ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАЗРЯДЫ В ГАЗАХ *

К. Комптон и *И. Лэнгмюр*

С. ИСЧЕЗНОВЕНИЕ ЭЛЕКРОНОВ И ИОНОВ

1. Исчезновение на электродах и на стенках.

Нагревание, коэфициент аккомодации, передача количества движения, распыление.

2. Исчезновение путем рекомбинации.

Рекомбинация на поверхности, рекомбинация ионов, захват электронов, теория Ланжевена, теория Томсона, рекомбинация свободных электронов и ионов, спектры рекомбинации, зависимость вероятности рекомбинации от скорости, связь с фотоионизацией, опыты Дэвиса и Барнеса.

Данный элемент объема ионизированного газа может терять электроны и ионы: 1) путем рекомбинации; 2) путем абсорбции или нейтрализации на поверхностях; 3) в результате движения.

1. Исчезновение электронов и ионов на электродах и стенках очевидно связано с их движением к электродам. Кроме того сюда относятся некоторые явления абсорбции и нейтрализации. Из этих явлений отражение и вторичное испускание новых заряжений частиц нами уже рассмотрены (*В* 7, 8, 9).

Абсорбция электронов электродами связана с нагреванием последних на величину $e(\varphi+\bar{V})-kT$ на электрон [157], где $\bar{V}$ — средняя энергия падающих электронов (в эквивалентных вольтах), а T —

* Продолжение, см. вып. 1 „Успехов физических наук".

избыток температуры электрода, по отношению к его внешним соединениям. Величина $\overline{V}$ не включает энергию, приобретаемую вблизи от поверхности электрода, так как последняя включена в φ. Член $2kT$ (который равен всего $e \cdot 1$ вольт для $T = 5\,886°$), вообще говоря, ничтожно мал. Если электроны достигают электрода в замедляющем поле, так что происходит вторичное испускание и отражение электронов, то эти явления изменяют заметным образом нагревание. Эффект нагревания на один падающий первичный электрон при этом будет

$$H = e(\varphi + \overline{V}) - n_s e(\varphi + \overline{V}_s) - (1 - n_s) \cdot 2kT, \qquad (50)$$

где n_s — число вторичных электронов на один первичный, а $\overline{V}_s$ — средняя начальная энергия испущенных вторичных электронов. Если энергия падающих электронов $\overline{V}$ порядка 10 вольт, то член $n_s e(\varphi + \overline{V}_s)$ вероятно составляет меньше $10^0/_0$ члена $e(\varphi + \overline{V})$. При больших падающих энергиях n_s возрастает (до максимума, когда $\overline{V}$ порядка 300 вольт), но $\overline{V}_s$ остается настолько малым относительно $\overline{V}$, что весьма сомнительно, чтобы охлаждающий эффект, обусловленный вторым членом, мог когда-нибудь оказаться равным эффекту нагревания, выражаемому первым членом. Наиболее существенные члены уравнения (50) подвергались проверке как для электродов в вакууме [157], так и в ионизированных газах [158].

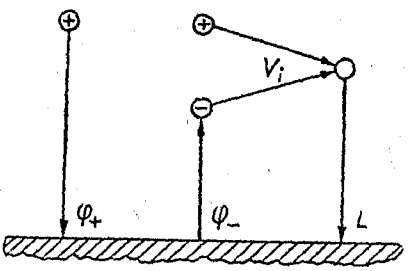

Рис. 10. Теплота нейтрализации положительного иона.

Абсорбция или нейтрализация положительных ионов на электродах характеризуются более сложными энергетическими соотношениями. Рассмотрим цикл, представленный на рис. 10. Положительный ион с ничтожно малой кинетической энергией достигает поверхности, нейтрализуется и освобождает энергию $e\varphi_+$. Или обратно, электрон покидает поверхность,

поглощая энергию $e\varphi_-$, соединяется с ионом, освобождая энергию eV_i и нейтральный атом может оставаться на поверхности, освобождая теплоту адсорбции eL нейтрального атома. Сравнивая эти эквивалентные процессы, мы получаем соотношение

$$\varphi_+ = V_i - \varphi_- + L, \tag{51}$$

отличающееся от первоначально предложенного Шоттки только членом L (который имеет исчезающе малую величину, если не происходит постоянного отложения на электродах ионов-атомов).

Уравнение (51) правильно дает полную энергию, однако оно не является необходимо правильным в отношении теплоты, получаемой электродами, так как часть энергии V_i может быть излучена при процессе комбинации. Процесс нейтрализации может на самом деле протекать примерно по схеме, изображенной справа на рис. 10, так как когда ион приближается к поверхности на расстояние приблизительно 10 атомных диаметров, он притягивает электроны с силой, достаточной для того, чтобы извлечь их с поверхности. Промежуток времени с этого момента до того, как ион ударяется о поверхность, порядка величины 10^{-12} *сек*, и потому значительно меньше среднего времени τ пребывания свободного атома в возбужденном состоянии (*А* 3). Тем не менее на поверхности или вблизи от нее комбинирующийся ион должен давать энергию V_i и вполне возможно, что часть τ ее будет излучена. Быть может, эта излучаемая энергия и является причиной тонкого сплошного свечения, часто наблюдаемого на поверхностях катодов [159], — свечения обнаруженного в некоторых опытах по своему фотоэлектрическому действию и являющегося по предположению Дж. Дж. Томсона причиной испускания электронов, которое приписывалось удару положительных ионов [160]. Таким образом для теплоты нейтрализации мы должны положить

$$\varphi_+ = (1 - r)\, V_i - \varphi_- + L. \tag{52}$$

Если принять во внимание отражательную способность и величину телесного угла, под которым видна поверхность

металла, то следует ожидать, что дробь r должна быть больше 0,5. Вывод Комптона и Ван Вургиса [158], относительно того, что φ_+ весьма близко к нулю, в настоящее время следует признать неправильным, так как дальнейшие исследования показали, что их первоначальные результаты осложнены некоторыми неожиданными новыми факторами, которые будут указаны в последующем. Все, что мы можем в настоящее время сказать, это то, что для φ_+ в уравнении (52) нужно положить $1 > r > 0$.

Следующий фактор, который осложняет и может значительно уменьшить нагревание электродов положительными ионами и который повидимому не принимался во внимание в прежних работах, есть сохранение нейтрализованным ионом (атомом) части своей кинетической энергии. До сих пор предполагалось, что нейтрализованная частица, если она не адсорбирована электродом, удаляется от него с ничтожно малой энергией (как например в тепловом разновесии с ним).* Однако такое поведение не является типичным для нейтральных молекул падающих на поверхность другой температуры, ибо найдено, что такие молекулы лишь частично приходят в тепловое равновесие с поверхностью (за исключением случая адсорбции, сопровождаемой испарением, которое вероятно не является свойством нейтрализованных ионов, так как последние, вообще говоря, обладают кинетическими энергиями, далеко превосходящими теплоту адсорбции). Степень, в которой отраженная молекула выравнивает свою энергию с энергией отражающей поверхности, называется коэфициентом аккомодации и определяется дробью

$$a = \frac{E_i - E_r}{E_i - E}, \tag{53}$$

где E_i, E_r и E_s соответственно суть кинетические энергии падения, отражения и энергия, характеризующая температуру отражающей поверхности. Таким образом полное приспособление энергии падающей частицы при ударе к температуре поверхности, как это бывает в случае адсорбции

* Другими словами, со скоростями порядка сотых долей вольта.

и последующего испарения, описывается коэфициентом $a = 1$, тогда как зеркальному отражению отвечает $a = 0$. Некоторые значения коэфициента аккомодации даны в таблице X.

Таблица X

Коэфициенты аккомодации a

Газ	Металл	Темп. металла	a	Литература
H_2	Pt	20° C	0,26	161
CO_2	Pt	„	0,87	„
N_2	Pt	„	0,87	„
H_2	Pt	— 100	0,25	162
H_2	Pt	+ 200	0,15	„
He	Pt	— 100	0,49	„
He	Pt	+ 200	0,37	„
H_2	W	+1500	0,19	163
N_2	W	+1500	0,60	„
H_2	Pt	~ 20	0,278	164
O_2	Pt	„	0,800	„
CO_2	Pt	„	0,807	„
He	Pt	„	0,338	„
A	Pt	„	0,857	„
Ne	Pt	„	0,653	„

Комптон и Ван Вургис в еще неопубликованной работе показали, что нагревание холодного вольфрамового катода 50-вольтными положительными ионами A, Ne и He имеет порядок величины всего 0,8, 0,65 и 0,43 ожидаемой мощности, измеряющейся величиной катодного тока, помноженной на ускоряющее падение потенциала. Такие результаты получаются при условиях, при которых не имеется возможности рассеяния энергии путем столкновения падающих ионов с молекулами газа. Равным образом при этом совершенно не принята во внимание теплота нейтрализации φ_+, включение которой повело бы к дальнейшему уменьшению указанных дробей. Эти дроби поразительно сходны с соответствующими коэфициентами аккомодации, что является вероятно случайным совпадением, так как энергии атомов в этом случае приблизительно в тысячу раз больше энергий, к которым относятся данные табл. X,

и было бы удивительно если бы a не изменялось значительно в этом интервале. Неожиданно малая величина нагревания обусловлена двумя факторами: 1) величина коэфициента аккомодации меньшая единицы и 2) тот факт, что часть тока не является током падающих ионов, но током уходящих электронов, возникающих под действием возбужденных атомов на электродах, как это было показано дополнительными опытами [142].

