность является шероховатой. Известно, однако, что даже от шероховатых поверхностей свет может отражаться по зеркальному закону, если луч падает на поверхность под малым углом к ней. Были проделаны соответствующие эксперименты с отражением пучков H_2 от зеркальных металлических поверхностей под углами от 0,5 до $3 \cdot 10^{-3}$ радиана³⁷. Результаты этих опытов полностью подтвердили ожидаемый эффект. Интенсивность отражённого пучка (коэффициент отражения) быстро возрастала при уменьшении угла, под которым пучок падал на отражающую поверхность, от 0,75% при угле $2,25 \cdot 10^{-3}$ радиана до 6% при $1 \cdot 10^{-3}$ радиана. При уменьшении температуры пучка, а следовательно, с увеличением средней длины волны де-Бройля коэффициент отражения также возрастал. Эти эксперименты дали первые доказательства существования волновых свойств молекулярных пучков. Однако значительно более полные сведения о волновых свойствах движущихся частиц были получены в результате опытов, описанных ниже.

Преломление

Отклонение молекулярного пучка в силовом поле аналогично преломлению луча в геометрической оптике. Мы будем различать два случая: движение частиц в пространстве с непрерывно изменяющимся коэффициентом преломления n и переход частицы из области с коэффициентом преломления n_1 , в область с коэффициентом преломления n_2 . Первый случай наиболее часто имеет место в опытах с молекулярными пучками; второй — чаще всего рассматривается в геометрической оптике, однако и он был осуществлён в некоторых опытах с пучками. В качестве примера первого случая мы можем рассмотреть движение частицы в поле силы тяжести. Траектория такой частицы может быть легко рассчитана с помощью обычных уравнений механики, однако мы можем этот вопрос исследовать также и методами геометрической оптики. При таком рассмотрении связь между коэффициентом преломления, с одной стороны, и потенциальной энергией частицы в по-

ле U и полной энергией частицы E , с другой, выражается уравнением

$$n = [(E - U)/E]^{\frac{1}{2}},$$

а путь частицы между двумя точками P_1 и P_2 может быть рассчитан из принципа Ферма:

$$\delta \int_{P_1}^{P_2} n ds = 0.$$

В гравитационном поле $U = mgh$, а следовательно, коэффициент преломления изменяется пропорционально $h^{1/2}$.

Возьмём условия реального эксперимента²⁵, в котором молекула, обладающая скоростью v , пролетает через две щели s_1 , s_2 , установленные на одной горизонтальной линии на расстоянии l друг от друга (рис. 19). Траекторией молекулы будет при этом парабола, а смещение молекулы по вертикали s на расстоянии l от s_2 равно

$$s = g(l^2/v^2),$$



Рис. 19. Отклонение молекулярного пучка под действием силы тяжести.

где g — ускорение земного притяжения. Однако скорости молекул в пучке неодинаковы, причём мы принимали до сих пор, что распределение этих скоростей соответствует исправленному закону Максвелла.

С помощью детектора D , расположенного на расстоянии l от s_2 и смещаемого в вертикальной плоскости, мы можем измерить распределение интенсивности, которое будет соответствовать распределению скоростей молекул в пучке (если считать, что щели и размеры детектора бесконечно малы). Такая экспериментальная установка, являющаяся своего рода молекулярным спектрографом, и была использована для измерения действительного распределения скоростей молекул в пучке. Оказалось, что это распределение не всегда совпадает с законом Максвелла. Эта же установка, очевидно, может служить и в качестве монохроматора; в самом деле, щель, смещённая на s от линии щелей s_1 и s_2 и отстоящая от второй щели на l , выделит молекулы, обладающие скоростями $v = l(g/s)^{1/2}$.

