ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОНИЗАЦИИ УДАРОМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ*

Г. Кальман и Б. Розен, Берлин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Первая часть

Введение

I. Электронный удар. 1. Методика экспериментов. 2. Экспериментальные данные: а) Простая ионизация атомов, б) Простая ионизация молекул, в) Ионизация с возбуждением, г) Образование многократно заряженных ионов, д) Скорость вторичных электронов при элементарном ионизационном процессе, е) Ионизация быстрыми электронами.

ВВЕДЕНИЕ

Для ионизации какого-нибудь тела — газообразного, жидкого или твердого — существуют два пути: или освещают это тело, достаточно, „жестким“ светом или же бомбардируют его пучком материальных частиц, достаточно богатых энергией. В дальнейшем мы будем заниматься только этим последним процессом, т. е. ионизацией ударом частиц. При этом мы ограничимся рассмотрением, главным образом, только первичного элементарного акта ионизации в газах. Вторичные процессы мы разберем совсем кратко и ионизацию твердых тел тоже затронем лишь частично.

Существует три рода ионизаций путем удара частиц: ионизация электронным ударом, ионным ударом и ударом

* Physikalische Zeitschrift, 14, 521, 1931. Перевод А. Б. Шехтер.

нейтральных частиц. Ионизация электронным ударом экспериментально играет главную роль, так как выход ионов при электронном ударе, вообще говоря, значительно выше, чем при ударе ионов или нейтральных частиц.

I. ЭЛЕКТРОННЫЙ УДАР

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Существует прежде всего два различных экспериментальных метода, которыми пользуются для изучения первичной ионизации при электронном ударе.

Первоначальный метод электронного удара — метод Франка, Герца, Ленарда, Фута и Молера — довольствуется установлением самого факта, что при определенной скорости электронов в определенном газе наступает ионизация.

Второй метод пользуется кроме того еще масс-спектрографом, благодаря чему имеется возможность установить в каждом отдельном случае, какие именно сорта ионов получаются при ионизации. В настоящем обзоре мы, главным образом, будем описывать масс-спектрографический метод исследования. Обычный же метод электронного удара мы будем полагать известным, отсылая к подробной монографии Франка и Иордана. Здесь же мы упомянем лишь о существенных поправках, внесенных в этот метод за последнее время.

Масс-спектрографический метод. Первым указал на масс-спектрографический метод Демпстер [21], после чего метод этот был усовершенствован целым рядом исследователей*. Хотя метод этот и описывался довольно часто и подробно, мы все же дадим здесь краткое описание масс-спектрографа в той форме, которой мы пользовались для некоторых наших исследований. На подробностях этой аппаратуры мы детальнее остановимся в другом месте.

---

* Детальные указания в работах 26а, 52, 56, 60, 61, 63, 66, 67, 68, 72.

Схема аппаратуры изображена на рис. 1. Электроны, испускаемые горячим катодом (GK) (для многих исследований выгодно пользоваться эквипотенциальным катодом), при помощи двух сеток N_1 и N_2, ускоряются до желаемой энергии (напряжение V_1) и попадают в ионизационное пространство IR, где они сталкиваются с атомами газа. Слабое поле V_2 протягивает образовавшиеся ионы к пластинке P, после чего они летят через щель S_1, а затем получают между щелями S_1 и S_2 более сильное ускорение полем V_3 ($V_3 \gg V_2$) и, наконец, через вторую щель S_2 попадают в пространство MR, где они и отклоняются по кругу сильным магнитным полем H, линии сил которого перпендикулярны к плоскости чертежа. Радиус кривизны их пути ρ равен

$$\rho = c\sqrt{\frac{m}{e}}\,\frac{\sqrt{2V_2}}{H}. \quad (1)$$

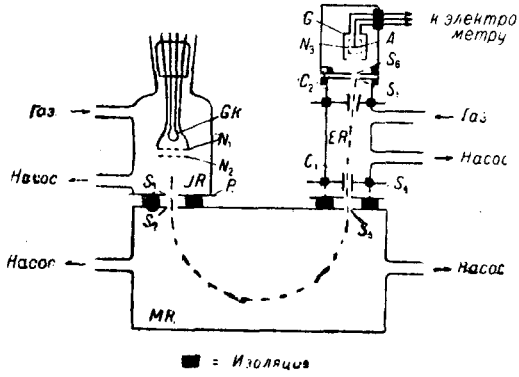

Рис. 1. Масс-спектрограф.

С помощью очень узких щелей и нескольких насосов, позволяющих отдельно откачивать разные части установки, можно варьировать условия давления в отдельных частях независимо друг от друга *. Пройдя магнитное поле, ионный пучок (обозначенный на фигуре пунктиром) попадает в пространство ER и, наконец, достигает приемника. В пространстве ER находятся различные вспомогательные электроды для дальнейшего отклонения ионного пучка; о них мы поговорим дальше. При обычном измерении ионы попадают на маленькую пластинку A (приемник), находящуюся в фарадеевом цилиндре. Зависимость интенсивности ионного пучка от напряжения V_3 между S_1 и S_2 или от силы магнитного поля H и дает то, что называют масс-спектром. Ионы с различ-

* См. более подробно в добавлении 2. *Ред.*

ными значениями $\frac{m}{e}$ попадают на приемник при различных магнитных полях или, соответственно, электрических полях V_3. Это ясно само собой из рис. 2.

Ускоряющее напряжение для электронов (V_1), при котором впервые появляется определенный максимум ионного тока, вообще говоря, и является искомым ионизационным потенциалом соответствующего иона. Зависимость интенсивности ионного тока от напряжения V_1 называется ионизационной функцией (на рис. 3 нанесено несколько таких функций).

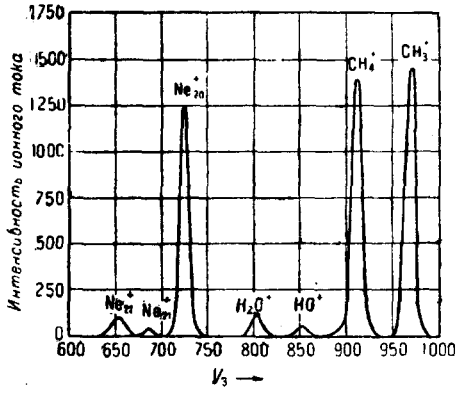

Рис. 2. Пример масс-спектра (по Хогнесу и Квальнесу).

Другой вид масс-спектрографа разработал Блэкни [22], и сам провел с ним целый ряд исследований. Аппаратура дана на рис. 4. Существенное отличие от обычного масс-спектрографа состоит в том, что электронный ток направлен перпендикулярно к ионному и при помощи продольного

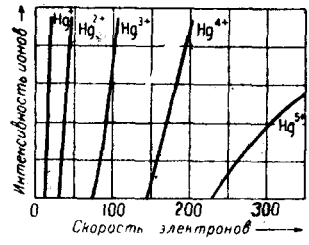

Рис. 3. Пример ионизационной функции (по Блекни).

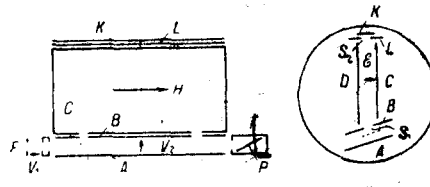

Рис. 4. Масс-спектрограф (по Блекни [22]).