Дальнейшие доказательства этого сохранения энергии нейтрализованными частицами приводятся в следующем разделе.

Пока еще невозможно получить количественной оценки коэфициента аккомодации, соответствующего удару ионов об электроды. До тех пор пока это не удается сделать, все оценки нагревания катода бомбардировкой ионов следует считать предварительными. Тем не менее уравнение для этого нагревания на один положительный ион с начальной энергией $\overline{V}$ может быть написано следующим образом

$$H_+ = a\overline{V}_+ + \varphi_+ = a\overline{V}_+ + (1-r)V_i - \varphi_- + L. \qquad (54)$$

Передача момента электродам вследствие удара заряженных частиц об эти электроды не вызывает давления на электроды, если, как это обычно бывает, частицы получают свой момент исключительно в результате притяжения этими электродами, так как импульс, приобретаемый электродами в результате притяжения, в точности нейтрализуется при ударе. Однако, давление на электрод может быть обусловлено ударом частиц, скорости которых приобретены в поле между другими электродами или вследствие реакции спонтанно испускаемых частиц, как термоэлектроны с накаленного катода [166] или нейтральные атомы с улетучивающегося электрода [167].

Далее, если ионы, которые притягиваются к электроду под действием его поля, сохраняют после нейтрализации часть своей кинетической энергии, как это бывает в случаях, когда коэфициент аккомодации меньше единицы, то импульс, соответствующий удалению этих частиц, должен сообщаться электроду и создавать давление на него. Это

дает объяснение тем большим давлениям на катод медной дуги в вакууме, которые привели Танберга [168] к неприятному заключению, что атомы меди, испаряющиеся с поверхности, имеют кинетическую энергию, соответствующую приблизительно 500 000° Ц. Например, наблюденный порядок величины этого давления может быть осуществлен, если бы половина тока на катоде переносилась положительными ионами и если бы последние сохраняли в среднем одну десятую своей кинетической энергии после нейтрализации.

Лэнгмюр [169] обсуждал связанные с этим проблемы импульса, сообщаемого газу, и результирующего давления в разрядных трубках.

„Распыление" или разрушение электродов, подвергающихся бомбардировке положительными ионами, представляет собой давно известное и нередко сильно мешающее явление. Хотя оно было открыто [170] еще в 1852 г., его особенности и объяснение остаются загадочными.

Большинстио исследований посвящено изучению скорости потери веса катодом при тихом разряде в функции природы металла, природы газа, катодного падения, плотности тока, давления газа, температуры катода или геометрии трубки. Наиболее поразительный результат наблюдений состоит в значительной разнице, получаемой с различными металлами и газами. Некоторые из подобных наблюдений приведены в таблице XI.

Для большинства газов с большой точностью соблюдается следующее соотношение, дающее массу распыленного вещества катода в единицу времени

$$m = K(V_c - V_0), \tag{55}$$

где K и V_0 постоянные характерные для газа и металла, а V_c — катодное падение потенциала. Таким образом распыление приблизительно пропорционально избытку катодного падения потенциала над V_0. Величина V_0 лежит между 350 и 550 V и обычно составляет 450 V. Постоянная K грубо пропорциональна корню четвертой степени из атомного веса газа [176], если только распыление не ускоряется хи-

Таблица XI*

Наблюдатели	Газ	Скорость распыления в нисходящем порядке.
Крукс [171]	Воздух	Pd, Au, Ag, Pb, Sn, Pt, Cu, Cd, Ni, Ir, Fe, Al, Mg.
Колшюттер [172]	N_2	Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni.
Блехшмидт [173]	A	Cd, Ag, Pb, Au, Sb, Sn, Bi, Cu, Pt, Ni, Fe, W, Zn, Si, Al, Mg.
Гюнтершульце [174]	H_2	Bi 1470, Te 1200, As 1100, Tl 1080, Sb 890, Ag 740, Au 460, Pb 400, Zn 340, Cu 300, C 262, Sn 196, Fe 68, Ni 65, W 57, Co 56, Mo 56, Mn 38, Cd 32, Al 29, Cr 27, Ta 16, Mg 9.
»	O_2	Zn 1030, Fl 650, Ag 614, Au 423, Pb 320, Cu 236, Sn 227, Fe 86, Mo 80, W 49, Ni 52, Cd 28.

мической реакцией [177]. Предлагалась также формула [172]

$$K = \frac{K_0 \cdot A}{n},$$

где A — атомный вес металла, n — целое число между единицей и 4, которое в некоторых случаях (но не всегда) равно валентности, а K_0 — постоянная характерная для газа. Величина K_0 для N_2 составляет приблизительно 0,000004.

Приблизительная правильность уравнения (55) не означает необходимо, что скорость распыления причинно связана с катодным падением V_c, так как для того, чтобы изменять катодное падение, менялось давление газа или плотность тока. Гюнтер-Шульце [177] нашел, что скорость разрушения катода зависит от расстояния анода, а также от давления газа и геометрии катода таким образом, что напрашивается предположение, что потеря веса катода происходит вследствие диффузии атомов металла из области их максимального парциального давления над поверхностью катода по направлению к аноду, где их парциальное давление равно нулю. По Гюнтер-Шульце при постоянной плотности тока имеет место соотношение

$$m = \frac{C \cdot V_c}{pD}, \tag{56}$$

* Числа дают скорость распыления в *мг*/амп. час, при условиях катодного падения $V_c = 700$ вольт и плотности тока 7 МА/*см*^{2}.

где C постоянная, характерная для газа, а p — давление газа и D — расстояние от анода. Все приведенные выше соотношения и эксперименты хотя и являются полезными эмпирически для описания скорости разрушения катода в обычных тихих разрядах, — не дают возможности судить об основных причинах явления вследствие сложности условий, при которых оно наблюдается. Гораздо более острыми являются опыты, которые дают скорость разрушения под влиянием бомбардировки ионами известной энергии при условиях, в которых соударения распыленных атомов с молекулами газа не происходят и не задерживают улетучивание атомов. Подобные опыты были выполнены лабораторией General Electric Co и Кингдоном и Лэнгмюром [179]. В этих опытах электроны с накаленной нити ионизировали, газ, давление которого было слишком низко для того, чтобы оказывать заметное влияние на распыление атомов с катода. Положительные ионы притягивались к катоду с известными и строго однородными скоростями. Результаты снова привели к соотношению $m = V - V_0$, подобному уравнению (55), но с гораздо меньшим значением V_0, что указывает на то, что в случае тихого разряда положительные ионы, ударяющие о катод, теряют при ударах с молекулами газа большую часть (по крайней мере три четверти) энергии, приобретаемой на катодном падении.

В опытах General Electric Co не было найдено ни одного случая, в котором V_0 превосходило бы 100 вольт. Эфективность газовых ионов в разрушении вольфрамового катода возрастает в порядке H_2, He, N_2, Ne — He, Hg, A. Кингдон и Лэнгмюр исследовали влияние бомбардировки ионов на разрушение моноатомного слоя тория на вольфраме и нашли для ударов при 150 вольт, что один атом тория выбрасывается на каждый 700 000 ударяющих ионов гелия, 45 ионов — неона, 23 — ртути, 12 — аргона, 12 — цезия и что водородные ионы совершенно неактивны. Чрезвычайно малая распыляющая способность водорода и гелия приписывается относительно большой способности проникновения их атомов, так что энергия их рассеивается слишком глубоко внутри металла, для того чтобы иметь возможность вызвать

поверхностное разрушение. Рис. 11 иллюстрирует некоторые из изложенных результатов.

Гольст [180] наблюдал распыление вольфрама в аргоновых выпрямителях при вольтажах столь незначительных, как 25 вольт.

Олифант [141] указывает причины, которые заставляют полагают, что распыление обусловлено не только кинетической энергией ударяющих ионов, но что имеет значение также и тот факт, что ион является электрическим зарядом.

