

# К теории ионизации, производимой излучением в различных субстанциях

У. Фано

(Получено 18 марта 1946 г.)

30 марта 2024 г.

## Аннотация

Энергия, поглощаемая веществом под воздействием ионизирующего излучения, частично расходуется на ионизацию и частично на оптические возбуждения. Здесь будут представлены аргументы, базирующиеся на атомной механике, показывающие, что чем больше потенциал ионизации, тем большая доля поглощенной энергии расходуется на ионизацию. Это отвечает на вопрос, почему потенциал ионизации вещества оказывает незначительное влияние на количество энергии, которая должна быть поглощена веществом для образования каждой пары носителей заряда.

## 1 Введение

Общая эффективность ионизации газа частицей или электромагнитным излучением зависит от средней энергии, теряемой излучением на рождение пары носителей заряда:

$$\epsilon = V/J, \quad (1)$$

где  $V$  есть полное количество энергии излучения, поглощённой в объеме газа и  $J$  - количество рождённых пар носителей заряда в этом объеме.

Хотя поглощение ионизирующих излучений в веществе обусловлено весьма сложной цепочкой явлений, есть всего несколько достаточно простых процессов, играющих главную роль в механизме ионизации. Положительно заряженные ионы появляются в результате отделения электрона от молекулы, что происходит в

основном из-за столкновений быстрых заряженных частиц с молекулой, независимо от корпускулярной или электромагнитной природы изначального излучения. Образование положительных ионов с освобождением электронов есть наиважнейший процесс с точки зрения энергетического баланса, поскольку отрицательные ионы образуются с незначительным выделением энергии, когда в конце концов свободные электроны захватываются другими молекулами.

Экспериментальные измерения величины  $\epsilon$  для различных газов не дают хорошо согласующихся результатов, но, проанализированные в целом, указывают на:

(а)  $\epsilon$  в значительной степени не зависит от характеристик первичного ионизирующего излучения и от массы, заряда и скорости быстрых заряженных частиц (первичных или вторичных), воздействие которых является непосредственной причиной ионизации.

(б) Хотя  $\epsilon$  имеет различные значения для разных газов, его величина обычно составляет порядка 30 эВ и в общем не обнаруживает корреляции с потенциалом ионизации конкретного газа – то есть с энергией, реально необходимой для отделения электрона от молекулы. (Так например,  $\epsilon$  особенно мал для инертных газов, у которых потенциал ионизации особенно высок.)

(в) Эксперимент с жидким  $\text{CS}_2$  обнаруживает схожее значение  $\epsilon$  в газообразном и конденсированном состоянии вещества. Этот результат важен в связи с воздействием излучений на биологические материалы.

Из этих результатов (а) был объяснен теоретически, а (с) не является настолько неожиданным, чтобы потребовать немедленного пристального изучения. С другой стороны, результат (б) является удивительным фактом, имеющим важные приложения и до сих пор остающимся необъяснённым. Теоретическое вычисление  $\epsilon$  является сложной задачей, поскольку требует учёта последующих актов ионизации, производимых освободившимся электроном. Ранняя оценка, как и более позднее и полное вычисление квантовомеханическими методами, дают удовлетворительную оценку  $\epsilon$  по порядку величины как в общем случае, так и для атомарного водорода в частности. Эти теории, однако, ошибочно предсказывают однозначную положительную корреляцию  $\epsilon$  с потенциалом ионизации. Настоящая работа намеревается объяснить это расхождение между теорией и экспериментом и показать почему, напротив,  $\epsilon$  может быть практически не зависимым от потенциала ионизации.

Во втором разделе имеющиеся теоретические данные используются в качестве ключа к разгадке наблюдаемого поведения  $\epsilon$ . В третьем разделе обсуждение более ранних теорий выявляет причину их недостатков и приводит к более определенному качествен-

ному пониманию поведения  $\epsilon$ . В четвертом разделе приблизительные значения  $\epsilon$  вычисляются в терминологии оптических констант. Использование теоретических значений этих констант для H и He приводит к удовлетворительным результатам, в частности, эти результаты дают количественное подтверждение аргументам, используемым в третьем разделе.