Вследствие конечности ширины щелей наблюдаемая картина распределения интенсивности в действительности сложнее. Если принять, что ширина обеих щелей b , то распределение интенсивности в неотклонённом пучке представляло бы собой симметричную трапецию, а распределение в отклонённом пучке изображается кривой, приведённой на рис. 20, которую можно рассчитать по уравнению

$$\frac{I}{I_0} = \frac{s_x}{b} \left\{ \frac{s}{s_x} \exp\left(-\frac{s_x}{s}\right) - \frac{s-b}{s_x} \exp\left[-\frac{s_x}{s-b}\right] - \frac{s-2b}{s_x} \exp\left[-\frac{s_x}{s-2b}\right] + \frac{s-3b}{s_x} \exp\left[-\frac{s_x}{s-3b}\right] \right\}. \quad (16)$$

В этом уравнении s_x есть отклонение молекул, обладающих наиболее вероятной скоростью α , I_0 — максимальная интенсивность неотклонённого пучка, а I — интенсивность на расстоянии s от верхнего края неотклонённого пучка. Для получения уравнения (16) нужно сначала рассмотреть распределение интенсивности бесконечно малого пучка молекул, которые содержатся на участке ds трапеции, изображающей

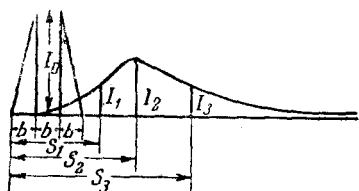


Рис. 20. Распределение интенсивности в отклонённом пучке.

распределение интенсивности неотклонённого пучка, а затем проинтегрировать результат по всей трапеции⁶⁴. Если распределение интенсивности в неотклонённом пучке нетрапециoidalное, то в результате интегрирования получится, разумеется, уравнение, отличное от уравнения (16).

Отклонение в магнитном поле происходит совершенно аналогичным образом. Для молекулы, обладающей магнитным моментом μ , потенциальная энергия равна

$$U = \Delta E_m = -\mu_n H, \quad (17)$$

где μ_n — составляющая магнитного момента в направлении [поля H . Таким образом, коэффициент преломления равен

$$n = [(E + \mu_n H)/E]^{1/2}. \quad (18)$$

Если dH/dz — градиент поля в направлении, перпендикулярном к пучку, то отклоняющая сила, действующая на молекулу, равна

$$F_m = \mu_n (dH/dz), \quad (19)$$

а ускорение молекулы в направлении градиента поля

$$a_m = (\mu_n/m) \cdot (dH/dz), \quad (20)$$

где m — масса молекулы.

Согласно теории пространственного квантования, μ_n может иметь лишь дискретные значения

$$\mu_n^* = g_n m_j \mu_B, \quad (21)$$

где μ_B есть магнетон Бора $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$, g_n — фактор Ланде, а m_j^* — магнитное квантовое число, связанное с внутренним квантовым числом атома I соотношением

$$m_j = I, I-1, I-2, \dots, -I.$$

Пучок атомов, находящихся в состояниях с квантовым числом I , проходящий через неоднородное магнитное поле, разделится, таким образом, на $2I+1$ пучков, которые будут отклонены полем различным образом в зависимости от значения m_j для их атомов. Класси-

ческий опыт Штерна-Герлаха был поставлен с целью проверки теории пространственного квантования. Неоднородное магнитное поле было осуществлено с помощью двух полюсных наконечников, форма которых изображена на рис. 21. Пучок состоял из атомов серебра с $I=1/2$ и $g_H=2$. При этом m_j равно $\pm 1/2$, а $a_m = \pm \left(\frac{\mu_B}{m}\right) \cdot \left(\frac{dH}{dz}\right)$, что означает, что пучок расщепляется на два пучка, отклоняемых в противоположных направлениях.

Было поставлено большое число подобных экспериментов. Для того чтобы оценить величину отклонения, мы возьмём числовой пример. Градиент магнитного поля между полюсами, изображёнными на рис. 21, в месте, где проходит пучок, пусть будет $dH/dz = 5 \cdot 10^4$ гаусс/см, длина области пространства, заполненного магнитным полем, около 10 см, $\mu_B \approx 10^{-20}$ электромагнитных единиц. Для К-атомов $I=1/2$, $g_H=2$, $m = 6,7 \cdot 10^{-28}$ г, а наиболее вероятная скорость (при температуре печи 450°K) $a = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} = 4,33 \cdot 10^4$ см/сек. Тогда у кончиков полюсных наконечников