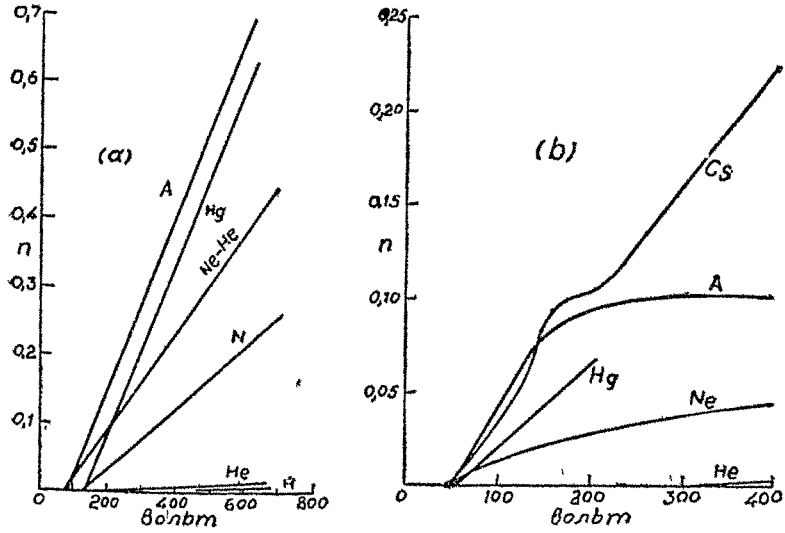

Рис. 11. а) Распыление в вольфраме. в) Распыление ториевых атомов, нанесенных на поверхность вольфрамовой нити (Кингдон и Лэнгмюр). Число распыленных атомов на один ударяющий положительный ион.

Спектроскопические наблюдения и исследования магнитного отклонения указывают, что распыление состоит в выбрасывании нейтральных атомов, скорости которых имеют порядок величины скоростей при процессах испарения [181], хотя эти атомы в их последующей истории могут приобретать заряды, группироваться в аггрегаты и т. д. Вольфрам, молибден и уголь, рассеянные с нитей этих веществ в аргоне, могут приобретать как положительные, так и отрицательные заряды. В результате этой особенности возможно возникновение весьма интересного типа разряда — „потоко-

вого разряда", который может происходит, когда эти вещества распыляются в дугах, в аргоне (а также в неоне) [182].

Когда термоионные токи от 50 до 100 вольт проходят через аргон при давлениях в несколько микронов, вольфрамовая нить быстро распыляется и распыленное вещество откладывается на стекле, главным образом позади анода, из чего следует, что оно имеет отрицательный заряд [183].

Имеется две главных теории распыления: теория местных высоких температур и теория непосредственной передачи импульса. Теория местных высоких температур была развита главным образом Гиппелем [184]. Исходя из представления о том, что энергия падающего иона на короткий промежуток времени нагревает участок, непосредственно прилегающий к точке падения, до весьма высокой температуры, которая быстро падает, так как энергия немедленно рассеивается в металле путем теплопроводности, Гиппель находит

$$m \infty \frac{i}{e(1+C_e)T} \varepsilon^{-\frac{q}{RT}} \Delta F \Delta t,$$

где i — плотность тока, e — заряд электрона, C_e — число вторичных электронов, испускаемых на один ударяющий положительный ион, T — средняя температура на среднем участке площади ΔF, откуда происходит испарение в течение промежутка времени Δt, R — газовая постоянная, q — теплота испарения металла, ε — основание натуральных логарифмов. ΔF, T и Δt могут быть оценены, если известна кинетическая энергия иона и теплопроводность металла [184]. Хотя написанное уравнение правильно указывает характер связи количества распыленного вещества с основными параметрами, оно остается по необходимости весьма грубым приближением. Серьезное возражение против всякой теории, основанной на испарении при высокой температуре, состоит в том, что согласно таким теориям в случае металлов, подобных вольфраму должно бы наблюдаться колоссальное вторичное (термоионное) испускание электронов, в параллель с интенсивностью распыления, между тем как это оказалось неверным. Однако, возможно, что это испускание будет огра-

ничено до малого значения пространственным зарядом, вследствие чрезвычайно малых размеров ΔF — эфективной испускающей площади.

Кингдон и Лэнгмюр [179] показали, что скорость распыления тория с поверхности вольфрама может быть объяснена совершенно точно, причем можно грубо подсчитать минимальный вольтаж распыления (приблизительно 50 вольт), исходя из следующих допущений: первый шаг процесса состоит в том, что на поверхностный атом тория налетает ион и увлекает его в нижележащий вольфрам, образуя таким путем понижение. Когда на такой пониженный атом тория налетает второй ион, этот ион упруго отражается и на своем обратном пути может ударить один из окружающих поверхностных атомов тория и оторвать его, если энергия, которую этот отраженный ион по закону передачи импульса может передать атому, превосходит атомную теплоту испарения. Полная вероятность удаления атома тория в результате удара N ионов об один определенный атом выражается формулой

$$(1-\theta)=\mu(3P_2+5P_3+6P_4+6P_5), \tag{57}$$

где

$$P_n=\frac{1}{n!}(Np)^n\varepsilon^{-Np}$$

есть вероятность того, что один и тот же атом получит n ударов в то время как N ионов ударятся о поверхность, причем p есть вероятность данному иону натолкнуться на данный атом. Величина θ есть доля поверхности, покрытая ториевыми атомами, а μ — вероятность того, что ион, отраженный от пониженного атома тория, удалит один из окружающих атомов тория. Аналогично, минимальный вольтаж $\overline{V}_s$ для распыления выражается через атомную теплоту испарения тория E_v с вольфрамом ($1{,}40\times10^{-11}$ эрг/атом) следующий формулой

$$V_s=\frac{300E_v}{4em_gm_c}\left[\frac{(m_g+m_c)^2}{m_g-m_c}\right]^2, \tag{58}$$

где m_g и m_c суть массы налетающего иона и атома катода.

Уравнение (57) точно удовлетворяет экспериментальным данным, если выбрать подходящие значения для параметров p и μ. Уравнение (58) дает приблизительно верные величины V_s для Ne и A, но слишком высокие значения для H, He, Cs и Hg-ионов. Соображения, приведенные выше, указывают на то, что расхождение в случае H и He вероятно обусловлено их большой проницающей способностью, между тем как расхождение в случае тяжелых ионов Hg и Cs может быть вызвано тем, что они увлекают атом тория слишком далеко внутрь вольфрама при первом ударе, так что взаимодействие при втором ударе происходит скорее со всей вольфрамовой пластинкой, нежели с одним атомом тория, как это предполагается в уравнении (58).

Наблюдения Гольста над распылением вольфрама в аргоновых выпрямителях при столь незначительных вольтажах, как 25 вольт, привели его к допущению механизма, отличного от того, который был предложен для объяснения выбрасывания атомов с поверхности тория. Гольст предположил, что распыление обусловлено передачей требуемого количества энергии атому вольфрама при единичном прямом ударе. Из этого предположения следует, что

$$V_s = \frac{300 E_v}{4e} \cdot \frac{m_g + m_c}{m_g m_c}. \qquad (59)$$

Эта формула дает весьма малые значения для V (например W в A, 16; W в Ne, 27; Pt в A, 10; Pt в Ne, 17; Cu в A, 3,3; Cu в Ne, 42). Точность этих значений весьма недостоверна.

Эти замечания должны подчеркнуть тот факт, что хотя катодное распыление и является одним из весьма важных явлений при разряде в газах, оно объяснено пока еще недостаточно. Может иметь значение то, что бомбардировка ионов разрушает поверхностный кристаллический слой (см. микрофотографии Баума [181] и выводы на основании электронного испускания, сделанные Рейнольдсом [105]. Если при этом образуется субмикроскопическая пыль, она может тотчас испаряться, проходя через область разряда, под влиянием теплоты рекомбинации ионов и электронов на поверхности пылинок. В случае вольфрама испарение

весьма медленно, и такие центры рекомбинации могут быть на самом деле видимы (и исследованы оптически при помощи тиндалевского конуса), когда вольфрам распыляется в аргоне [182]. В случае более летучих металлов, такой процесс, возможно, в состоянии объяснит появление атомов распыленного вещества, которое считалось доказательством теории распыления, основанной на испарении.

2. Исчезновение электронов и ионов путем рекомбинации. То, что электроны и ионы могут рекомбинировать, было известно уже с того времени, когда было обнаружено их присутствие в проводящем газе. На самом деле все испускание света при тихом или „тлеющем" разряде одно время приписывалось исключительно этому процессу. Однако попытки получить свет, смешивая ионы и электроны при контролируемых условиях, оказались совершенно безуспешными. За последние 10 лет выяснились некоторые ограничения возможности рекомбинации, и распознание этих ограничений значительно упростило истолкование казавшихся до сих пор противоречивыми наблюдений. Эти ограничения, установление которых принадлежит главным образом Бонгеферу и Франку, основаны на следующей идее.

Свободные электроны в ионизированном газе обладают кинетическими энергиями поступательного движения, имеющими всевозможные значения, начиная от минимального, определяемого температурой газа; при этом величина кинетической энергии зависит от электрического поля, давления газа и начальных условий образования электронов. Когда эти электроны попадают в область притяжения положительных ионов, то по классической теории можно ожидать, что они будут обращаться вокруг ионов по гиперболическим орбитам. Но прочное связывание (рекомбинация) наступает, когда орбита становится эллиптической, что может произойти лишь при условии, если электрон потеряет часть своей энергии. Способы потери энергии состоят только либо в столкновении с третьим телом в момент наибольшего приближения электрона к иону, либо в излучении. Первый из этих путей связан с соударением трех тел, ко-

торое является в высшей степени маловероятным, если только не соблюдены особые условия, указываемые ниже. Второй способ связан с излучением энергии за пределами обычного линейного спектра, и наблюденная слабость подобного излучения показывает, что рекомбинация этим путем также в высшей степени маловероятна. Таким образом мы приходим к заключению, что рекомбинация электронов и ионов есть событие гораздо менее вероятное, нежели это предполагалось раньше, когда думали, что каждое приближение электрона к иону заканчивается захватом первого. Мы перейдем теперь к более детальному рассмотрению рекомбинации при этих ограничивающих условиях.