## 2 Информация полученная из распределения сил осцилляторов

Энергия  $\epsilon$  должна превышать ионизационный потенциал  $I$ , поскольку часть поглощенной веществом энергии всегда достается не связанным с ионизацией процессам. Таким образом, большая часть энергии уходит на возбуждение оптических уровней и следовательно – в свет. Для того чтобы объяснить как  $I$  может быть особенно большим для конкретного вещества без необходимости иметь соответствующее большое значение  $\epsilon$ , нужно показать что величина потерянной не на ионизацию энергии  $\epsilon - I$  оказывается малой в этом веществе.

Большая часть энергии ионизирующих излучений поглощается молекулами через вынужденные дипольные колебания электрических зарядов. Колебания на более низких частотах приводят к возбуждению молекул, на более высоких – к ионизации. Поведение газа по отношению к дипольным колебаниям эквивалентно поведению смеси различных гармонических осцилляторов, частоты которых являются характерными частотами в спектре поглощения этого газа. Все эти осцилляторы поглощают примерно одинаковую часть энергии под воздействием ионизирующего излучения. Доля осцилляторов, частота которых соответствует любому конкретному процессу поглощения энергии молекулами газа называется “силой осциллятора” этого процесса. Следовательно сумма сил осцилляторов всех процессов возбуждения в любом веществе является индикатором количества энергии, потраченной на возбуждения, и может быть связана с потерями энергии излучения, воздействующего на это вещество. В таблице приведено сравнение имеющей

Таблица 1:

Вещество	H	He	Li
$I(\text{эВ})$	13.5	24.5	5.4
Сила осцилляторов всех возбуждений	57%	21%	88%

ся теоретической информации о силах осцилляторов в сравнении со значением потенциала ионизации, для набора трех характерных атомов. Здесь видна критическая обратная корреляция между суммарной силой осцилляторов возбуждения и потенциалом ионизации, намекая на то, что потеря энергии  $\epsilon - I$  находится в обратной зависимости от  $I$ . В частности, данные из таблицы приблизительно соответствуют малому значению  $\epsilon$ , наблюдаемому для He. Это говорит нам о том, что должны быть доступны теоретические методы вычисления  $\epsilon$ .

### 3 Обсуждение на качественном уровне

В различных частях этого раздела будут представлены аргументы, ведущие к следующим выводам: (а) Простое “водородоподобное” приближение атомной механики предполагает детальное сходство между различными атомами и поэтому ведёт к неправильным предсказаниям о прямой корреляции между  $\epsilon$  и  $I$ . (б) Вычисление  $\epsilon$ , проведённые Багге, обладают тем же недостатком, что и простое приближение водородоподобного атома. (в) Важные отступления от сходства между атомами приводят к подавлению корреляции между  $\epsilon$  и  $I$ . (г) На качественном уровне теория наблюдаемого поведения  $\epsilon$  следует из разновидности водородоподобного приближения, в котором принимается в расчет внешняя экранировка.

#### (а)

Вычисления Бете для  $\epsilon$  основаны на его собственной теории возбуждения и ионизации молекул быстрыми заряженными частицами. Эта теория, применимая в первую очередь к атомарному водороду, может быть подстроена для приближённого использования с другими молекулами, рассматривая каждый молекулярный электрон как будто-бы принадлежащий к водородоподобному атому. В применении к He, например, поведение каждого из двух электронов предполагается как если бы он принадлежал к водородоподобному атому с “эффективным атомным номером”  $Z = 1.35$ . Это значение выбрано таким образом, чтобы потенциал ионизации  $I = Z^2 Ry$  ( $Ry$  – энергия Ридберга = 13.5 эВ) совпадал с экспериментальным значением в 24.5 эВ. Разница между действительным атомным номером гелия,  $Z = 2$ , и эффективным номером  $Z = 1.35$ , предположительно отвечает за учёт взаимного отталкивания двух атомных электронов.

Таким образом, атом водорода и водородоподобный атом рассматриваются как “динамически похожие” системы, в которых все

соответствующие размеры (например, радиус атома) масштабируются как  $1/\mathbf{Z}$ , а все соответствующие энергии (например, потенциалы ионизации) – как  $\mathbf{Z}^2$ . С другой стороны, все безразмерные параметры имеют одинаковые значения в обоих подобных системах, к таким параметрам относятся полная сила осцилляторов для всех возбуждений, отношение сечений возбуждения и ионизации атома возмущающей частицей и отношение  $\epsilon/I$ , являющееся объектом настоящего исследования. Таким образом, теория Бете обречена давать одинаковые значения безразмерных параметров для всех атомов и молекул, и в частности, из неё следует прямая пропорциональность  $\epsilon$  и  $I$ . Эти результаты не согласуются с экспериментальными наблюдениями. И в самом деле, большая разница между силами осцилляторов, представленная в разделе (2), показывает, что предполагаемая схожесть характерна только для водородоподобного приближения и не подтверждается более точными расчётами.