магнитного поля H фокусируется в узкий пучок. Ионы оттягиваются с пути электронного пучка слабым полем V_2 и через щель попадают в пространство, в котором (перпендикулярно к магнитному полю) расположено еще одно электрическое поле (напряжение поля **E**). Под влиянием этого

электрического поля и магнитного поля H ионы описывают сложный путь. Но, пройдя щель S_1, они пройдут и через щель S_2 только тогда, когда сила $\frac{e}{c}[vH]$ (где v — скорость ионов), с которой магнитное поле воздействует на ионы, как раз компенсируется электрическим полем. Так как при определенном ускоряющем напряжении V_2

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}}\, V_2,$$

то электрическое поле, заставляющее ионы пройти через щель S_2, зависит от значения $\frac{e}{m}$ для этих ионов, т. е.

$$\mathbf{E} = \frac{H\sqrt{2}}{c}\sqrt{\frac{e}{m}}\sqrt{V_2}.$$

Кривая, выражающая зависимость ионного тока от электрического поля, используется обычным способом как масс-спектр.

В этой установке исключен целый ряд мешающих процессов. Прежде всего, здесь удается избежать часто очень вредных электронов с металлических стен. Далее, можно работать при очень низких давлениях, так что и в пространстве, заполненном газом, результаты не могут быть заметно искажены никакими вторичными процессами, прежде всего, никакими селективными перезарядками. Кроме того, при такой аппаратуре получается очень большая интенсивность ионного пучка.

Другой метод исследования процесса ионизации заключается в прямом измерении потерь скоростей, которые претерпевают электроны при неупругих столкновениях. Для этой цели снимается электрический или магнитный спектр электронного пучка, ставшего неоднородным после столкновений. Этот метод в последнее время применялся различными авторами [115, 120]. Пример употребляемой при этом аппаратуры дан на рис. 5 (см. стр. 110). Бартельс [23, 24] пользуется другим методом для измерения потенциала ионизации, основанным на диффузии ионов. Кальман и Розен [26] дают метод приближенного измерения ионизацион-

ных потенциалов химически неизвестных или экспериментально трудно доступных молекул путем исследования селективной перезарядки.

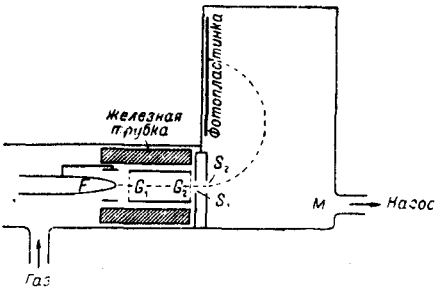

Рис. 5. Аппаратура для измерения потери скоростей электронов (по Уидингтону и Джонсу [115]). Магнитное поле в M направлено перпендикулярно плоскости чертежа.

Наконец, упомянем здесь еще об одном новом виде масс-спектрографа, предложенном Бартки и Демпстером [25], дающим, по вычислениям авторов, возможность более резкой фокусировки ионного пучка, чем обычное круговое отклонение спектрографа. Метод состоит в том, что ионы летят через радиальное электрическое и поперечное магнитное поле. Нам неизвестно, были ли уже проделаны опыты с такой установкой.

2. Экспериментальные данные

а) Простая ионизация атомов

Перейдем теперь к обсуждению отдельных ионизационных процессов. Простейший такой процесс состоит в том, что электрон налетает на атом и вырывает из него другой электрон. Вырванный электрон в общем случае получит не очень большую кинетическую энергию. Та минимальная энергия ударяющего электрона, при которой впервые наступает ионизация, практически равна энергии ионизации исследуемого газа, по крайней мере для одноатомных газов. При этом предполагается, что речь идет всегда о вырывании наиболее слабо связанного электрона.

На этом простейшем процессе основано большинство элементарных ионизационных актов. На опыте наступление ионизации характеризуется внезапным появлением ионного тока, резко возрастающего, начиная с определенной энергии электронов. Кривая ионизации, т. е. кривая, выражающая зависимость интенсивности ионного тока от скорости элек-

тронов, сперва возрастает очень резко, затем делается постепенно более пологой, достигает максимума (при напряжении, превышающем ионизационный потенциал примерно на 100 V) и затем очень медленно спадает. Ионизация может наступить более или менее резко в зависимости от целого ряда обстоятельств.

У одноатомных газов, у которых возрастание ионизации выражено наиболее резко, точность, с которой можно измерить момент появления ионизационного тока, равна примерно $^1/_{10}$ V. Зависит она прежде всего от однородности скорости ударяющих электронов.

В табл. I собраны все известные до сих пор ионизационные потенциалы атомов. Следует, однако, заметить, что большинство значений табл. I получены не из прямых измерений электронным ударом, а спектроскопическим путем *.

Мы внесли в таблицу эти спектроскопические данные, так как они точнее, чем данные, получаемые электронным ударом. В таблице отмечены звездочкой те значения, которые были подтверждены прямыми измерениями по методу электронного удара. Большая часть таких измерений производилась по старому методу, без масс-спектрографа, так как при исследовании одноатомного газа не может быть сомнения относительно природы образующихся ионов.

Потенциалы ультра-ионизации. Кроме ионизационных потенциалов, внесенных в табл. I, при помощи обыкновенного электронного удара удалось найти еще другие ионизационные потенциалы — пока что у K и Hg [32—39]. А именно, если мерить ионный ток в зависимости от энергии электронов, то оказывается, что ионизация начинается при некоторой определенной энергии электронов. Эта энергия совпадает с потенциалами ионизации, определенными спектроскопически. Но при энергиях, несколько превышающих потенциал ионизации, на кривой ионизации имеются

* Спектроскопические значения за немногими исключениями получены путем экстраполяции весьма точно известных спектральных термов до границы серии. Таким образом эти значения часто не являются результатом непосредственных измерений. Точность этих значений зависит от правильности отнесения спектральных термов.

ТАБЛИЦА I

Ионизационные потенциалы атомов*

Порядковый номер	Элемент	Ионизацион. потенциал	Порядковый номер	Элемент	Ионизацион. потенциал	Порядковый номер	Элемент	Ионизацион. потенциал
1	H	13,53 *	26	Fe	7,83	51	Sb	8,35 *
2	Hl	24,47 *	27	Co	7,81	52	Te	
3	Li	5,37 *	28	Ni	7,61	53	J	10,4
4	Be	9,50	29	Cu	7,69 *	54	Xe	12,08 *
5	B	8,33	30	Zn	9,35 *	55	Cs	3,88 *
6	C	11,22	31	Ga	5,97	56	Ba	5,19
7	N	14,48	32	Ge	7,85	57	La	5,5
8	O	13,56	33	As	9,96 *	58	Ce	(6,91)
9	F	18,6	34	Se	(9,5) *	59	Pr	(5,76)
10	Ne	21,47 *	35	Br	11,8	60	Nd	(6,31)
11	Na	5,12 *	36	Kr	13,94 *	61		
12	Mg	7,61	37	Kb	4,16 *	62	Sm	(6,55)
13	Al	5,95	38	Sr	5,67	63		
14	Si	8,12	39	Y	6,5	64	Gd	(6,65)
15	P	10,3	40	Zr	(6)	65	Tb	(6,74)
16	S	10,31 *	41	Nb		66	Dy	(6,82)
17	Cl	12,96	42	Mo	7,35	70	Yb	(7,06)
18	Ar	15,68 *	43	Ma		78	Pt	8,9
19	K	4,32 *	44	Ru	(7,5)	79	Au	9,19
20	Ca	6,09 *	45	Rh	(7,7)	80	Hg	10,39 *
21	Sc	6,57	46	Pd	(8,3)	81	Tl	6,08 *
22	Ti	6,81	47	Ag	7,54 *	82	Pb	7,38
23	V	6,76	48	Cd	8,95 *	83	Bi	7,25 *
24	Cr	6,74	49	In	5,76	86	Em	10,69
25	Mn	7,40	50	Sn	7,37	88	Ra	(5,4)

* Таблица в существенных чертах составлена по [28]. Добавления к приведенным там числам, которые нам любезно предоставлены д-ром Э. Тило, отвечают положению на апрель 1931 г. Лит. см. [28—31]. Значения, взятые в скобки, недостоверны. Значения со * получены электронным ударом.