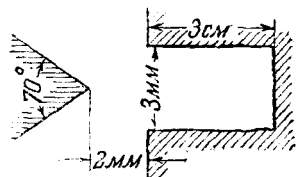


Рис. 21. Полюсные наконечники в опыте Штерна-Герлаха.

$$s_z = \frac{1}{\alpha} a_m t^2 = \pm \left(\frac{\mu_B}{m}\right) \cdot \left(\frac{dH}{dz}\right) \left(\frac{4^2}{\alpha^2}\right) \approx 0,83 \text{ мм.} \quad (22)$$

Распределение интенсивности в каждом из отклонённых пучков может быть рассчитано по уравнению (16); как и в случае отклонения пучка в гравитационном поле, оно зависит от закона распределения скоростей в неотклонённом пучке. Поэтому отклонение в магнитном поле может быть использовано также либо для спектрографии пучков¹¹, либо для целей монохроматизации их⁵⁵; во втором случае щель, смещённая на величину s от оси неотклонённого пучка, выделит молекулы, скорости которых лежат в пределах, выражаемых уравнением, аналогичным уравнению (13).

Следует добавить, что описанное выше расщепление пучка соответствует случаю двойного преломления (или многократного преломления) в оптике и что каждый из разделённых пучков «поляризован», т. е. векторы механических моментов атомов в каждом пучке имеют определённое направление или процессируют около направления поля так, что между векторами I и H угол остаётся постоянным.

Такая же экспериментальная установка может быть использована для измерения магнитных моментов атомных ядер. Однако величины последних имеют порядок $10^{-3} \mu_B$, а наибольшая величина градиента поля dH/dz , которую можно получить на практике, составляет около $5 \cdot 10^5$ электромагнитных единиц, так что отклонения пучков, происходящие из-за взаимодействия ядерных моментов с полем, значительно меньше тех отклонений, которые получаются в опытах, описанных

выше. Кроме того, непосредственное применение этого метода в таком простом виде для измерения ядерных моментов возможно только в случае, если магнитные моменты электронных оболочек атомов равны нулю, например, в случае молекул типа H_2 , HD и D_2 . С помощью экспериментов такого рода были впервые получены численные значения величин магнитных моментов протона и дейтона.

Оптический случай прохождения луча из однородной среды I с коэффициентом преломления n_1 в среду II с коэффициентом преломления n_2 был также реализован в опытах с магнитным преломлением молекулярных пучков⁵⁴.

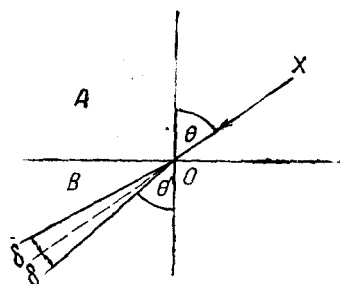


Рис. 22. Преломление молекулярного пучка.

Пусть пучок XO K -атомов, обладающих скоростью v , проходит из области A , в которой магнитное поле равно нулю, в область B , где имеется однородное поле с напряжённостью H . В соответствии с законом Снеллиуса

$$\frac{\sin \theta}{\sin \theta'} = \frac{n_2}{n_1} = \left(\frac{E \pm \mu_b H}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \approx \left(1 \pm \frac{\mu_b H}{\frac{1}{2} m v^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

где θ и θ' — углы между нормалью к поверхности раздела областей A и B и направлениями падающего и преломлённого пучков (рис. 22).

Отклонение пучка от первоначального направления δ , которое всегда достаточно мало, чтобы можно было приблизительно положить $\cos \delta = 1$, $\sin \delta = \delta$, выражается так:

$$\delta = \pm (\theta' - \theta) = \pm \frac{\mu_b H}{m v^2} \operatorname{tg} \theta. \quad (24)$$

Таким образом, первоначальный пучок разделяется на два поляризованных пучка, отклонённых в противоположные стороны. Если состояние атомов пучка характеризуется значением внутреннего квантового числа I , то пучок разделится при переходе в область с магнитным полем на $2I + 1$ отдельных пучков.