Рекомбинация на поверхностях есть тройное соударение, в котором поверхность играет роль третьего тела, поглощающего избыток энергии и импульса. Электроны и ионы не должны встречаться одновременно в некоторой точке поверхности, но один может притти первым и задержаться на поверхности в качестве поверхностного заряда до тех пор, пока не придет другой, который комбинируется с первым. В этом состоит объяснение эффективности поверхностей в отношении исчезновения ионов путем рекомбинации. Частицы пыли, субмикроскопические частицы, распыленные с электродов, изолирующие поверхности, — все действуют таким образом. Как будет детально разъяснено дальше, изолированные поверхности заряжаются по отношению к окружающему газу до положительных или отрицательных потенциалов, в зависимости от того, ионы или электроны несут максимум случайной плотности тока. За исключением совершенно особых случаев, которые наблюдаются непосредственно вблизи катодов, случайный ток электронов всегда превосходит ток ионов, вследствие малой массы электронов и отсюда — их большой скорости. Таким образом изолированные поверхности, вообще говоря, приобретают отрицательные потенциалы по отношению к окружающему газу до тех пор, пока электроны не начинают отталкиваться, а положительные ионы достаточно интенсивно притягиваться, так что электроны и ионы с одинаковой скоростью ударяются о поверхность

и комбинируются на ней. Такие поверхности в интенсивно ионизированном газе могут весьма сильно нагреваться, а маленькие взвешенные металлические частицы часто испаряются или же нагреваются до накала. Энергия, которую они поглощают, складывается из теплоты комбинации, начальной кинетической энергии комбинирующихся зарядов и энергии, приобретаемой положительными ионами при падении через разность потенциалов между поверхностью и окружающим пространством.

Рекомбинация в объеме газа может происходить способом, аналогичным описанному в случае поверхностей, двумя последовательными ударами между тремя телами (в отличие от одновременного удара трех тел) или она может происходить путем непосредственного соединения электрона и иона без участия третьего тела. Первый из этих процессов происходит следующим образом: захватывание электронов, т. е. образование отрицательных ионов, может происходить при соударении электрона с нейтральной молекулой. В таком случае, если этот отрицательный ион сталкивается с положительным ионом, то электрон захватывается положительным ионом, освобождая нейтральную молекулу. Нейтральная молекула может унести с собой избыток энергии, если он существует; но мы увидим, что часто в этом случае не получается избытка энергии. Быстрота этого процесса рекомбинации очевидно ограничена скоростью более медленного из следующих двух участвующих в явлении процессов: 1) притяжение электрона при образовании отрицательного иона и 2) комбинация отрицательного и положительного ионов.

Захват электронов, ведущий к образованию отрицательных ионов, наиболее детально изучался Лебом и его учениками [185]. Вероятность захвата при ударе настолько сильно различается в различных газах и относительно столь велика в некоторых газах и парах, которые всегда присутствуют в качестве загрязнений и весьма трудно поддаются удалению, что большинство выводов являются скорее качественными, нежели количественными. Пусть N будет полное число соударений, испытываемых в секунду элек-

троном в газе при атмосферном давлении и обычной комнатной температуре, если положить, что средняя длина пути электронов имеет классическую величину в $4\sqrt{2}$ раз большую, нежели газовые молекулы. „Константа“ захвата в действительности не есть константа, так как она несколько зависит от скоростей электронов. Далее она не является всегда аддитивным свойством в газовых смесях, так как водяной пар повидимому обусловливает более интенсивный захват, хогда он присутствует в качестве загрязнения, чем это можно ожидать по величине h, приведенной в табл. XII. Повидимому p не связано ни с каким явным свойством молекул, если исключить грубую зависимость от их электроотрицательного характера. Господствующее представление о том, что молекулярный дипольный момент является главным фактором, очевидно несостоятельно; чтобы привести наиболее резкие примеры, можно указать, что NH_3 и H_2O обладают большими моментами, а N_2 и Cl_2 совсем не обладают моментом.

Таблица XII

Газ	n	N
Благородные газы, N_2, H_2		
CO	$1{,}6.10^8$	$2{,}22\,(10)^{11}$
NH_3	$9{,}9.10^7$	2,95
C_2H_4	$4{,}7.10^7$	3,75
C_2H_2	$7{,}8.10^6$	4,12
C_2H_6	$2{,}5.10^6$	4,85
N_2O	$6{,}1.10^5$	3,36
C_2H_5Cl	$3{,}7.10^5$	5,45
Воздух	$2{,}0.10^5$	2,17
O_2, H_2O	$4{,}0.10^4$	2,06, 2,83
Cl_2	$2{,}1.10^3$	4,50

Из табл. XII можно сделать несколько интересных выводов. В чистом газе при атмосферном давлении электрон остается свободным в среднем всего около 7×10^{-4} *сек* в CO, около $4{,}7 \times 10^{-9}$ *сек* в Cl_2, если сильные поля не ускоряют электрон настолько, что притяжение становится маловероятным. Очевидно большинство экспериментальных

работ, посвященных подвижностям ионов, и все ранние работы о рекомбинации выполнены в условиях, в которых носителями отрицательного заряда являются ионы, а не электроны. С другой стороны, при разрядах в „вакуумных трубках“ при давлениях порядка 1 *мм* или меньше средняя свободная жизнь электронов во многих газах достаточно длинна, так что большинство, если не все явления отрицательного заряда, могут быть вызваны свободными электронами, даже если пренебречь наблюдающейся при малых давлениях увеличенной эффективностью электрического поля в отношении сохранения электронов в свободном состоянии $\left(\text{эта эффективность есть функция } \frac{E}{p}\right)$. Равным образом, огромное влияние некоторых загрязнений на захват электронов очевидно. Так например скорость захвата CO увеличивается по крайней мере на 100% в присутствии 0,025% кислорода или водяного пара.

Комбинация отрицательного и положительного ионов не ограничена, так как нейтральная молекула, которая удерживает электрон, может играть роль третьего тела и уносить избыток энергии, соответствующий некоторому возбужденному состоянию комбинирующегося положительного иона и электрона. Мы не имеем прямых данных относительно вероятности подобной передачи энергии, и поэтому не имеем сведений о вероятности комбинации двух противоположно заряженных ионов, которые соударяются с относительной скоростью, большей той, которую они приобретают при падении из бесконечности. Две главные теории комбинации ионов игнорируют эту вероятность и предполагают, что комбинирующиеся ионы теряют часть энергии, приобретенной их взаимным притяжением, при соударениях с нейтральными молекулами, так что, как только они попадают в сферу влияния друг друга, они и остаются в ней до тех пор, пока не произойдет рекомбинация.

Скорость рекомбинации пропорциональна концентрациям n_1 и n_2 положительных и отрицательных ионов и равна поэтому

$$-\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} = \alpha n_1 n_2, \tag{60}$$

где α есть „коэфициент рекомбинации". Табл. XIII дает некоторые типические значения этой величины. Из табл. XIII мы видим, что если имеется n положительных и n отрицательных ионов в 1 *см*³ воздуха, то скорость рекомбинации будет $1{,}71 \times 10^{-6}\, n^2$.

Таблица XIII

Газ	Воздух	CO_2	O_2	H_2	SO_2	N_2O	CO
$(10)^6$	1,71	1,67	1,61	1,44	1,43	1,42	0,85

Число соударений между молекулами газа двух сортов — 1 и 2 — определяется по кинетической теории газов выражением [187]

$$\text{число соударений} = 2\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left(C_1 + C_2\right)^{\frac{1}{2}} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}, \quad (61)$$

где C_1 и C_2 — средние квадратичные скорости, а σ_{12} сумма эфективных радиусов соударения. Отсюда мы находим, что в воздухе при комнатной температуре число соударений на 1 *см*³ между 2 n молекулами будет $1{,}6 \times 10^{-10}\, n^2$. Сравнивая это с величиною $1{,}71 \times 10^{-6}\, n^2$, мы находим, что истинная скорость рекомбинации приблизительно в 10 000 раз больше, нежели число обычных газ-кинетических соударений положительных и отрицательных ионов. Отсюда следует, что взаимное электростатическое притяжение сильно ускоряет процесс рекомбинации. Этот эфект притяжения трактуется различно Ланжевеном и Томсоном.