точки перегиба, которые по аналогии с данными, полученными по методу электронного удара, можно истолковывать, как высшие ступени ионизации (потенциалы ультра-ионизации). Прежде всего является мысль, не связаны ли эти точки перегиба с возбуждением атомного иона. Так как потенциалы возбуждения атомных ионов по большей части известны, то можно установить, что перегибы не совпадают с известными ступенями возбуждения. Такие ультра-ионизационные потенциалы были найдены в большом числе работ. Лауренс [32] разработал для этого специальный метод электронного удара, при котором электроны, прежде чем ионизовать, спектроскопируются в магнитном поле, благодаря чему в ионизационное пространство доходят лишь электроны с относительно однородной скоростью.

Результаты Лауренса были за последнее время подтверждены и дополнены Моррисом [33] и многими другими авторами [34—36].

Все найденные до сих пор в Hg ультра-ионизационные потенциалы собраны в табл. II. До сих пор не удалось дать этим потенциалам удовлетворительного истолкования. Гаупт [37] и Гиппель [9] полагают, что тут дело зависит от возбуждения метастабильных атомов. Высказывалось и такое предположение, что ультра-ионизационные потенциалы относятся к ионизации молекул. Против этого можно возразить, что концентрация молекул в этих опытах, очевидно, была мала, в то время как перегибы получались довольно резко выраженными. Кроме того, повышение температуры не влияло на резкость перегибов. Интересно отметить, что при ионизации светом, повидимому, получаются аналогичные перегибы в кривой ионизации [39].

В *K* был найден перегиб кривой ионизации при энергии, примерно на 1 V превышающей потенциал ионизации.

б) Простая ионизация молекул

Перейдем теперь к обсуждению процесса ионизации молекул. Потенциалы ионизации молекул приведены в табл. III. Значения эти получены по методу электронного удара, так как спектроскопических данных здесь существует очень

ТАБЛ

Ультра-ионизационные потенциалы

Смис	10,60	10,76	10,88	11,06	11,27	11,40
Нильсен и Поттер	10,66			11,00		11,41
Юз и Атта . . .	10,62		10,88		11,28	
Моррис	10,65				11,34	11,40
Лауренс	10,60				11,29	
Гаупт						

немного. Поэтому точность значений, приведенных в табл. III, соответственно меньше. К этому еще следует добавить, что момент наступления ионизации молекулы удается установить менее точно, чем для атомов, и вот почему. Дело в том, что ионизационным потенциалом молекулы называют энергию, необходимую для того, чтобы из невозбужденной молекулы вырвать электрон и увести его в бесконечность, не сообщив ему кинетической энергии. Остающийся при этом молекулярный ион тоже должен быть невозбужденным. Одно из затруднений, мешающих определению энергии ионизации молекулы, заключается в том, что бомбардируемые молекулы уже возбуждены вследствие теплового движения (вращательная и колебательная энергии). При комнатной температуре это возбуждение мало (примерно только 1% всех молекул обладает добавочной энергией около 0,2 V). Но нельзя забывать, что вследствие близости горячего катода в ионизационное пространство могут проникать молекулы, обладающие возбуждением, соответствующим более высокой температуре.

Вторая, гораздо более существенная трудность заключается в том, что вообще неизвестно, состоит ли процесс ионизации молекул в простом отрыве электрона. Очень возможно, что одновременно с ионизацией имеет место и возбуждение (ядерное колебание и вращение) молекулярного иона, происходящее с заметной вероятностью. В этом случае при ионизации образовывался бы возбужденный молекулярный ион.

Если вероятность образования молекулярного иона без возбуждения ядерных колебаний относительно мала, а

И Ц А Ц
в Hg [32 — 39]. Потенциал ионизации Hg = 10,4 V

11,55	11,70 11,72	11,73	11,92	12,06 12,06	12,17	12,28 12,40	12,77 12,80	13,25
		11,77 11,78			12,16	12,46		
	11,70			12,06 12,32		12,45	12,85	13,2

вероятность того, что при электронном ударе образуются возбужденные молекулярные ионы, гораздо больше, то сильная ионизация должна была бы наступить при энергии, лежащей выше истинной энергии ионизации. Это, повидимому, и имеет место в некоторых случаях. Так например, из оптического возбуждения полосатых спектров известно, что при переходе с поглощением света из определенного электронного состояния в более высокое состояние в этом более высоком возбужденном состоянии не всегда возбуждены самые низкие ядерные колебания, а часто возбуждаются лишь более высокие ядерные колебания.

Вероятность возбуждения для самых низких ядерных колебаний часто очень мала, для определенных ядерных колебаний эта вероятность растет, а затем снова падает. Аналогичные условия имеют место и тогда, когда речь идет не о возбуждении, а о вырывании электрона. Теория показывает, что, по крайней мере для быстрых электронов вероятность ионизации приближенно характеризуется вероятностью оптического перехода, Поэтому можно думать — и это можно обосновать теоретически, — что и при ионизации медленными электронами имеют место аналогичные условия. Поэтому надо быть готовым к тому, что найдутся случаи, когда вероятность ионизации с возбуждением ядерных колебаний будет гораздо больше, чем вероятность ионизации без такого возбуждения.

Ясное освещение этого факта дано Франком [40] и Кондоном [41]. Оно по существу основано на том, что электронный удар есть процесс настолько быстрый, что взаимное расположение ядер не успевает заметно измениться за время

*

этого удара. Поэтому возбуждение того или иного ядерного колебания зависит прежде всего от разницы в расстояниях ядер, от положения равновесия в нормальном и возбужденном состоянии и от силы, заставляющей ядра колебаться вокруг их положений равновесия в нормальном и ионизованном состоянии.

Потенциалы ионизации, помещенные в табл. III, за исключением потенциалов ионизации молекул H_2, N_2 и CS_2 и величин, поставленных в скобки, получены непосредственно масс-спектрографическим методом. Другими словами, это те энергии электронов, при которых в масс-спектрографе впервые появились молекулярные ионы обозначенного сорта. То-есть, приведенные числа дают нам истинные потенциалы ионизации плюс некоторое неизвестное возбуждение ядерных колебаний.

ТАБЛИЦА III

Ионизационные потенциалы молекул (лит. см. [50])

Молекула	Ионизацион. потенциал	Молекула	Ионизацион. потенциал	Молекула	Ионизацион. потенциал
H_2 [1] *	15,4 ± 0,1****	HCl	13,8	HCN	14,8
	15,9 *****	HBr	(13,2)	CN	14 ± 2
	15,38******	HI	(12,8)	$(CN)_2$	13.5
N_2 [2] **	16,1*******	CO	14,3	CH_4	14,4
	15,8********	NO	9,3	C_2H_2	12,3
Cs_2 [3] ***	3,17*********	CO_2	14,3	C_2H_4	12,2
O_2	13	NO_2	11,0	C_2H_6	12,8
C_2	12 ± 2	N_2O	12,9	C_6H_6	9,6
J_2	9,4	H_2O	13,2	C_7H_8	(8,5)
Br_2	(12,8)	H_2S	10,4	C_8H_{10}	(10)
Cl_2	(13,2)	NH_3	11,1	$CHCl_3$	(11,5)
				$C_4H_{10}O$	(13,6)

* См. ниже.