Преломление пучков в электрическом поле^{18, 21, 69} может быть получено аналогичными способами. Для получения преломления в «непрерывной среде» пучок пропускается через неоднородное поле, например, вблизи и параллельно оси цилиндрического конденсатора с радиусами электродов r_1 и r_2 . Если расстояние пучка от оси цилиндра r , а разность потенциалов на конденсаторе V , то пучок проходит в поле с напряжённостью $E = \frac{V}{r \ln r_1/r_2}$ и с градиентом $\frac{dE}{dr} = V \cdot \frac{1}{r^2 \ln r_1/r_2}$. Были сконструированы и другие источники поля, в которых отклоняющая сила сохраняет постоянное значение на некотором протяжении⁵⁰. Чтобы реализовать случай преломления на границе двух сред, пучок впу-

скается под некоторым углом в промежуток между пластинами плоского конденсатора; для расчёта справедливы уравнения, приведённые нами для отклонения в магнитном поле. Атомы не обладают собственным электрическим моментом, поэтому в опытах с отклонениями в электрическом поле мы измеряем электрический момент атомов, индуцированный внешним полем, т. е. степень поляризуемости атомов. В случае сложных молекул отклонение определяется как поляризацией молекулы во внешнем поле, так и собственным электрическим моментом молекулы μ_E , если таковой существует. Однако вследствие наличия теплового вращения таких молекул картина пространственного квантования значительно более сложна, чем в случае атомов, а интерпретация наблюдаемых отклонений в полях весьма затруднена.

Дифракция

Рассмотрим движение молекул пучка с точки зрения волновой механики. В соответствии с уравнением де-Бройля частице с массой m , летящей со скоростью v , соответствует волна длиной $\lambda = \frac{h}{mv}$. Для лёгких атомов или молекул (H, He, H₂), обладающих тепловыми скоростями, порядок величины λ составляет 10^{-8} см, а для других молекулярных пучков и ещё меньше. Поэтому на обычных щелях, ширина которых около 10^{-3} см, нет возможности наблюдать явления дифракции волн такой малой длины. Эти соображения и подсказали мысль о том, что для наблюдения дифракции частиц следует в качестве дифракционной решётки использовать кристалл. Дифракционные картины, полученные с пучками H, He и H₂, отражёнными от поверхности кристалла LiF^{19, 20, 34}, вполне совпадают с ожидаемой картиной дифракции волн на пространственной решётке. Используя монохроматор, аналогичный описанному выше, для выделения частиц с определённой скоростью v и определяя длину волны λ по измеренным углам дифракционных максимумов, можно было проверить справедливость уравнения де-Бройля с точностью до 1%. Результаты опытов по дифракции молекулярных пучков дают значительно больше, чем первые опыты с электронной дифракцией, так как они показывают, что уравнение де-Бройля справедливо не только для элементарных частиц, но также и для атомов и даже для сложных молекул, и, кроме того, дают возможность непосредственно проверить количественную зависимость длины волны от массы.

Техника постановки эксперимента по дифракции атомов He и молекул H₂ коротко заключается в следующем: пучок, испускаемый нагретой или охлаждённой печью, направляется на свежий срез кристалла LiF под углом от 10 до 20° к поверхности среза, а пространство вокруг кристалла исследуется с помощью детекторной щели, соединённой с манометром Пирани. Используя щелевой селектор вместо детекторной щели, мы получаем «монохроматический» пучок, так как

селектор пропускает атомы с определённой длиной волны. В «спектрографе» с двумя кристаллами²⁰ монохроматизация пучков производилась первым кристаллом, а анализ — вторым. Из большого числа прочих кристаллических веществ только NaCl даёт возможность получения дифракционных картин; однако и они получаются с меньшей интенсивностью, чем в случае кристаллов LiF. В опытах с атомным водородом²⁴ дифрагировавшие атомы регистрировались с помощью химических детекторов.