### (б)

Можно добавить некоторые комментарии к рассмотрению расчётов  $\epsilon$ , проведённых Багге на базе модели Томаса-Ферми. Поскольку потенциал ионизации в модели Томаса-Ферми является плавной функцией от атомного номера, не учитывающей индивидуальные свойства элементов, теоретические значения потенциала ионизации в вычислениях Багге заменяются на соответствующие экспериментальные величины. Эта процедура схожа с подгонкой эффективного атомного номера в водородоподобном приближении к правильному значению потенциала ионизации, что приводит к таким же некорректным предсказаниям, а именно – прямой корреляции между  $\epsilon$  и  $I$ .

### (в)

Сравнение основного и возбуждённых состояний атомов Н и Не обнаруживает поразительное отступление от динамического сходства между двумя атомами. Энергия связи электрона, равно как и радиусы атомов Н и Не в возбуждённых состояниях с одинаковым квантовым числом, практически одинаковы, поскольку отталкивание возбуждённого электрона в Не вторым электроном, находящимся в основном состоянии, практически полностью компенсирует более сильное притяжение удвоенным зарядом ядра. В основном состоянии Не, напротив, оба электрона в среднем находятся на одинаковом расстоянии от ядра, поскольку их взаимное отталкивание

ние компенсирует лишь незначительную часть удвоенного заряда ядра, так что энергия связи сильно увеличивается, а радиус ядра сильно уменьшается в сравнении с соответствующими величинами в основном состоянии атома водорода.

Обобщая можно сделать вывод, что энергия связи электрона в возбуждённом состоянии и радиус его орбиты являются плавными, медленно меняющимися функциями атомного номера, в то время как для внешних электронов в основном состоянии энергия связи и радиус орбиты подвержены резким изменениям, зависящим от количества электронов на самых внешних оболочках каждого атома. С увеличением количества электронов на внешних оболочках энергия связи для каждого из них (то есть потенциал ионизации атома) возрастает, а радиус атома в основном состоянии уменьшается, однако никаких столь же значительных вариаций не наблюдается для возбуждённых состояний.

В водородоподобном приближении, сохраняющем сходство, безразмерные величины не зависят от потенциала ионизации. На самом же деле чем больше потенциал ионизации, тем больше, в общем, отношение энергии связи электрона на внешней оболочке в основном состоянии атома к его энергии связи в низшем возбуждённом состоянии, а отношения соответствующих радиусов орбит становятся меньше. Следовательно можно ожидать, что отсутствие сходства также должно приводить к изменению и других безразмерных параметров, важных для вычисления  $\epsilon$ , а именно, полной силы осцилляторов для всех возбуждённых состояний, отношения сечений возбуждения и ионизации молекулы налетающей частицей, и самого отношения  $\epsilon/I$ . Все эти величины конечно же связаны между собой. Более того, кажется вполне осмысленным, что они должны зависеть от отношения радиусов атомов в основном и возбуждённом состояниях. Следовательно, все эти величины должны быть обратно пропорциональны потенциалу ионизации  $I$ . Этот вывод объясняет на качественном уровне слабую зависимость величины  $\epsilon = I \times (\epsilon/I)$  от потенциала ионизации.

### (г)

Переведём рассмотренную выше общую аргументацию в немного более конкретное русло, используя разновидность водородоподобной модели, которая принимает во внимание отсутствие сходства между различными атомами. В трактовке Бете, отталкивание одного электрона ( $k$ ) всеми остальными электронами того же атома учитывается путём замены реального атомного номера  $Z$ , отвечающего за притяжение ядра, на меньшее “эффективное чис-