** См. стр. 000.

*** См. [48] и [49].

**** По Блэкни и Тэт [45], Масс-спектрографический метод.

***** Среднее из более старых измерений электронным ударом.

****** Вычисленное значение.

******* Среднее из измерений по методу электронного удара.

******** Вычислено из спектроскопических данных.

********* Вычислено из спектроскопических данных.

Цифры в табл. III, взятые в скобки, получены без масс-спектрографа. Предполагают, что им соответствует ионизация молекул.

Определение истинного потенциала ионизации. Встречаются случаи, когда можно решить, измеряется ли при электронном ударе истинная энергия ионизации или энергия ионизации плюс энергия возбуждения ядерных колебаний. А именно для водорода можно теоретическим и спектроскопическим путем точно определить истинный потенциал ионизации. Бурро [42] вычислил по квантовой механике энергию ионизации H_2 и получил значение 15,12 V. Горовиц и Финкельштейн [43] находят несколько бо́льшую величину — 16,62 V, но это значение следует рассматривать лишь как верхний предел. На основании оптически известных молекулярных термов Ричардсон и Давидсон [44], исходя из формулы типа Ридберговской, получили значение 15,235 V или 15,381 V в зависимости от того, присчитывать ли нулевую энергию или нет. Это, пожалуй, самое точное значение из всех, полученных до сих пор.

Все авторы, работавшие как с простой установкой для электронного удара, так и с помощью масс-спектрографа, экспериментально находили потенциал ионизации около 16 V. Только Блэкни и Тэт [45] находят со своим масс-спектрографом нового типа, что образование ионов начинается с 15,4 V. Все это, повидимому, говорит за то, что при образовании молекулярных ионов водорода с достаточной вероятностью возбуждаются некоторые колебательные кванты. Но, согласно результатам Блэкни, и ионизация без возбуждения колебательных квантов тоже обладает заметной вероятностью, в то время как по прежним экспериментальным данным ей приписывали лишь очень малую вероятность. Для других газов теоретически потенциал ионизации неизвестен. Нельзя его и экстраполировать из спектроскопических данных. Несмотря на это в некоторых случаях можно довольно точно определить истинную энергию ионизации. А именно, для тех газов, у которых известны полосатые спектры молекулярных ионов, т. е. полосы, соответ-

ствующие переходам молекулярных ионов с электронным возбуждением в нормальные молекулярные ионы, можно вычислить истинную энергию ионизации слудующим образом. Электронным ударом возбуждают эти системы полос. При этом оказывается, что полосы молекулярного иона возбуждаются электронным ударом в одном акте, т. е. при электронном ударе сразу образуется молекулярный ион, который в то же время уже обладает электронным возбуждением (о такого рода возбуждении см. следующий раздел).

Чтобы узнать энергию возбуждения исходного уровня некоторой группы данной системы, соответствующей определенному электронному и ядерному возбуждению из нормального состояния нейтральной молекулы, достаточно проанализировать системы полос, получающихся при возбуждении электронным ударом, в свечении флуоресценции и определить, при какой энергии электронов впервые возбуждается эта группа системы полос, относящаяся к состоянию с определенным электронным возбуждением и определенным ядерным колебанием. Так как, с другой стороны, благодаря точному знанию систем полос, известна также энергия возбуждения этого уровня из нормального состояния молекулярного иона (т. е. молекулярного иона без ядерного колебания), то, вычитая обе эти энергии возбуждения одну из другой, можно определить первичную энергию ионизации [46]. Но такой прием применим лишь в тех случаях, когда система термов молекулярного иона достаточно хорошо известна. Так, например, обстоит дело для молекулярных ионов азота, и Тернер и Сэмсон [47] получили таким образом для истинной энергии ионизации азота значение в 15,8 V, в то время как обычным масс-спектрографическим методом получалась энергия ионизации свыше 16 V.

в) Ионизация с возбуждением

До сих пор мы касались только таких ионизационных процессов, при которых, главным образом, образовывались молекулярные ионы, совсем невозбужденные или же обладающие относительно небольшим колебательным возбужде-

нием. Теперь мы разберем ионизационные процессы, характерные именно тем, что одновременно с ионизацией имеет место и возбуждение. Возбуждение, связанное с ионизацией, прежде всего проявляется в том, что масс-спектрограф уже регистрирует не простые молекулярные ионы, а продукты диссоциации молекулярных ионов. Далее, это возбуждение проявляется в испускании света, принадлежащего к спектру образовавшегося молекулярного или атомного иона. При этих процессах дело идет, главным образом, о происходящем одновременно с ионизацией возбуждении более сильно связанных электронов. Предельный случай возбуждения таких электронов — это образование многократно заряженных ионов, о котором речь будет ниже.

Ионизация и диссоциация. Прежде всего разберем процессы, при которых возбуждение ионов, образовавшихся при электронном ударе, знаменуется появлением новых сортов ионов.

При масс-спектрографических исследованиях было найдено, что при постепенном повышении скорости ударяющего электрона прежде всего образуются простые молекулярные ионы газа, находящегося в ионизационном пространстве. При дальнейшем увеличении энергии электронов, при определенном значении этой энергии появляются новые ионы, обязанные своим происхождением диссоциации молекулярного иона. В табл. IV в графах 2 и 3 приведены энергии образования таких ионов распада и помечен вид продуктов распада.

Эти диссоциации происходят оттого, что при ионизации молекулярный ион одновременно получает еще колебательный квант или же колебательный квант вместе с электронным возбуждением, причем это возбуждение иногда может быть настолько сильным, что молекулярный ион спонтанно распадается, причем один из продуктов распада уносит с собой заряд. Можно себе представить и такой случай, что при возбуждении образуется богатый энергией молекулярный ион, обладающий энергией, достаточной для распада, но который все же не распадается спонтанно. Мы

ТАБЛИЦА IV

Распад молекулярных ионов, связанный с ионизацией*

Молекулы	Критический потенциал	Элементарный процесс	Энергия, при которой процесс теоретически может впервые иметь место **
H_2	$18{,}0 \pm 0{,}2$	$H_2 \rightarrow H + H^+$	17,9
	26 ± 1	$H_2 \rightarrow H + H^+ +$ кин. эн.	27
	48 ± 2	$H_2 \rightarrow H^+ + H^+ +$ кин. эн.	46
N_2	24	$N_2 \rightarrow N + N^+$	23,5
O_2	19,5	$O_2 \rightarrow O + O^+$	18,5
J_2	$9{,}6 \pm 0{,}5$	$J_2 \rightarrow J + J^+$	
CO	22 ± 1	$CO \rightarrow O + C^+$	21,2
	24 ± 1	$CO \rightarrow C + O^+$	23,5
NO	21	$NO \rightarrow N + O^+$	20,5
	22	$NO \rightarrow N^+ + O$	21,5
CO_2	$19{,}6 \pm 0{,}4$	$CO_2 \rightarrow CO + O^+$	19,3
	$20{,}4 \pm 0{,}7$	$CO_2 \rightarrow CO^+ + O$	20
	$28{,}3 \pm 1{,}5$	$CO_2 + C^+ + O + O$	27
NO_2	17,7	$NO_2 \rightarrow NO + O^+$	16,8
	20,8	$NO_2 \rightarrow N^+ + O_2$	18,8
N_2O	16,3	$N_2O \rightarrow N_2 + O^+$	15,5
	15,3	$N_2O \rightarrow NO^+ + N$	14,0
	21,4	$N_2O \rightarrow NO + N^+$	19,1
H_2O	$13 \pm 1{,}5$	$(H_2O \rightarrow HO^+ + H)$ ***	
H_2S	$16{,}9 \pm 1{,}5$	$(H_2S \rightarrow HS^+ + H)$ ***	
	$15{,}8 \pm 1{,}5$	$(H_2S \rightarrow S^+ + H_2)$ ***	
NH_3	$11{,}2 \pm 1{,}5$	Образов. NH^+	
	$12{,}0 \pm 1{,}5$	Образов. NH_2^+	
CH_4	15,5	$CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H$	
C_2N_2	18	$C_2N_2 \rightarrow CN + CN^+$	
	17	$C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$	
	22,5	$C_2N_2 \rightarrow C^+ + C + N_2$	19,7