Явления дифракции молекулярного пучка можно обнаружить и в опытах по рассеянию пучка в газах. В то время как рассеяние с чисто классической точки зрения рассматривается как результат упругих столкновений, происходящих между шариками-молекулами, с точки зрения квантовой механики, это явление представляет собой результат дифракции волн де-Бройля. Было произведено много опытов по рассеянию с помощью техники молекулярных пучков, результаты которых подтвердили справедливость квантовомеханической точки зрения и дали возможность более точного определения эффективного сечения рассеяния, чем это можно было сделать любым другим методом^{27, 39, 57}.

Спины ядер и магнитные моменты атомов

Хотя вопросы, которым посвящён этот раздел, уже⁷ были частично затронуты в неявном виде выше, применение метода молекулярных пучков для решения ядерных проблем⁶ имеет столь важное значение, что заслуживает более детального описания даже в статье, посвящённой преимущественно технической стороне дела.

Если квантовое число, определяющее спин ядра, обозначить через I , а квантовое число полного механического момента электронной оболочки через J , то монохроматический пучок атомов, находящихся в состоянии с квантовыми числами I и J , будет расщеплен в магнитном поле на $Z = (2I + 1) \cdot (2J + 1)$ пучков по числу различных квантовых состояний⁷. Магнитная энергия атома в одном из таких состояний, а следовательно, и коэффициент преломления пучка таких атомов в неоднородном поле зависят не только от градиента поля dH/dz , но также весьма сложным образом от самой величины H . В слабых полях все Z уровней энергии атомов в магнитном поле следуют через почти равные энергетические промежутки, и, подсчитывая число отклонённых пучков, мы можем определить спиновое квантовое число ядер I . В опыте с атомами Na⁵⁵ ($J = \frac{1}{2}$) пучок монохроматизировался с помощью сильного магнитного поля, в котором он разделялся на два пучка с различными значениями m_J , после чего атомы, прошедшие через селекторную щель, пропускались через длинную область слабого неоднородного поля; в результате пучок расщеплялся на $2I + 1 = 4$ пучка, откуда $I = 3/2$. Магнитные моменты ядер могут

быть рассчитаны по расстояниям между максимумами разделённых пучков на основе теории сверхтонкой структуры спектров.

Анализ зависимости всех Z -уровней магнитной энергии от H показывает, что энергия некоторых уровней при определённых значениях H проходит через нуль. Измеряя эти величины H , можно рассчитать и спины ядер и строение сверхтонкой структуры спектра. Такой метод, известный под названием метода нулевых моментов, не требует предварительной монохроматизации пучка⁵¹. Детектор располагается на оси неотклонённого пучка у удалённого конца слабого неоднородного магнитного поля. Величина поля монотонно увеличивается и при этом отмечаются такие значения H , при которых детектор регистрирует пики «нулевых пучков». По известному строению сверхтонкой структуры можно было бы рассчитать и магнитный момент ядра, если бы только была известна волновая функция данного атома. Однако для всех атомов, кроме H и D , волновая функция известна лишь весьма приближённо.

7. 3

Переориентация

Изучение этого эффекта⁵⁰, который можно, по аналогии с оптикой, назвать изменением направления поляризации луча, явилось чрезвычайно мощным стимулом для новых приложений метода молекулярных пучков. Если выделенный полем пучок атомов с определённой пространственной ориентацией момента, т. е. поляризованный луч, пропустить через второе магнитное поле, то атомы пучка могут остаться в прежнем квантовом состоянии (сохранить ориентировку), и могут «перескочить» в какое-либо другое. Такая переориентация атомов может быть вызвана резкими изменениями H ; однако условием, наиболее благоприятствующим явлению переориентации, является прохождение пучка в таком однородном переменном во времени поле, чтобы частота переменной компоненты его была равна ларморовой частоте прецессии атомов, вызванной постоянной составляющей этого поля. Использование явления переориентации для измерения магнитных моментов ядер представляет собой одно из наиболее изящных применений техники молекулярных пучков⁵⁶.