Теория рекомбинации ионов Ланжевена [188] основана на допущении, что соседние противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу со скоростями, определяемыми притягательными силами и подвижностями* этих ионов μ_1 и μ_2. Если расстояние ионов будет r, то напряжен-

* „Подвижность" есть постоянная μ в соотношении $\bar{v} = \mu E$ между напряжением поля и средней скоростью увеличения $\bar{v}$ в направлении поля. Как будет указано ниже, μ, вообще говоря, не есть постоянная, но она сама — функция E. При высоких давлениях газа и слабых полях μ не зависит от E.

ность поля будет $\frac{e}{r^2}$, а относительная скорость сближения $\frac{e(\mu_1+\mu_2)}{r^2}$, предполагая, что не имеется других ионов на расстояниях, сравнимых с r. Если в 1 *см*³ заключается n_2 отрицательных ионов, тогда скорость, с какою отрицательные ионы пересекают поверхность сферы радиуса r, проведенной вокруг положительного иона, будет

$$4\pi r^2 n_2 \cdot \frac{e(\mu_1+\mu_2)}{r^2} = 4\pi e n_2 (\mu_1+\mu_2),$$

т. е. будет независима от r. Таким образом среднее время требуемое отрицательному иону, чтобы достигнуть данного положительного иона, будет $\frac{1}{4\pi e n_2(\mu_1+\mu_2)}$ *сек*. Но так как имеется n_1 положительных ионов, то средний промежуток времени между комбинациями с любым положительным ионом будет $\frac{1}{4\pi e n_1 n_2(\mu_1+\mu_2)}$; величина, обратная этому выражению, дает скорость рекомбинации и, следовательно, величину α

$$\alpha n_1 n_1 = 4\pi e(\mu_1+\mu_2)\cdot n_1 n_2. \qquad (62)$$

Эта теория неявно предполагает, что ионы рекомбинируют всякий раз, как они друг к другу притягиваются. Это совершенно естественно, так как подвижностями можно пользоваться лишь в том случае, когда движущиеся ионы теряют при соударении энергию так быстро, что они обладают всегда предельной скоростью, и при таких условиях кинетическая энергия, удерживаемая ионом, недостаточна для того, чтобы вызвать разделение рекомбинировавшихся ионов, как только они подойдут достаточно близко друг к другу. Это соображение указывает, что теория Ланжевена должна быть лучше всего применима при высоких давлениях газа и должна быть несостоятельной при малых давлениях. Следовательно, так как μ_1 и μ_2 изменяются обратно давлению, α должна изменяться так же согласно этой теории. Это подтверждается при высоких давлениях (в несколько атмосфер), но не при низких давлениях. Абсолютные значения α, вычисленные из уравнения (62), приблизительно правильны при высоких давлениях, но по край-

ней мере в 100 раз больше нужной величины при тех малых давлениях, при которых производятся измерения α и μ (примерно 0,1 атм.).

Тоунсенд [188] расширил теорию Ланжевена так чтобы она приблизительно учитывала влияние теплового движения, ибо пока ионы не приблизятся настолько, что работа разделения их будет значительно превосходить энергию тепловых движений, всегда возможно для иона ускользнуть от комбинации. Этот факт и влияние соседних ионов вводит в теорию Ланжевена поправки, имеющие правильный знак. Однако наиболее изящный учет тепловых энергий дан Томсоном.

Теория рекомбинации ионов Томсона [189] основана на представлении, что комбинация происходит в том случае, когда один из двух встретившихся ионов противоположного знака сталкивается с нейтральной молекулой и теряет столько кинетической энергии, что он не может ускользнуть от притяжения другого. Если v — относительная скорость двух ионов с массами M_1 и M_2 на расстоянии r друг от друга, то они будут описывать замкнутые орбиты друг около друга и в конце концов соединятся, если r меньше r_0, определяемого соотношением

$$\frac{1}{2}\cdot\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\cdot v_2=\frac{e^2}{r_0}.$$

При этом Томсон допускает, что средние скорости u_1 и u_2, непосредственно после того как один из ионов испытает соударение с молекулой, суть скорости теплового движения при данной температуре. (Это конечно не верно, когда ионы приближаются на близкое расстояние, но можно считать это достаточно оправданным для критического расстояния r_0, которое одно только важно в данном случае.) Тогда, принимая во внимание, что $v^2=u_1^2+u_2^2$, получим

$$\frac{1}{2}M_1u_1^2=\frac{1}{2}M_2u_2^2=\frac{3}{2}kT$$

$$v^2=3kT\left(\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right);$$

следовательно критическое расстояние r_0 выразится

$$\frac{e^2}{r_0}=\frac{3}{2}kT \qquad (63)$$

и, как видно, будет обратно пропорционально абсолютной температуре T.

Далее, вероятность того, что ион испытает соударение, с молекулой, в то время как он проходит мимо иона 2 на критическом расстоянии r_0, выражается через среднюю длину свободного пути λ_1 формулой *

$$w = 1 + 2\left[\frac{\varepsilon^{-\frac{2r_0}{\lambda_1}} - 1}{\frac{2r_0}{\lambda_1}} + \frac{\varepsilon^{-\frac{2r_0}{\lambda_1}}}{\frac{2r_0}{\lambda_1}}\right]$$

и соответствующее выражение имеет место для вероятности w_2, что испытает соударение ион 2. Полная вероятность того, что два иона, которые сближаются на расстояние r_0, испытают соударение внутри этого расстояния, выразится

$$w_1 + w_2 - w_1 w_2,$$

причем последний член характеризует вероятность того, что оба иона, испытывающие соударение, уже включены в w_1 и w_2.

Наконец, число раз, которое ион попадает внутрь расстояния r_0 каждого другого, будет приблизительно $\pi r_0^2 n_1 n_2 (u_1^2 + u_2^2)^{\frac{1}{2}}$ *см*³ *сек*⁻¹. Так как предполагается, что каждый ион, испытывающий соударение, входит в рекомбинацию с соседним ионом, то скорость рекомбинации будет

$$\alpha n_1 n_2 = \pi r_0^2 (u_1^2 + u_2^2)^{\frac{1}{2}} (w_2 + w_2 - w_1 w_2);$$

подставляя для r_0 величину из уравнения (63), получаем

$$\alpha = \frac{4\pi e^4}{9k^2T^2}(u_1^2 + u_2^2)^{\frac{1}{2}}(w_1 + w_2 - w_1 w_2). \qquad (64)$$

При высоких давлениях w_1 и w_2 приближаются к 1, так что α должно увеличиваться с давлением, но приближается к постоянному значению при высоких давлениях. Это оказалось справедливым [190] с тою поправкой, что при очень

* Всюду в формулах ε означает основание натуральных логарифмов.

высоких давлениях α вновь начинает уменьшаться при увеличении давления. Это отмечает тот пункт, откуда теория Ланжевена начинает описывать явления более точно, нежели теория Томсона.

Уравнение (64) количественно удовлетворяет фактам в значительном интервале давлений с тою точностью, какую можно ожидать, если принять во внимание весьма значительную недостоверность величины средней длины пути иона и недостаточно точные сведения о природе (массе) иона,[191] который часто может быть ионом какого-нибудь загрязнения, или же целым комком.

В теории Ланжевена скорость рекомбинации ограничена скоростью, с которой ионы притягиваются друг к другу; в теории Томсона она ограничена скоростью диффузии ионов в области, где притягательные силы могут их удерживать друг около друга. Новое подтверждение теории Томсона, одновременно служащее возражением против теории Ланжевена для давлений порядка атмосферного и ниже, недавно было указано Лебом и Маршалем[192] в качестве вывода из наблюдения[193], что рекомбинация происходит ненормально быстро в короткий промежуток после образования ионов, особенно когда ионизирующий агент вроде α-частицы создает неравномерное распределение ионов. Это было правильно истолковано[194] как следствие того факта, что истинная эффективная начальная концентрация ионов значительно больше величины, вычисленной из предположения о равномерном распределении по всему объему, и было показано, что правильные значения α получаются по истечении времени достаточного для того, чтобы осуществилось равномерное распределение. Леб и Маршал указывают, что уже факт установления равномерного распределения, свидетельствует о том, что диффузия является более существенной в жизни иона, нежели междуионное притяжение. Далее Леб и Маршал анализировали проблему, рассматривая ионы как выполняющие броуновское движение и подверженные действию их электрических полей, и показали, что при атмосферном давлении и комнатной температуре собственные поля ионов являются

несущественным фактором по сравнению с диффузией в отношении перемещения иона на расстояние порядка средней длины свободного пути друг от друга. Однако при нескольких атмосферах поле становится существенным фактором.