* Лит. см. [51—78].

** Минимальные энергии можно вычислить только тогда, когда известны ионизационные потенциалы образованных ионов распада (ср. стр 528 и 530).

*** Истолкование недостоверное.

имели бы тогда образование метастабильного, богатого энергией молекулярного иона. Можно думать, что такие образования при столкновениях с другими молекулами (или со стенкой) распадаются или реагируют с ними химически. Это значило бы, что распад и образование новых сортов ионов были бы вызваны вторичным процессом. Решить вопрос о том, каким процессом вызвана диссоциация — первичным или вторичным, — можно следующим образом. Если процесс первичный, то отношение интенсивностей ионов, диссоциированных к первичным молекулярным, не зависит от давления в ионизационном пространстве. Если же образование каких-либо ионов является результатом вторичного процесса, то относительное количество этих ионов будет повышаться при повышении давления, ибо при малых давлениях уменьшается число столкновений, а значит, и количество ионов, образующихся при вторичном процессе. По-видимому все ионы распада, перечисленные в табл. IV, первичного характера. Их относительные количества не зависят от давления (значения, взятые в скобки, не достоверны, их независимость от давления еще не была исследована).

Вторичные процессы. Образование ионов при вторичных процессах было доказано целым рядом исследований. Правда, по большей части при этом возникают конгломераты ионов (один ион прилипает к нескольким нейтральным молекулам), образующиеся с достаточной частотой лишь при более высоких давлениях. При масс-спектрографических исследованиях до сих пор только у H_2, J_2 и K были найдены вторичные ионы, происхождение которых известно с достаточной достоверностью. В водороде появляются H_3^+-ионы. Целым рядом исследований было установлено, что эти ионы, появляющиеся при высоких давлениях в очень больших количествах, вторичного происхождения. Реакция, ведущая к образованию этих ионов, такова: $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$. Этому соответствует то обстоятельство, что H_3^+ образуется при той же энергии, что и ион H_2^+, и что отношение интенсивностей $H_3^+ : H_2^+$ сильно возрастает с давлением [52]. Пример другого вторичного

процесса такого рода — это образование J_3^+ из J_2^+ [62]. Реакция при этом, вероятно, аналогичная, а именно:

$$J_2^+ + J_2 = J_3^+ + J.$$

В ионе, повидимому, идут еще, кроме того, другие процессы, которые может быть протекают по следующей схеме (перезарядка):

$$J^+ + J_2 = J_2^+ + J.$$

Вторичные процессы, ведущие к образованию K_3^+ в парах K [78], вероятно идут по схеме, аналогичной образованию H_3^+.

Первичная диссоциация при возбуждении ядерных колебаний при ионизации. Первичные ионы продуктов распада, отмеченные в табл. IV, как уже было сказано, являются результатом возбуждения ядерных колебаний, быть может еще связанных и с электронным возбуждением. Диссоциация вследствие ядерного возбуждения происходит так: при вырывании электрона одновременно возбуждаются и ядерные колебания молекулярного иона. Если при этом возбуждается ядерное колебание, лежащее уже в области непрерывного колебательного спектра, то наступает распад молекулярного иона. Если происходит распад на нормальную нейтральную частицу и нормальный ион (при двуатомном молекулярном ионе это соответствует нормальному атомному иону и нормальному нейтральному атому), то образование иона распада начнется при энергии электронов, равной энергии ионизации плюс энергия диссоциации молекулярного иона на нормальный ион распада и нормальную нейтральную частицу. Наступление ионизации соответствует возбуждению начала непрерывного колебательного спектра. При этом ионы разлетаются без заметной кинетической энергии. Ту энергию, при которой впервые могут образоваться ионы распада, во многих случаях можно подсчитать из энергии диссоциации нормальной молекулы и из энергии ионизации атома или частицы, образующейся при распаде. В качестве примера приведем вычисление энергии образования ионов CO и CO_2. CO_2 распадается

на CO и O, поглощая энергию в 5,7 V. Истинная энергия ионизации CO — 14,3 V. Значит, ионы CO могут образоваться из нейтрального CO_2 только при энергии электронов, равной минимум 5,7 + 14,3 = 20 V. Энергии, подсчитанные таким образом, помещены в четвертой графе табл. IV для различных процессов распада, в то время как в третьей графе указаны сами процессы.

Но непрерывный колебательный спектр молекулярного иона вовсе не всегда соответствует распаду на две нормальных невозбужденных частицы. Непрерывному колебательному спектру может соответствовать и распад молекулярного иона на нормальную и возбужденную частицу, причем возбужденным может оказаться или ион или нейтральная частица (или оба вместе). Можно думать, что в этом случае ион появляется не при минимальной возможной энергии, рассчитанной в табл. IV, а при энергии, превышающей это минимальное значение на величину энергии возбуждения распадающейся частицы.

Однако и в подобных случаях ионы продуктов распада все же могут появиться и при минимальной возможной энергии. А именно, когда у молекулярного иона возбуждены такие сильные ядерные колебания, что он энергетически может распасться на две нормальных невозбужденных частицы, то для такого процесса существует известная вероятность путем так называемого перехода без излучения, при котором молекулярный ион распадается из высокого, квази-дискретного состояния с ядерным колебанием на две отдельные частицы [79—83]. Различие со случаем распада путем возбуждения непрерывного колебательного спектра состоит в том, что при этом последнем виде возбуждения молекулярный ион распадается мгновенно, в то время как при распаде путем перехода без излучения молекулярные ионы в среднем распадаются лишь спустя некоторое время после возбуждения. Когда вероятность перехода очень мала, то молекулярный ион живет очень долго, и практически не происходит никакого распада. Экспериментальные же условия при масс-спектрографических исследованиях, вообще говоря, таковы, что такой распад можно бы заменить

при продолжительности жизни этих возбужденных молекулярных ионов, равной минимум 10^{-6} сек. Для атомных процессов такое время жизни является относительно длительным *.

Следовательно, можно ожидать, что и в этом случае, в котором непрерывный спектр соответствует распаду на нормальную и возбужденную частицу, диссоциация начинается иногда уже при теоретической границе для распада на невозбужденные частицы.

Сравнение измеренных и теоретических критических потенциалов для появления ионов распада показывает, что в большинстве случаев ионы распада действительно появляются вблизи самых низких из ожидаемых значений энергии электронов (см. табл. IV).