Сначала пучок подвергается расщеплению на несколько поляризованных пучков в сильном неоднородном поле. Если вслед за этим полем создать второе поле с противоположно направленным градиентом, то разошедшиеся пучки снова сойдутся в определённой точке, в которой и размещается детектор. Такая рефокусировка будет иметь место только для тех атомов, которые, пролетая через оба поля, останутся в прежнем квантовом состоянии. Наложим в коротком пространстве между указанными двумя полями постоянное однородное магнитное поле напряжённостью H и переменное поле, меняющееся во времени с частотой ν . Тогда ларморова прецессия атомов пучка в центральном поле будет происходить с частотой $\nu_L = \frac{\gamma H}{h}$. Если по-

добрать такое значение H , что ν_L будет равна частоте ν , переменного поля, то возникнет резко выраженный резонанс, который вызовет описанное выше явление переориентации атомов с магнитным моментом μ . Такие переориентированные атомы уже не будут рефокусированы вторым неоднородным полем и поэтому не попадут на детектор. Следовательно, указанный резонанс вызовет уменьшение интенсивности на детекторе. Наблюдая минимальные пики показаний детектора и отмечая соответствующие значения ларморовой частоты, мы можем подсчитать величину магнитного момента μ .

Балансировка пучка

Техника этого метода, которая лишь в настоящее время разрабатывается, состоит в компенсации ускорения силы тяжести, действующей на молекулы, с помощью магнитных, электрических или других сил⁶⁵. Специфической чертой этого метода является его «нулевой» характер, так как молекулы, для которых достигнута полная компенсация, не подвергаются отклонению на всём протяжении своего пути. При этом для количественной оценки результатов эксперимента становится несущественным точное знание распределения скоростей молекул в пучке, что даёт возможность обойти наиболее серьёзную трудность, вызывающую неуверенность в результатах многих опытов с молекулярными пучками. В самом деле, как было указано, действительное распределение скоростей в молекулярных пучках не всегда совпадает с теоретическим законом, с помощью которого были получены уравнения для расчёта распределения интенсивности, вроде уравнения (16). Эти отклонения от теории наиболее серьёзны для медленных молекул и во многих случаях сильно влияют на оценку результатов экспериментов. Поэтому следует ожидать, что техника балансировки будет весьма полезной при решении проблем, требующих измерений с большой точностью.

8. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Мы попытались дать обзор методов и технических приёмов, применяемых при получении молекулярных пучков и экспериментировании с ними. Разумеется, невозможно в рамках этой статьи дать полное описание многочисленных конструкций и отдельных проблем, встречающихся в работах с молекулярными пучками. Физическая лабораторная техника пока ещё не достигла такого совершенства, чтобы экспериментальные установки можно было собирать из определённых стандартных деталей и блоков. Напротив, в настоящее время для решения каждой проблемы приходится заново конструировать целый ряд частей установок. Поэтому мы пытались лишь подчеркнуть характерное в том или ином методе и указать на основные принципы отдельных компонентов экспериментальных установок, желая сообщить читателю такие

сведения, какие будут ему полезны как для лучшего усвоения метода, так и при непосредственном решении специальных конструктивных задач.

Рассматривая различные приложения техники молекулярных пучков, мы также пытались выделить лишь основные контуры того или иного метода и делали упор на аналогию со «световой оптикой». Описание различных экспериментальных проблем было проведено по возможности кратко с указанием нескольких типичных примеров для каждого случая применения, причём всегда обращалось внимание на физическую сущность явлений, положенных в основу.