Рекомбинация свободных электронов и положительных ионов [195] принадлежит к числу явлений, которые наряду с рекомбинацией на поверхностях представляют исключительный интерес для газовых разрядов. О существовании такой рекомбинации нельзя заключать просто на основании свечения в газовом разряде, ибо легко показать, что свет в большинстве случаев обусловлен главным образом возбуждением атомов, а не рекомбинацией. Например, положительная колонна тлеющего разряда испускает более интенсивный свет, нежели отрицательное свечение. Тем не менее измерения показывают, что концентрации электронов и ионов приблизительно в 100 раз больше в отрицательном свечении, нежели в положительной колонне, и скорости их в отрицательном свечении меньше. Если бы свет в обеих областях был обусловлен рекомбинацией, он должен бы быть в отрицательном свечении по крайней мере в 100^2 раз больше, чем в положительной колонне, и даже еще больше, так как малые скорости электронов в отрицательном свечении способствуют рекомбинации. Отсюда с несомненностью вытекает, что рекомбинация играет ничтожную роль в образовании свечения положительной колонны. В качестве дальнейшего подтверждения этого вывода мы увидим во второй части настоящего обзора, что радиальные концентрации и градиенты потенциала, а также соотношение между аксиальными градиентами потенциала и диаметрами трубки в цилиндрических положительных колоннах показывают, что все виды рекомбинации в положительной колонне при малых давлениях газа играют исчезающе малую роль по сравнению с рекомбинацией на стенках трубки.

Это однако еще не доказывает, что свет отрицательного свечения не вызывается в заметной степени, а может быть и главным образом, рекомбинацией. Что рекомбинация

играет здесь существенную роль, это доказывается фактом доплеровского расширения спектральных линий отрицательного свечения [197], причем величина этого расширения такова, какую следовало бы ожидать, если бы излучающие атомы двигались со скоростями того же самого порядка величины, как и скорости ионов, т. е. со скоростями, значительно большими молекулярных скоростей. Наряду с этим линии положительной колонны имеют расширение отвечающие излучателям с обычными термическими скоростями. Из опытов мисс Дивей можно даже заключить, что по крайней мере в ее приборе практически все отрицательное свечение обусловлено рекомбинацией.

Существует два дополнительных критерия, при помощи которых можно различить спектр рекомбинации. Один из них, использованный главным образом мисс Гайнер [198] и Кенти [199], состоит в относительно большой интенсивности высших членов спектральных серий, по сравнению с их интенсивностями в спектрах, обусловленных возбуждением. Это объясняется тем, что при комбинации каждый электрон имеет шансы совершить переходы как между высшими, так и между низшими энергетическими состояниями, между тем как при возбуждении большинство атомов возбуждается до более низких состояний. Этот факт доказывается непосредственным наблюдением над интенсивностями спектра возбуждения при условиях настолько малой концентрации ионов, что рекомбинация становится ничтожно малой.

Наблюдения Кенти с аргоном особенно показательны. Он ионизировал газ интенсивно, при помощи маловольтной дуги с горячим катодом, затем снимал вольтаж (или уменьшал его до величины, слишком малой для того, чтобы можно было поддерживать дугу) и в течение этого второго периода одновременно фотографировал спектр и измерял распределение скоростей электронов по методу проб Лэнгмюра. Применение вращающегося сектора и коммутатора позволяло быстро повторять эти интервалы и таким образом производить непрерывные наблюдения. Интенсивность высших членов серии измеряла скорость рекомбинации, и

было найдено, что эта скорость значительно уменьшается при увеличении средней скорости электрона посредством упомянутого низкого потенциала. При отсутствии вольтажа средняя энергия электронов была 0,4 в, концентрации электронов и ионов — порядка величины 10^{12} на *см*^{3} и коэфициент рекомбинации α был найден около 2×10^{-10}. Число кинетических соударений между положительными ионами и электронами может быть вычислено по уравнению (61), принимая, что эффективный радиус соударения совпадает с радиусом атома аргона. Таким путем было найдено, что истинная скорость комбинации составляет 1/375 скорости, с какою электроны и ионы по этому вычислению должны бы соударяться; это число и может быть принято грубо в качестве верхнего предела вероятности комбинации ионов аргона с электронами в 0,4 в. Мы видели, что положительные и отрицательные ионы могут комбинироваться в 10 000 раз быстрее, нежели частота газ-кинетических соударений, между тем как положительные ионы и электроны комбинируются в несколько сот раз медленнее, нежели это следует из частоты кинетических соударений, даже при исключительно благоприятных условиях весьма малых скоростей электронов.

Таблица XIV

m	Интенсивность	
	Спектр рекомбинации	Дуговой спектр
5	15	20
6	14	8
7	10	1
8	8	0
9	2	—
10	3	—

Табл. XIV дает пример относительно большей интенсивности высших сериальных линий в спектрах рекомбинации.

Другой критерий рекомбинации состоит в существовании сплошной полосы, простирающейся от границы серии в сторону коротких волн. Рис. 12 дает результаты фотометрического измерения распределения интенсивности в этих

полосах в случае паров цезия по соседству с границами абсорбции $3D_{2,3}$ и $2P_{12}$ и $1S_0$.

Истолкование этих полос простое. Частота, связанная с состоянием атома с энергией $h\nu_i$, есть предел спектральной серии, обусловленной падением электронов в состояние i из состояний высшей энергии. Если электрон, кинетическая энергия которого равна 0, на большем расстоянии комбинируется с ионом и падает прямо в энергетическое

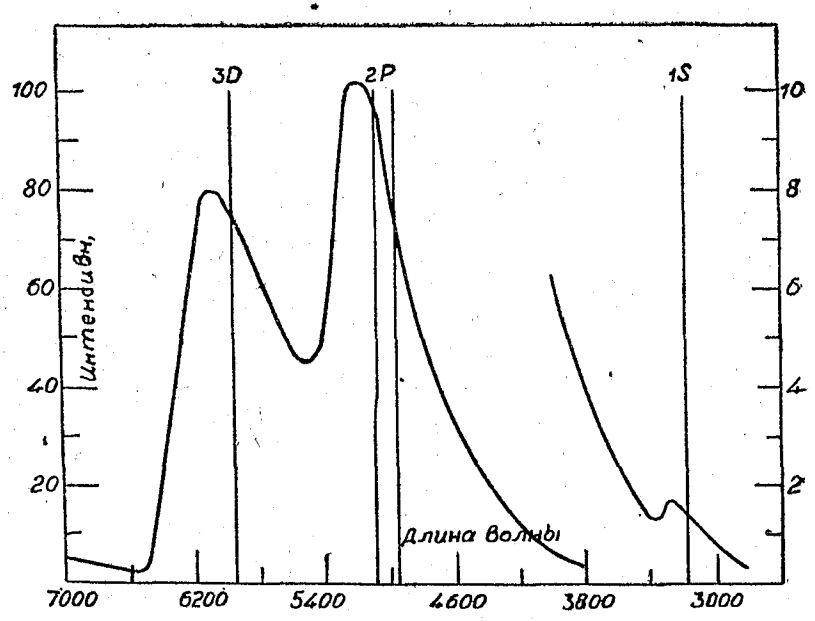

Рис. 12. Интенсивность сплошных спектров рекомбинации за пределами границы поглощения в парах цезия.

состояние i, испускаемый свет будет иметь частоту ν_i этой границы серии. Но на самом деле электроны, которые комбинируются, имеют энергии $\frac{1}{2}mv^2$, большие 0. По классической теории они бы не должны комбинироваться, так как они должны бы описывать гиперболическую орбиту около иона. Но по квантовой теории имеется определенная вероятность, являющаяся функцией v, того, что комбинация произойдет. Электрон, обладающий скоростью v, при реком-

бинации дает испускание света с частотою ν, определяемой соотношением

$$h\nu = h\nu_i + \frac{1}{2} mv^2. \tag{65}$$

Так как скорости распределены непрерывно (часто подчиняются максвелловскому распределению), то очевидно, что ν имеет все значения, начиная от ν_i и выше, которые и дают сплошную полосу.

Распределение интенсивности в полосе очевидно зависит от двух факторов: 1) распределение скоростей электронов и 2) вероятность комбинации или коэфициент рекомбинации, характерный для данной скорости. Первый фактор $N(v)$ может быть измерен по методу проб Лэнгмюра, так что измерения интенсивности полосы могут быть использованы для оценки коэфициента рекомбинации $\alpha(v\nu_i)$ для электронов данной скорости v, образующих атомы в энергетическом состоянии i. Уравнение для этого коэфициента может быть написано следующим образом:

$$I(\nu)\, d\nu = h\nu \cdot \alpha(v\nu_i)\, N^+ N^-(v) dv, \tag{66}$$

где $hd\nu = mvdv$ и $I(\nu)d\nu$ представляют собой энергию для частот, расположенных между ν и $\nu + d\nu$, излучаемую в одну секунду единицей объема, а $N^-(v)dv$ — концентрация электронов со скоростями между v и $v + dv$. Коэфициент рекомбинации $\alpha(v\nu_i)$ часто пишется $vq(v\nu_i)$, где $q(v\nu_i)$ есть эффективное сечение для рекомбинаций электронов скорости v, переходящих в i-электронное энергетическое состояние атома. Полный коэфициент рекомбинации $\alpha(v)$ для электронов скорости v очевидно будет $\alpha(v) = \Sigma(v\nu_i)$, а обычный полный коэфициент рекомбинации $\alpha = \int_0^\infty \alpha(v) dv$.