Возбуждение состояний, не имеющих положения равновесия [84—89]. Существуют, однако, еще другие процессы диссоциации, самое существенное отличие которых состоит в том, что ионы разлетаются с значительной кинетической энергией. А именно, может случиться, что при ионизации возбудится такой электронный уровень молекулярного иона, который вообще обладает только непрерывным колебательным спектром. Такие электронные уровни без дискретного колебательного спектра обозначают, что в этом состоянии молекула или молекулярный ион вообще не обладают состоянием равновесия **.

При возбуждении такого уровня молекулярный ион распадается на свои составные части. Длительность электронного удара порядка $\frac{l}{v}$ (l — диаметр молекулы, v — скорость электронов). Это время так мало, что в течение его вследствие большой массы ядер расстояния между ними изме-

* Если распад вызван ядерным колебанием плюс электронное возбуждение, то время, предоставленное переходу без излучения, значительно короче, ибо частица с электронным возбуждением, вообще говоря, ввиду возможности излучения живет только 10^{-8} сек.

** Существование таких состояний объясняется тем, что по волновой механике две отдельные системы, вообще говоря, могут взаимодействовать различным образом: они могут притягиваться, или отталкиваться при любом расстоянии между ними.

нятся лишь очень незначительно. Если возбужденный электронный уровень не имеет положения равновесия, то ядра в возбужденном состоянии обладают положительной энергией взаимодействия, причем величина ее соответствует расстоянию между ними в нормальном состоянии. Вследствие этой положительной энергии взаимодействия ядра при таком возбуждении разлетятся и притом с конечной кинетической энергией.

Для молекулярного иона водорода условия теоретически до некоторой степени известны, и было вычислено [85, 87], что примерно при 27 V электрон ионизует нейтральную молекулу водорода, одновременно возбуждая ее таким образом, что молекулярный ион распадается на нормальный атом водорода и ион водорода, причем оба обладают кинетической энергией примерно по 5 V. Такое появление быстрых диссоциированных ионов трудно заметить в масс-спектрографе. Ибо вследствие того, что ионы эти при распаде получают скорости во всевозможных направлениях, ионный пучок, проходящий через диафрагмы масс-спектрографа, так размывается, что уже невозможно аккуратно определить максимум. (Ионы, обычно регистрируемые в масс-спектрографе, получают при распаде лишь малые скорости, как это видно по резкости максимумов; повидимому, объясняется это тем, что они образуются лишь при возбуждении непрерывного спектра.) И действительно, при всех опытах с электронным ударом в водороде наблюдался критический потенциал при 28—30 V. С помощью своего нового масс-спектрографа Блэкни [87] удалось показать, что при этом потенциале ионизация связана с передачей иону кинетической энергии. Но окончательно доказал правильность теоретических соображений лишь Лозиэ [88, 89], который совершенно иным методом исследовал ионизацию электронным ударом. Его установка была такова, что с помощью задерживающих полей можно было определить, сколько образовалось ионов, получивших при ионизации определенную кинетическую энергию. Правда, при этом уже нельзя определить массу ионов. Этим путем Лозиэ нашел, что в водороде, начиная примерно с 28 V, действительно

образуются ионы водорода, имеющие скорость около 5 — 6 V При этом выход таких ионов, обладающих кинетической. энергией, меньше, чем выход обыкновенных ионов без кинетической энергии. Аналогичные опыты с азотом [89], показали, что выше 35 V в азоте появляются ионы с кинетической энергией около 3 V. При больших скоростях электронов в азоте количество ионов с кинетической энергией, повидимому, даже превосходит количество ионов без кинетической энергии.

Ионизация и возбуждение света в едином акте. Перейдем теперь к процессам, при которых ионизация проявляется не в образовании ионов распада, а главным образом в испускании света, происходящего от атома или молекулы. В табл. V дано несколько наиболее известных возбуждений такого вида (для молекул). Ясно, что здесь имеет место одновременно и ионизация и электронное возбуждение. То, что это электронное возбуждение, обусловливающее испускание наблюдаемой флуоресценции, происходит в одном акте с ионизацией, видно прежде всего из следующего обстоятельства (см. стр. 119). Свет испускается лишь начиная с электронной энергии, примерно равной нормальной энергии ионизации исследуемого газа, плюс энергия возбуждения соответствующих полос, имеющихся в спектре флуоресценции. Для атомов было исследовано множество таких процессов. Для молекул из процессов такого рода лучше всего исследовано упомянутое на стр. 118 возбуждение полос молекулярного иона азота, [90, 91]. В азоте исследована Линдом [96] и интенсивность флуоресценции и, тем самым, вероятность возбуждения отдельных колебательных состояний возбужденных электронных уровней молекулярного иона в зависимости от скорости электронов. Оказалось, что имеет место замечательная волнообразная зависимость от энергии электронов (см. рис. 6), для которой еще не найдено объяснения.

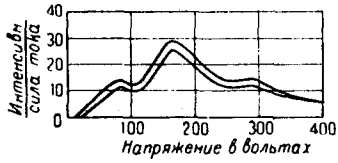

Рис. 6. Интенсивность отрицательной полосы азота 3914 Å, деленная на силу тока в зависимости от скорости электрона (обе кривые отвечают двум различным местам в разрядной трубке) по А. Линду [96].

ТАБЛИЦА V

Ионизация с одновременным возбуждением

Молекула	Критический потенциал	
N_2	19	Возбуждение 0—1 полосы отрицательной системы полос [90, 91]
	19,2	Возбуждение первой отрицательной системы полос [93]
O_2	16,9	Возбуждение полосы кометных хвостов [94]
CO	20,0	Возбуждение полос Бальдэ-Джонсона [94]

Для атомных ионов соответствующая функция возбуждения была за последнее время исследована Ларшэ [99] (см. рис. 7).

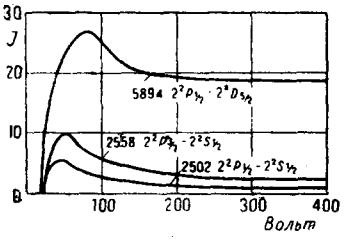

Рис. 7. Функция возбуждения искровых линий цинка (по Ларше [99].

г) Образование многократно-заряженных ионов

Мы переходим теперь к особому предельному случаю ионизации, связанной с возбуждением, а именно к случаю, когда наиболее слабо связанный электрон иона возбуждается так сильно, что он тоже вырывается и отлетает. При этом процессе возникают два вторичных электрона и ион с двойным зарядом. При этом двукратно-заряженный молекулярный ион может иногда распасться на однократно заряженные ионы.

Прямое образование многократно-заряженных ионов. Для атомов можно ожидать, что образованные таким образом в одном элементарном акте двукратно-заряженные ионы впервые появятся при энергии электронов, как раз достаточной для того, чтобы вырвать оба наиболее слабо связанных электрона и увести их в бесконечность, не сообщив им скорости. Аналогично этому должно происходить и образование ионов с еще большими зарядами. И действительно, при электронном ударе при помощи масс-спектрографа было найдено, что многократно заряженные

ионы впервые появляются при этих энергиях (иногда известных и из спектроскопических данных) [100, 101]. (То обстоятельство, что многократно-заряженные ионы не появляются уже при меньшей энергии электронов путем прямого удара электрона о ион объясняется тем, что вследствие очень малой плотности ионов при этих опытах вероятность столкновения иона и электрона исчезающе мала.) В табл. VI даны эти потенциалы ионизации для многократно-заряженных атомных ионов. Но эти значения, как и значения в табл. I, по большей части спектроскопического происхождения. Лишь значения, снабженные звездочкой, приближенно были подтверждены масс-спектрографическими исследованиями. Только значения потенциалов ионизации Ne^{+++}, Hg^{+++}, Hg^{4+} и Hg^{5+} были найдены путем электронного удара. Относительно вероятности, с которой образуются эти многократно-заряженные ионы, мы поговорим далее при общем разборе вопроса о выходах.