ло”  $\mathbf{Z} = Z - s$ . Число  $s$  называется “внутренним экранирующим фактором”. Оно описывает усреднённый эффект компенсации или “экранировки” заряда ядра частью электронного облака, которое находится ближе к ядру, чем электрон  $k$ , заставляя его держаться подальше от ядра. Принимая во внимание только внутреннюю экранировку, энергия связи электрона  $k$  должна быть равна  $\mathbf{Z}^2 Ry$ , или, в общем случае

$$\text{энергия связи} = \mathbf{Z}^2 Ry/n^2, \quad (2)$$

если электрон находится в состоянии с полным квантовым числом  $n$ . Рассмотрим теперь эффект “внешней экранировки”, обусловленной частью облака электронов, находящейся дальше от ядра, чем электрон  $k$ . В среднем, эффект отталкивания этой части облака влияет на электрон  $k$  как внешняя электрически заряженная оболочка. Такая заряженная оболочка не оказывает никакого электрического воздействия на заряд внутри оболочки, но формирует отрицательную разность потенциалов в  $-S$  вольт между пространством внутри оболочки и точками пространства, находящимися снаружи оболочки на бесконечном расстоянии от ядра. Эффект от этой разности потенциалов становится очевидным, если попробовать удалить электрон из атома: как только он оказывается снаружи от внешней оболочки, заряд оболочки отталкивает его, помогая удалению электрона из атома. Этот эффект приводит к уменьшению энергии связи электрона на величину, определяемую как произведение разности потенциалов  $S$  на заряд электрона  $e$ . Следовательно, выражение (2) должно быть заменено на

$$\text{энергия связи} = \mathbf{Z}^2 Ry/n^2 - eS. \quad (2')$$

Влиянием внешней экранировки на оптические электроны<sup>1</sup> можно пренебречь в щелочных атомах. Однако, когда на внешних оболочках находится много электронов, их взаимодействие обусловлено частично внутренней но и частично внешней экранировкой. В этом случае эффект внешней экранировки (т. е.  $S$ ) становится относительно большим в ущерб эффекту внутренней экранировки (т. е.  $s$ ) и выходит так, что, как правило, все три величины – потенциал ионизации  $I$ ,  $\mathbf{Z} = Z - s$  и  $S$  – прямо связаны друг с другом. Потенциал  $S$  меняется еще более резко, чем  $I$  и  $\mathbf{Z}$ : для He он более чем в два раза превосходит  $I$ , но равен нулю для H.

На качественном уровне возбуждение или ионизацию атома или молекулы можно разбить на два этапа. На первом этапе электрон

---

<sup>1</sup>внутренние электроны редко подвергаются воздействию быстрых заряженных частиц и поэтому здесь не рассматриваются.

на внешней оболочке поглощает энергию так, как будто он принадлежал к водородоподобному атому с атомным номером  $\mathbf{Z} = Z - s$ . В среднем, энергия поглощённая электроном под воздействием заряженной частицы, прямо пропорциональна  $\mathbf{Z}^2$ , следовательно, эта энергия больше, если связь  $\mathbf{Z}$  с фиксированным значением  $I$  определяется формулой (2'), чем если бы она определялась формулой (2). На втором этапе электрон использует полученную им энергию чтобы отойти подальше от ядра (или ядер). Поглощение энергии, которой хватает только лишь на возбуждение водородоподобного атома с атомным номером  $\mathbf{Z}$  может уже приводить и к ионизации, благодаря существованию эффекта внешнего экранирования, уменьшающему энергию связи. Таким образом, чем больше  $S$ , тем больше будет сравнительная частота актов ионизации.

Поведение  $\epsilon$  как функции атомного номера может быть грубо объяснено следующим образом. Внутри каждой строки периодической системы количество электронов на внешних оболочках увеличивается слева направо, следовательно, как отмечалось выше, потенциал ионизации  $I$  и соответствующее значение потенциала  $S$  тоже возрастают. Отсюда следует, что относительная частота возбуждений уменьшается с ростом  $I$  таким образом, чтобы уменьшить энергию  $\epsilon - I$ , потерянную на не приводящие к ионизации процессы. При переходе от одной строки к следующей вдоль первой колонки периодической системы потенциал ионизации снижается, но в то же время растёт полное квантовое число, что как известно тоже приводит к снижению величины “потерянной” энергии  $\epsilon - I$ . В итоге мы видим, что вариации потенциала ионизации и “потерянной” энергии в среднем по таблице скоррелированы таким образом, чтобы уменьшить вариации  $\epsilon$ .

## 4 Приближённое вычисление $\epsilon$