Молер [202] произвел тщательное изучение спектра цезия и гелия по этому методу и показал, что коэфициент рекомбинации $\alpha(v\nu_i)$ изменяется со скоростью электронов по уравнению вида

$$\alpha(v\nu_i) = \frac{K}{\nu(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}} \text{ или } \frac{K}{\nu^2(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}} \tag{67}$$

и зависит настолько более значительно от члена $(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}$, нежели от члена ν^n, что невозможно определенно сказать, должно ли быть $n = 1$ или 2, хотя согласие несколько лучше при $n = 2$. Таким образом коэфициент рекомбинации приближается к бесконечности у предела серии, но быстро уменьшается при более высоких частотах. В уравнениях (66) и (67) ν и v очевидно связаны уравнением (65).

Исходя из общих соображений, основанных на принципе детального статистического равновесия между вероятностью рекомбинации $\alpha(v\nu_i)$ и вероятностью абсорбции $B(\nu\nu_i)$ для частоты ν, соответствующей v уравнения (65), Мильн [203] вывел соотношение

$$\alpha(v\nu_i) = \frac{K'B(\nu\nu_i)\,\nu^3}{(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}}.$$

Далее хорошо известно [204], что $B(\nu\nu_i)$ с значительным приближением пропорционально $\frac{1}{\nu^4}$, по крайней мере в области рентгеновых лучей за пределами края абсорбционной полосы. Следовательно, мы должны приблизительно ожидать

$$\alpha(v\nu_i) = \frac{K}{\nu(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}},$$

что вполне удовлетворительно совпадает с уравнением (67). Величина $B(\nu\nu_i)$ определяет вероятность фотоионизации (см. раздел А, 2). Опыты с рекомбинацией находятся в лучшем согласии с теорией, нежели опыты с фотоионизацией [205]. Можно считать, что очерченная выше теория построена на вполне удовлетворительном фундаменте, поскольку она позволяет вычислять коэфициент рекомбинации из спектральных данных и что существующие экспериментальные расхождения могут быть обусловлены предательскими ошибками, которых чрезвычайно трудно избежать в работах со столь утонченной техникой. Экспериментальная работа в этой области еще только началась, и мы еще не имеем данных, которые можно было бы считать окончательными. Между тем как другие исследователи [206] ограничивались

интересными качественными наблюдениями, Молер один получил необходимые данные для вычисления вероятностей рекомбинации по этому методу.

На рис. 13 приведены экспериментальные значения вероятностей рекомбинации в состоянии $2P$ атома Cs в функции средней скорости электронов. Абсолютные цифры даны

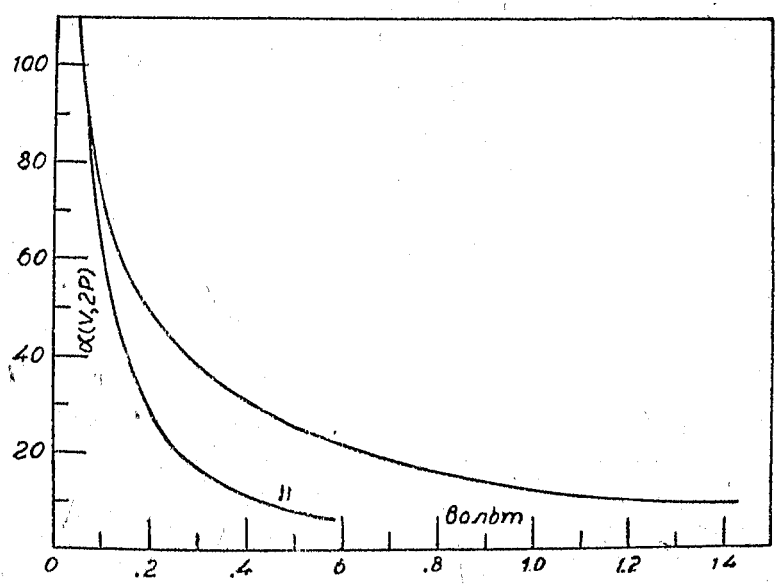

Рис. 13. Вероятности рекомбинации электронов в состояние цезия в функции кинетической энергии электрона в вольтах (вычислены из интенсивности спектров рекомбинации — кривая I; и фото-ионизации — кривая II).

грубо при помощи оценки $\alpha = 5{,}4 \times 10^{-14}$ при $V = 0{,}2$ вольта. Эта величина означает, что приблизительно одно соударение из 5 000 заканчивается рекомбинацией в $2P$-состояние для электронов в 0,2. Кривая 1, найденная из спектра рекомбинации, весьма хорошо согласуется с уравнением (67). Кривая 2 вычислена из измерений фотоионизаций. Причина расхождения между этими кривыми непонятна.

Дальнейшие теоретические работы, относящиеся к проблеме рекомбинации, могут здесь быть только упомянуты. Мильн [207] из рассмотрения статистического равновесия пришел к заключению, что для малых скоростей электронов эффективное сечение рекомбинации $q(v)$ должно иметь

вид $\frac{C}{V^2}$. Так как эффективное сечение связано с коэффициентом абсорбции уравнением $\alpha(\nu) = v \cdot q(v)$, то мы имеем

$$\alpha(v) = \frac{C}{v}.$$

Если v выражено через ν и ν_i из уравнения (65), мы получаем непосредственно уравнение (67), только без фактора ν (или ν^2), который практически является постоянным для малых скоростей электронов, когда лишь немного превосходит.

Это также удовлетворительно согласуется с выводами Морза и Штюкельберга [208], которые вычислили $\alpha(v\nu_i)$ при помощи волновой механики и нашли для любого состояния

$$\alpha(v\nu_i) = \frac{C}{v} = \frac{D}{(\nu - \nu_i)^{\frac{1}{2}}}.$$

в качестве асимптотического значения для малых скоростей. Далее они получили численные значения C (или D) для низших состояний и показали, что сумма, взятая для всех состояний, является конечной и изменяется в функции $\frac{1}{v}$, но не может быть выражена в простой форме.

Крамерс [209], Эдингтон [210] и Рюхард [211] предложили теории комбинации свободных электронов с атомными ядрами, лишенными электронов, причем теория Крамерса заключает только основные физические константы. Первые две теории нашли наиболее интересные применения в области физики рентгеновых лучей и в теории внутреннего строения звезд; последняя применялась для истолкования нейтрализации каналовых лучей.

Между прочим можно отметить, что для повышения интенсивности спектров рекомбинации с наибольшим успехом применялись три расположения. А именно: 1) катод Шюлера [212] — полый катод, при наличии которого тлеющий разряд испускает свет, характерный для рекомбинации Пашен [206], 2) безэлектродный кольцевой разряд, в центре которого испускался свет рекомбинации (Герцберг, Мир-

дель [206], 3) низковольтная дуга между накаленным катодом с интенсивным испусканием электронов при весьма малых размерах и окружающим анодом с большой поверхностью. Все эти расположения особенно удобны для получения больших концентраций электронов и ионов в областях со столь малым электрическмм полем, что скорости ионов в них незначительны.

Наконец, захват электронов быстро движущимися α-частицами недавно был исследован Дэвисом и Барнесом [213] с весьма интересными и неожиданными результатами. Было известно [214], что α-частицы не захватывают электронов у молекул, сквозь которые они проходят, до тех пор пока скорость их не уменьшается ниже известного предельного значения [215]. Отсюда естественно было заключить, что захват невозможен, если относительная скорость превосходит это критическое значение. Например, было найдено, что α-частицы, начальная скорость которых составляла $2{,}06 \times 10^{+9}$ *см*/сек, не захватывают вовсе электронов до тех пор, пока их скорость не падает приблизительно до $0{,}28 \times \times 10^{9}$ *см*/сек. и не захватывают второго электрона для полной нейтрализации до тех пор, пока скорость их не упадет до величины, меньшей $0{,}31 \times 10^{9}$ *см*/сек. Для того, чтобы объяснить это обстоятельство более детально, Дэвис и Барнес пропускали пучок α-частиц в эвакуированный сосуд, в котором проходил также поток электронов от накаленного катода, причем электроны двигались с регулируемой скоростью в том же самом направлении. Таким образом каждая α-частица оказывалась при своем полете окруженной облаком электронов, скорости которых относительно α-частицы могли быть регулированы по желанию. Частицы, которые захватили электроны, отделялись затем от остальных при помощи магнитного поля, и число частиц, не захвативших электроны, подсчитывалось на флуоресцирующем экране.