Заметим, что кроме ионов, перечисленных в табл. VI (стр. 131), образованных прямым электронным ударом, в каналовых лучах наблюдались еще и другие многократно-заряженные ионы [102]. Причиной их образования в разрядной трубке может быть и не только что описанный процесс. Они могут образоваться там и при ионном ударе. Интересно, что в каналовых лучах некоторые определенные многократно-заряженные ионы образуются особенно часто. Так например, прежде всего мы находим многократно-заряженные атомные ионы хлора [104] (до пятикратно-заряженных) и многократно-заряженные ионы Hg [103]. По некоторым данным существуют даже 18-кратно заряженные ионы Hg [105]. Правда, процесс их образования пока еще совершенно не выяснен. Большая частота, с которой в каналовых лучах появляется многократно-заряженная Hg, находит свое отражение и в опытах с электронным ударом. Hg^{2+}, Hg^{3+}, Hg^{4+} и Hg^{5+} образуются при электронном ударе со сравнительно большими выходами [100] (с гораздо большими выходами чем A^{++} и т. д.). С ионами хлора еще не было сделано измерений с электронным ударом.

Условия образования многократно-заряженных ионов из

молекул очень запутаны. Ведь, многократная ионизация предполагает одновременное вырывание многих электронов из молекулы. Но при этом все связи в молекуле совершенно меняются, и часто двукратно-заряженная молекула сразу распадается на однократно-заряженные ионы.

Постараемся уяснить себе этот процесс на примере молекулы водорода [84—88]. Чтобы два раза ионизовать нормальную молекулу H_2, нужна минимальная энергия в 31,3 V, а именно энергия диссоциации молекулы $H_2 = 4{,}3$ V и дважды энергия ионизации атома равна 27 V. Однако при помощи 32-вольтовых электронов никогда не удалось бы вырвать из молекулы H_2 оба электрона. Электронный удар протекает очень быстро. Поэтому, если отнять у молекулы H_2 два электрона электронным ударом, то останутся 2 положительно заряженных иона, расстояние между которыми примерно равно расстоянию между ядрами в простой молекуле H_2.

Но эти ионы обладают друг относительно друга потенциальной энергией примерно в 18 V, поэтому оба эти ядра разлетятся с кинетической энергией примерно по 9 V. Поэтому, чтобы отнять у молекулы H_2 два электрона электронным ударом, надо кроме уже названных 32 V затратить также и потенциальную энергию отталкивания 18 V.

Вследствие краткой длительности электронного удара нужно, значит около 50 V, чтобы вырвать из молекулы H_2 два электрона. Аналогичные условия имеют место и для других молекул. Можно думать, что молекулы при вырывании двух электронов преимущественно распадаются на отдельные простые ионы.

Несмотря на это очень хорошо можно себе представить что иногда может существовать и многократно-заряженный молекулярный ион (если исходить из дважды-заряженного атомного иона и нейтрального атома).

До последнего времени экспериментально, на основании измерений в каналовых лучах считали, что многократно-заряженные молекулярные ионы существуют очень редко *.

* Исключением является существование двукратно-заряженных ионов BF_3 в каналовых лучах [103a].

Однако в новейших работах оказалось, что в каналовых лучах встречаются и другие двукратно-заряженные молекулярные ионы. Конрад [104] показал, что в каналовых лучах с заметной интенсивностью встречаются ионы CO_2^{++}, CO^{++} и также CH^{++}. Между тем удалось и с помощью электронного удара [106] найти ионы CO_2^{++} и CO^{++} и определить критический потенциал их образования (около 50 соотв. 45 V) *.

За последнее время удалось найти также и методом электронных толчков ионы CO_2^{++} и CO^{++} и определить их напряжение, необходимое для их возникновения (приблизительно 50 и 45 V) [106]. При этом оказалось, что эти ионы энергетически могут распадаться на два иона с простыми зарядами, но что, однако, они обнаруживают заметную продолжительность жизни. Далее, в отношении распада на дважды заряженный ион и на нейтральный атом они являются устойчивыми. Точно так же методом электронных толчков [106] было исследовано образование многократно заряженных атомных ионов из молекул и было найдено, что C^{++} ионы возникают из CO_2^{++} приблизительно при 55 V, а из CO^{++} — приблизительно при 45 V.

Образование многократно-заряженных ионов путем оже-эффекта. До сих пор мы всегда сводили образование многократно-заряженных ионов к процессу, при котором из атома или молекулы одновременно вырывается два электрона. Есть однако еще совсем другой способ образования многократно-заряженных ионов [107—114]. Из нейтральной частицы вырывается электрон с внутренней оболочки, т. е. сравнительно прочно связанный электрон. (О такой ионизации внутренней оболочки речь будет итти через один раздел.)

Таким образом возникает ион, у которого нехватает электрона на внутренней оболочке. В общем случае, как это известно из рентгеновских спектров испускания, такой недостающий электрон замещается другим электроном с более далекой оболочки. Известно, что такой процесс

* Позднее были найдены и ионы NO_2^{++} и NO^{++}.

ТАБЛИЦА VI

Ионизационные потенциалы ионов *

Z	Атом	$j^{+} \to j^{++}$	$j^{++} \to j^{3+}$	$j^{3+} \to j^{4+}$	$j^{4+} \to j^{5+}$	$j^{5+} \to j^{6+}$
2	He	54,16	121,86			
3	Li	75,28	153,10			
4	Be	18,14	37,75	216,86		
5	B	23,98	46,34	(261)	339	
6	C	24,28	47,17	64,19	(395)	487
7	N	29,47	54,88	(73,5)	97,43	
8	O	34,93		77,0	(109,19)	137,48
9	F	34,5	63,2*			
10	Ne	40,77				
11	Na	47,5	(81)			
12	Mg	14,97	28,32			
13	Al	18,75	33,35	(122)		
14	Si	16,25	30,04	44,95	(169)	
15	P	19,81	34,9	(48)	64,74	
16	S	23,30	39,73	47,08	(67)	87,67
17	Cl	23,1	44*	47,36	67,65	(86,6)
18	Ar	27,82*		170*	250*	
19	K	31,7*	50,8			
20	Ca	11,82	24,64			
21	Sc	12,80	27,6	(72,2)		
22	Ti	13,60	(29,6)	44,06	(95,7)	
23	V	14,7	(31)	(48,3)	68,64	(122)
24	Cr	16,6	(32)	(50,4)	(72,8)	
25	Mn	15,70		(52)	(75,7)	
26	Fe	16,5				
27	Co	17,3				
28	Ni	18,13				
29	Cu	20,2				
30	Zn	17,89*	30,58			
31	Ga	18,9	31,97	63,9		
32	Ge	15,6	28,0	45,50	(90)	
33	As			(51,7)	62,4	
34	Se		31,23	42,72	72,8	81,4
36	Kr	26,4				
37	Rb	(16)				
38	Sr	10,98	20,6			
39	Y	12,3				
40	Zr	13,97		34,16		
46	Pd	(19,8)				
47	Ag	17,1	(32)			
48	Cd	16,84*	27,91			
49	In	18,81	30,49	(53)		
50	Sn	14,52	24,7	40,4		
51	Sb	13,8		43,91	55,4	
52	Te				59,95	

* В графах 1, 2 и т. д. даны потенциалы, необходимые, чтобы ионизовать однократные, двукратные и т. д. ионы. Значения в скобках — недостоверны, значения с * — найдены методом электронного удара.