Есть ещё одна общая особенность экспериментов с молекулярными пучками, которая должна быть упомянута, ибо она хорошо иллюстрирует преимущества этого метода над прочими. При определении, например, магнитных моментов мы измеряем энергию атома или молекулы в магнитном поле. То же самое можно сделать с помощью оптического метода, исследуя зеемановское расщепление Δu (или, в случае измерения ядерных моментов, исследуя сверхтонкую структуру оптического спектра). Однако если $\Delta u = \frac{\mu H}{hc}$ очень мало, то спектральные линии не смогут быть разделены из-за естественной ширины линий. В то же время две части молекулярного пучка, отклонённые различным образом, всегда можно разделить, если только отодвинуть детектор на достаточно большое расстояние. Рассматривая этот вопрос с другой стороны, мы можем применить принцип неопределённости в форме $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$, где ΔE есть наименьшая разность энергий, которая может быть измерена за время Δt . Время жизни атомов в оптически возбуждённых состояниях Δt имеет порядок 10^{-8} сек., а следовательно, наименьшая разность энергий, которая может быть измерена оптическим методом, составляет $\Delta E = 10^{-19}$ эрг. «Время жизни» молекулярного пучка в поле длиной, скажем, 10 см имеет порядок 10^{-3} сек.; а значит в принципе возможно измерение разностей энергии порядка 10^{-24} эрг. Это сравнение показывает, что метод молекулярных пучков во многих случаях может обладать большей чувствительностью, чем любой оптический метод.

9. ЛИТЕРАТУРА

Вопрос о технике молекулярных пучков был рассмотрен в двух книгах^{1,2} и нескольких обзорных статьях, часть которых перечислена ниже³⁻⁶. Большая часть ведущих работ, произведённых в лаборатории Штерна в Гамбурге, была освещена в серии статей в журнале *Zeitschrift für Physik* между 1926 и 1933 гг. под заголовком «Исследование метода молекулярных пучков». Из многочисленных работ ниже приведены лишь такие, в которых либо впервые, либо очень подробно были описаны те или иные существенные технические нововведения, а также статьи, в которых рассмотрена физическая сущность явлений,

положенных в основу этих технических методов. Очень подробный перечень работ, охватывающий период от 1930 до 1941 г., содержится в³.

А. Работы общего характера

1. R. G. J. Fraser, *Molecular Rays*, Cambridge University Press, Cambridge (1931).
2. R. G. J. Fraser, *Molecular Beams*, Mathuen and Company, Ltd., London (1937).
3. W. H. Bessey and O. C. Simpson, Recent work in molecular beams, *Chem. Rev.* **30**, 239 (1942).
4. I. Estermann, *Atom- und Molekularstrahlen*. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, G. Fischer Jena (1931), 1, 536.
5. D. R. Hamilton, Molecular beams and nuclear moments, *Am. J. Phys.* **9**, 319 (1914).
6. W. H. Rodebush, Molecular rays, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 392 (1931).

В. Специальные статьи

7. G. Breit and I. I. Rabi, *Phys. Rev.* **33**, 2032 (1931).
8. J. L. Costa, H. D. Smyth and K. T. Compton, *Phys. Rev.* **30**, 349 (1927).
9. P. Clausing, *Physica* **9**, 65 (1929).
10. P. Clausing, *Zschr. f. Physik* **63**, 471 (1930).
11. V. W. Cohen und A. Ellet, *Phys. Rev.* **52**, 502 (1937).
12. L. Dunoyer, *Comptes rendus* **152**, 534 (1911); *Le Radium* **8**, 142 (1911); **10**, 400 (1913).
13. Ellet and R. M. Zabel, *Phys. Rev.* **37**, 1102 (1931).
14. I. Estermann and O. Stern, *Zschr. f. physik. Chemie* **106**, 399 (1923).
15. I. Estermann, *Zschr. f. physik. Chemie* **106**, 403 (1923).
16. I. Estermann, *Zschr. f. Electrochemie* **31**, 441 (1925).
17. I. Estermann, *Zschr. f. Physik* **33**, 320 (1925).
18. I. Estermann, *Zschr. f. physik. Chemie* **1**, 161 (1923).
19. I. Estermann and O. Stern, *Zschr. f. Physik* **61**, 95 (1930).
20. Estermann, R. Frisch and O. Stern, *Zschr. f. Physik* **73**, 343 (1931).
21. I. Estermann and R. G. J. Fraser, *J. Chem. Phys.* **1**, 390 (1933).
22. I. Estermann and M. Wohlwill, *Zschr. f. physik. Chemie* **20**, 195 (1933).
23. I. Estermann and O. Stern, *Zschr. f. Physik* **85**, 135 (1933).
24. I. Estermann, O. C. Simpson and O. Stern, *Phys. Rev.* **52**, 535 (1937).
25. I. Estermann, O. C. Simpson and O. Stern, *Phys. Rev.* **53**, 947 (1933); **65**, 345 (1944).
26. R. G. J. Fraser, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 182 (1934).
27. R. G. J. Fraser and L. F. Broadway, *Proc. Roy. Soc.* **A141**, 626 (1933).
28. R. G. J. Fraser and T. N. Jewitt, *Proc. Roy. Soc.* **A160**, 563 (1937).
29. R. Frisch and O. Stern, *Zschr. f. Physik* **85**, 4 (1933).
30. R. Frisch, T. E. Phipps, E. Segrè and O. Stern, *Nature* **130**, 829 (1932); *Zschr. f. Physik* **73**, 135 (1931); **80**, 610 (1933).
31. W. Gerlach and O. Stern, *Ann. d. Physik* **74**, 673 (1924).
32. T. N. Jewitt, *Phys. Rev.* **46**, 616 (1934).
33. T. H. Johnson, *Phys. Rev.* **31**, 103 (1923).