Таким путем было найдено, что существует достаточно высокая вероятность захвата, когда относительная скорость электронов и α-частиц имеет определенные характерные значения и что эти характеристические скорости связаны

с орбитальными скоростями электронов в He^+, простым образом иллюстрируемым рис. 14. Условия захвата свободного электрона α-частицей состоят в том, что $v_0 = v_1 - u$ или $v_0 = u - v_2$. Другими словами, относительная скорость электрона и α-частицы должна быть равна скорости, которую электрон имеет на орбите, если бы он был захвачен. Но эта относительная скорость существует при условиях до того, как электрон ускоряется кулоновым полем в процессе захвата. Таким образом, другой способ формулировки состоит

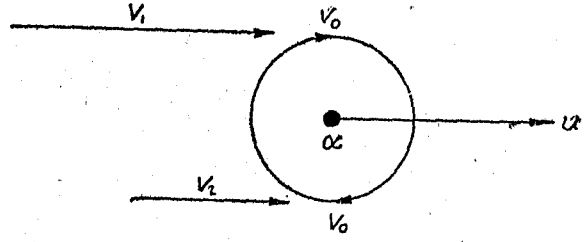

Рис. 14. Условия захвата электронов α-частицей. U — скорость α-частицы; V_0 — орбитальная скорость, которую электрон бы имел на какой-либо орбите. V_1 и V_2 — скорости свободных электронов.

в том, что захват является вероятным, если полная энергия относительно α-частицы равняется удвоенной энергии на одной из боровских орбит. Кроме этого захват возможен, если относительная скорость равна нулю. Аналогичные энергетические соотношения имеют место при одновременном захвате двух электронов, причем наблюдается, кроме того, следующий интересный факт: условие рекомбинации состоит просто в том, что сумма энергий двух электронов должна быть равна полной отрицательной энергии конечного состояния атома гелия.

Пока еще нет удовлетворительного объяснения этих опытов. Уже тот факт, что опыты дали вообще какой-то результат, является неожиданным, если принять во внимание, что для осуществления найденного захвата необходимо, чтобы захватываемый электрон с соответствующей скоростью пролетал на расстоянии порядка 10^{-5} *см* от α-частицы, т. е. на расстоянии, во многом больше газ-кинетического радиуса. Другими словами, эти опыты указывают, что эффективное

сечение атома для рекомбинации приблизительно в миллион раз больше, нежели обычное кинетическое сечение, при условии, что энергия имеет определенные относительные значения, включая нуль. Для рекомбинации при условии, что относительная скорость близка к нулю, этого и надо было ожидать по изложенным теориям, но рекомбинация при других энергиях повидимому связана с процессами, существенно отличными от исследованных до сих пор [216].

(Окончание следует).

ЛИТЕРАТУРА

157. Richardson and Cooke, Phill. Mag. *20*, 73 (1910); *21*, 440 (1911).

158. Schottky und von Issendorf, Z. Physik *26*, 85 (1924); Compton and Van Voorhis. Proc. Nat. Acad. Sc. *13*, 336 (1927); Van Voorhis. Phys. Rev. *30*, 318 (1927).

159. Geiger und Scheel, Handbuch der Physik, XIV, pp. 173, 183—188, 234.

160. Thompson, Phil. Mag. *48*, 1, 1924; *2*, 675, 1926.

161. Knudsen, Ann. d. Physik, *34*, 593, 1911.

162. Soddy and Berry, Proc. Roy. Soc. *84*, 576, 1911.

163. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. *37*, 425, 1915.

164. Knudsen, Ann. d. Physik *46*, 641, 1915.

165. Compton and Van Voorgis. Доложено на апрельской сессии 1930 г. Американск. физического о-ва.

166. Duffield, Burnham and Davis, Proc. Roy. Soc. Lon. *97*, 326, 1920.

167. Beer and Tyndall, Phil. Mag. *42*, 956, 1921; Tyndall, ibid. *42*, 972, 1921; Sellerio, ibid. *44*, 765, 1922.

168. Tanberg, Phys. Rev. *35*, 294, 1930.

169. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. *196*, 751, 1923.

170. Grove, Phil. Trans. 1852.

171. Crookes, Proc. Roy. Soc. Lon. *50*, 88, 1891.

172. Kohlschütter, Z. Elektrochem. *15*, 316, 1909; Jahrbuch d. Radibakt. *9*, 355, 1912.

173. Blechschmidt, Ann. d. Physik *81*, 999, 1926.

174. Güntherschulze, Z. Physik *36*, 563, 1926; *38*, 575, 1926.

175. Grandquist, Kgl. Akad. Stockholm, *54*, 595, 1897; Holborn and Austin, Wiss. Abhand. d. Phys. Tech. Reichsanstalt, *4*, 101, 1903.

176. Kohlschütter and Müller, Z. Elektrochem. *12*, 365, 1906; Kohlschütter and Goldschmidt, ibid, *14*, 221, 1908; Blechschmidt, Ann. d. Physik *81*, 999, 1926.

177. Güntherschulze, Z. Physik *38*, 98, 1923.

178. General Electric Co., Ltd. Phil. Mag. *45*, 98, 1923.

179. Kingdon and Langmuir, Phys. Rev. *22*, 148, 357, 1923.

180. Holst, Physika 4, 68, 1924; см. также A. W. Hull, Trans. Amer. Inst. E. E. *49*, 753, 1923.

181. Von Hippel, Ann. d. Physik *80*, 672, 1926; Baum — Z. Physik *40*, 686, 1927.

182. I. Langmuir, Science *60*, 392, 1924.

183. I. Langmuir, Phys. Rev. *2*, 475, 1913.

184. Von Hippel, Ann. d. Physik *81*, 1043, 1926; Blechschmidt und von Hippel, ibid, *86*, 1006, 1928.

185. Loeb, Kinetic. Theory of Gases, GT. 507—515; J. Frankl. Inst. 197, 45, 1924; Wahlin. Phys. Rev. *19*, 173, 1922; Cravath, ibid, *33*, 605, 1929.

186. Вычислено по данным, собранным у Томсона — Conduction of Electricity through Gases, 3 изд., p. 40.

187. См. Jeans, Dynamical Theory of Gases, 2 ed., p. 27; Thomson (Cond. Elec. through Gases, 3 ed., p. 43) пользуется уравнением; коэфициенты которого в 2,45 раза больше.

188. Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. *28*, 287, 433, 1903, Townsend, „Electricity in Gases", 206—220.

189. Thomson, Phil. Mag. *47*, 337, 1924; Conduction of Electricity through Gases, 3 ed., p. 44—57.

190. Langevin, Comptes Rendus *137*, 177, 1902; Mk Clung Phil. Mag. *6*, 283, 1902.

191. Loeb, Phys. Rev., *32*, 81, 1928.

192. Loeb and Marshall, J. Frankl. Inst., *208*, 371, 1929.

193. Plimpton, Phil, Mag. *25*, 65, 1913; Rümelin, Ann. d. Physik *45*, 821, 1914.

194. Plimpton, Phil. Mag. *25*, 65, 1913; Townsend, Electricity in Gases, p. 220.

195. Превосходный обзор вопроса см. Seeliger, Phys. Z. 30, 329, 1929; ср. также Atkinson, Z. Physik *51*, 188, 1928.

196. Compton, Turner and McCurdy, Phys. Rev. *24*, 597, 1924.

197. Dewey, Phys. Rev. *32*, 918, 1928.

198. Hayner, Z., Physik, *35*, 365, 1926.

199. Kenty, Phys. Rev. *32*, 624, 1928.

200. Mohler, Phys. Rev. *31*, 187, 1928; ср. особенно Phys. Rev. Suppl. *1*, 216, 1929.

201. Robertson and Dewey, Phys. Rev. *31*, 973, 1928.

202. Mohler, Phys. Rev. *31*, 187, 1928; Research Paper No. 46, U. S. Bureau of Standards, March 1929.

203. Milnè, Phil. Mag. *47*, 209, 1924.

204. Compton, X-rays and Electrons, pp. 189—198. Oppenheimer, Z,. Physik *41*, 268, 1927. Следует заметить, что коэфициент абсорбций пропорционален ν^{-3} Энергия, поглощенная в одном акте абсорбции, есть $h\nu$. Следовательно, вероятность абсорбции изменяется, как ν^{-4}.

205. Mohler, Foote and Chenault, Phys. Rev. *27*, 37, 1926.

206. Paschen, Berlin, Berichte, *135*, 1925; Herzberg, Ann. d. Phys. *84*, 553, 1927; Mierdel, ibid, *85*, 612, 1928; Balasse, Comptes Rendus, *184*, 1002, 1927.

207. Milne, Phil. Mag. *47*, 209, 1925; ср. также Becker, Z. Physik *18*, 325, 1923.

208. Morse and Stueckelberg, Phys. Rev. *35*, 116, 1930; Oppenheimer, Z. Physik *55*, 725, 1929.

209. Kramers, Phil. Mag. *46*, 836, 1923; Wentzel, Z. Physik *27*, 257, 1924.

210. Eddington, Inner. Constitution of the Stars.

211. Rüchardt, Z. Physik, *15*, 164, 1923.

212. Schüler, Z. Physik, *35*, 323, 1926; *37*, 728, 1926.

213. Davis and Barnes, Phys. Rev. *34*, 152, 1929; Barnes, ibid, *34*, 1224, 1929; *35*, 217, 1930.

214. Henderson, Proc. Roy. Soc. A*102*, 496, 1923.

215. Davis, Nature, May 26, 1923.

216. Stueckelberg and Morse, Phys. Rev. *35*, 115, 1930; Adams, ibid, *34*, 537, 1929.