Z	Атом	$j^{+} \to j^{++}$	$j^{++} \to j^{3+}$	$j^{3+} \to j^{4+}$	$j^{4+} \to j^{5+}$	$j^{5+} \to j^{6+}$
54	X	(24)	28,51			
56	Ra	9,95				
57	La	(12,5)				
80	Hg	18,67*	(41)*	(72)*	(82)*	
81	Tl	20,30	29,7			
82	Pb	14,98	31,91	43,93		
83	Bi	29,5	25,4			
88	Ra	10,2				

может произойти и без излучения (Мейтнер [107], Оже [108—110]. Тогда энергия, освобождающаяся при падении электрона с более высокого уровня на более низкий, идет на вырывание еще одного электрона с одной из более далеких оболочек и на перевод этого электрона в бесконечность с сообщением ему скорости. При этом образуется двукратно-заряженный ион. Если оболочка, из которой вырван второй электрон, не самая крайняя, то процесс может повториться. Тогда образуются троекратно- и многократно-заряженные ионы. Эти процессы подробно были исследованы Оже [112] в камере Вильсона (правда, первую ионизацию он вызывал рентгеновыми лучами). Оказалось, что для атомов с малым порядковым номером такие процессы без излучения, ведущие к образованию многократно-заряженных ионов, относительно часты. 93% всех атомов аргона, у которых возбуждена К-оболочка распадаются без излучения; при более высоком порядковом номере частота процессов без излучения становится меньше, для криптона она ниже 50%. Правда, следует заметить, что эти процессы ионизации внутренней оболочки вообще не очень часты, ибо вероятность ионизации К-оболочки, по крайней мере для быстрых электронов обратно пропорциональна энергии ионизации. Значит ионизация К-оболочки гораздо реже, чем ионизация наиболее слабо связанного электрона.

д) Скорость вторичных электронов при элементарном ионизационном процессе

Выше мы в основном разобрали важнейшие первичные процессы, возникающие при ионизации медленными элек-

тронами. Разберем теперь еще вопрос о том, какую скорость получают электроны, отрывающиеся при этих процессах от атомов или молекул (вторичные электроны). Этот вопрос можно постараться решить, измеряя непосредственно потери энергии первичных электронов при ионизации. Такие измерения были произведены, причем снимался спектр электронного пучка известной энергии, прошедшего сквозь газ [115—121a]. После прохождения через газ в пучке оказываются как электроны, не претерпевшие практически никакой потери энергии, так и электроны, претерпевшие совершенно определенные потери энергии E, E_1, E_2, E_3 и т. д. Оказалось, что эти потери энергии соответствуют различным уровням возбуждения атомов или молекул исследуемого газа. Однако не было найдено селективного максимума, который бы соответствовал потере энергии, равной энергии ионизации. Напротив, в тех случаях, когда первоначальная энергия электронов значительно больше энергии ионизации, кроме дискретных потерь энергии, соответствующих возбуждению, повидимому, имеют место всевозможные потери энергии, большие энергии ионизации. Это говорит за то, что при процессе ионизации оторвавшийся от атома электрон всегда несет с собой некоторое количество кинетической энергии [117, 119, 119a] *.

Правда, в скоростных спектрах электронов были обнаружены и селективные максимумы, соответствующие энергиям, превышающим энергию ионизации. Рудбер [121] нашел такой максимум в CO (потеря энергии в 19 V) и считает, что он соответствует ионизации одновременно с возбуждением. Однако тут непонятно, почему ионизация одновременно с возбуждением дает селективный максимум, а простая ионизация не дает. В водороде Уиддингтон и Джонс [115] находят при скорости первичных электронов в 70 V неясно выраженный максимум выше энергии иони-

* Недавно [121a] Уиддингтон и Робертс исследовали потери скоростей в O_2 и нашли при этом ясно выраженный максимум, соответствующий ионизации O_2, так что — по крайней мере в этом случае — оторвавшийся электрон несет с собой лишь очень немного кинетической энергии.

зации, как будто бы соответствующий потере энергии в 26 V. Однако, по их мнению, этот максимум соответствует повторному возбуждению.

До сих пор никем не было произведено прямого измерения скорости вторичных электронов при ионизации медленными электронами. Но из измерений с быстрыми ионизирующими электронами можно заключить, что при ионизации, главным образом, появляются медленные, вторичные электроны, как и следует ожидать по теоретическим данным.

е) Ионизация быстрыми электронами

Коснемся еще коротко ионизационных процессов, наступающих при бомбардировке атома очень быстрыми электронами.

Быстрыми электронами мы называем электроны со скоростью примерно в 10000 V и выше. Ионизационное действие быстрых электронов, теория коего дана в добавлении I, распадается на 2 части; во-первых, ионизация внешней оболочки атома, т. е. отрывание наиболее слабо связанных электронов аналогично тому, как это происходит при ионизации медленными электронами; во-вторых, ионизация внутренних оболочек атома.

Этот последний вид ионизации можно экспериментально обнаружить по появлению соответствующей жесткой флуоресценции (K-,L- и тому подобные рентгеновские линии). Уже из чисто количественных опытов видно, что выход таких ионизационных процессов очень невелик [160]. Это находится в соответствии и с теоретическими соображениями, согласно которым ионизация на более высоких уровнях должна быть обратно-пропорциональна энергии ионизации соответствующего уровня. К обсуждению количественных измерений выходов при такого рода процессах мы вернемся в последнем разделе при общем разборе вопроса о выходах.

Вопрос об ионизационном действии быстрых электронов на внешней оболочке тоже был исследован экспериментально, в частности для водорода [171]. При этих опытах прежде всего обращалось внимание на распределение ско-

ростей вторичных электронов. Так как опыты производились с водородом, то вторичные электроны могли происходить только из наружной оболочки, а так как опыты производились в газовой фазе, то обнаруженные медленные электроны действительно могли только быть вторичными электронами, еще не потерявшими скорости вследствие многократного отражения или торможения.

ТАБЛИЦА VII

Распределение скоростей вторичных электронов в водороде (по Бете [14])

Задерживающий потенциал в V	Количество вторичных электронов, преодолевших задерживающий потенциал		
	Теоретич. по Бете	Экспер. по Ишино	Теоретич. по Томсону
0	100	100	100
10	25	20,6	61
20	17	12,7	44
40	11	7,74	24
110	4,8	3,12	12,5
190	2,7	1,87	7,6
390	1,31	1,01	3,9
790	0,61	0,29	1,9
990	0,48	0,12	1,5
1190	0,42	0	1,2

В табл. VII приведены экспериментальные данные Ишино и для сравнения теоретические значения по теории Бете [14] (ср. стр. 524). Приведенные данные — это количество (в процентах) тех вторичных электронов, которые смогли преодолеть определенный задерживающий потенциал. Скорость ударяющих электронов была около 10 000 V. Ясно видно, что примерно 80% всех вторичных электронов обладают энергией в 10 V и ниже, и только 5% обладают энергией свыше 100 V. Значения, полученные по классической теории столкновения Томсона, не так хорошо совпадают с экспериментом.

(Продолжение в след. кн.).