34. T. H. Johnson, J. Frank. Inst. **210**, 135 (1930).
35. K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 408 (1923).
36. K. H. Kingdon, Phys. Rev. **23**, 778 (1924).
37. F. Knauer and O. Stern, Zschr. f. Physik **53**, 766 (1929).
38. F. Knauer and O. Stern, Zschr. f. Physik **39**, 764 (1926).
39. F. Knauer, Zschr. f. Physik **80**, 80 (1933).
40. M. Knudsen, The Kinetic Theory of Gases, Methuen and Company, Ltd., London (1934).
41. Kratzenstein, Zschr. f. Physik **93**, 279 (1935).
42. E. O. Kurt and T. E. Phipps, Phys. Rev. **34**, 1357 (1929).
43. B. Lammert, Zschr. f. Physik **56**, 244 (1929).
44. I. Langmuir, Phys. Rev. **8**, 149 (1916).
45. I. Langmuir and K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510 (1924); **34**, 133 (1929).
46. I. Langmuir and K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. **21**, 380 (1923).
47. A. Leu, Zschr. f. Physik **41**, 551 (1927).
48. A. Leu, Zschr. f. Physik **49**, 498 (1928).
49. H. Mayer, Zschr. f. Physik **52**, 235 (1928); **58**, 373 (1929).
50. E. McMillan, Phys. Rev. **38**, 1568 (1931).
51. S. Millman, Phys. Rev. **47**, 739 (1935).
52. S. Millman, I. I. Rabi and J. R. Zacharias, Phys. Rev. **53**, 384 (1938).
53. T. E. Phipps and M. J. Copley, Phys. Rev. **45**, 344 (1934).
54. I. I. Rabi, Nature **123**, 163 (1929); Zschr. f. Physik **54**, 190 (1929).
55. I. I. Rabi and V. W. Cohen, Phys. Rev. **43**, 582 (1933).
56. I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch and J. R. Zacharias, Phys. Rev. **55**, 526 (1929).
57. S. Rosin and I. I. Rabi, Phys. Rev. **48**, 373 (1935).
58. H. Scheffers, Physik. Zschr. **37**, 220 (1936); **41**, 399 (1940).
59. M. V. Smoluchowski, Ann. d. Physik **33**, 1559 (1910).
60. O. Stern, Zschr. f. Physik **2**, 49 (1920).
61. O. Stern, Zschr. f. Physik **3**, 417 (1920).
62. O. Stern, Zschr. f. Physik **7**, 249 (1921).
63. O. Stern, Zschr. f. Physik **39**, 751 (1926).
64. O. Stern, Zschr. f. Physik **41**, 563 (1927).
65. O. Stern, Phys. Rev. **51**, 852 (1937).
66. J. B. Taylor, Zschr. f. Physik **57**, 242 (1929).
67. M. Volmer and I. Estermann, Zschr. f. Physik **7**, 13 (1921).
68. E. Wrede, Zschr. f. Physik **41**, 569 (1927).
69. E. Wrede, Zschr. f. Physik **44**, 261 (1927).