

Здесь E_X — энергия рентгеновского кванта, E_b — энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и E_r — энергия отдачи. Применяя закон сохранения импульса к случаю, когда направление отдачи совпадает с направлением распространения падающего рентгеновского фотона, мы получаем максимальную величину энергии отдачи

$$E_r = E_X \frac{m}{M} \left[\frac{E'_{кин}}{E_X} + \left(\frac{2E'_{кин}}{mc^2} \right)^{1/2} + \frac{E_X}{2mc^2} \right]. \quad (2.2)$$

Здесь M — масса атома, испытывающего отдачу, m — масса фотоэлектрона. Предполагается, что расчет может быть выполнен в нерелятивистском приближении. Максимальная энергия отдачи для некоторых элементов первой группы таблицы Менделеева, вычисленная по формуле (2.2), приведена в табл. 1. Расчет выполнен для $K\alpha$ -излучения серебра, меди и алюминия. Максимальная энергия отдачи соответствует фотоэлектронам, выбитым из валентной оболочки атома.

Таблица 1

Максимальная энергия отдачи
(в электронвольтах)

	Ag($K\alpha$)	Cu($K\alpha$)	Al($K\alpha$)
H	16	5	0,9
Li	2	0,8	0,1
Na	0,7	0,2	0,04
K	0,4	0,1	0,02
Rb	0,2	0,06	0,01

В большинстве случаев эта энергия меньше 1 эв, и в наших измерениях ее можно сделать пренебрежимо малой, если соответствующим образом выбрать рентгеновское излучение. Отсюда следует, что в выражении (2.1) мы можем не рассматривать величину E_r . Однако измеряя экспериментально энергию

связи электронов в атомах, входящих в состав твердых тел, мы должны видоизменить выражение (2.1). Соответствующая схема показана на фиг. 32.

В пространстве между источником и входной щелью спектрометра существует небольшое электрическое поле даже в том случае, если источник и спектрометр заземлены. Это связано с тем, что заземление источника и корпуса спектрометра уравнивает их уровни Ферми. Любое различие в работе выхода для материалов, из которых изготовлены источник и спектрометр, приводит к разнице в макропотенциале [16, 18], т. е. возникновению контактной разности потенциалов и электрического поля в пространстве между источником и камерой спектрометра. В результате кинетическая энергия электрона $E_{кин}$ в камере спектрометра несколько отличается от той энергии $E'_{кин}$, которую он имел при выходе из источника. В эксперименте мы измеряем энергию $E_{кин}$, а не $E'_{кин}$. Если бы мы выбрали уровень Ферми за начало отсчета энергии связи, то закон сохранения энергии следовало бы записать в форме

$$E_b = E_X - E_{кин} - \varphi_{ар}. \quad (2.3)$$

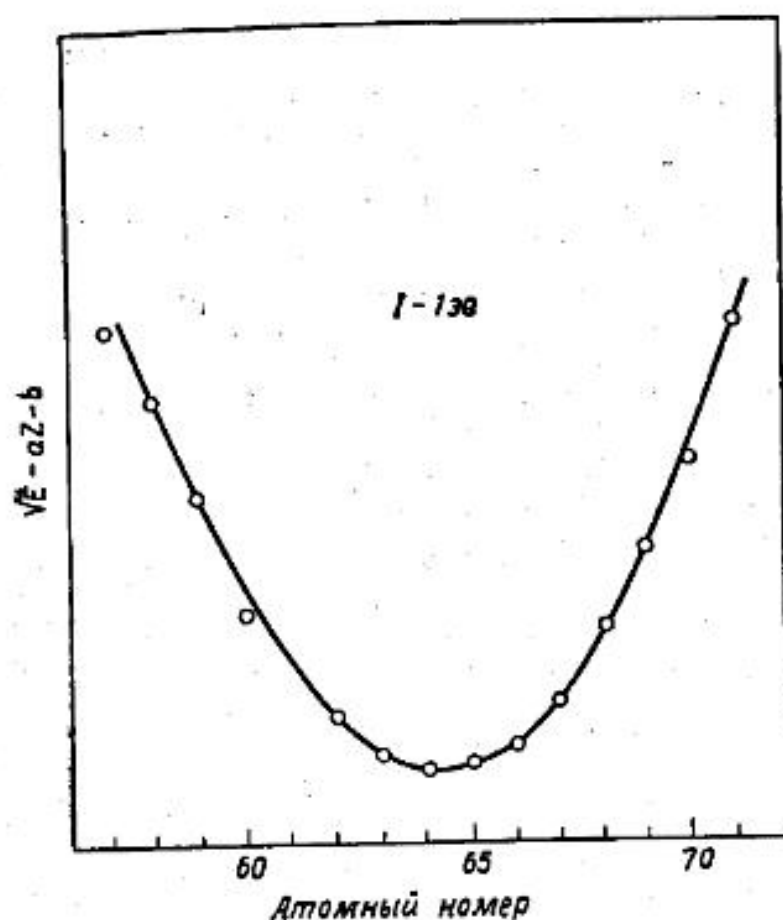
Продолжение табл. 2

Элемент	Атомный номер	Соединение
Осмий	76	Os (массивный образец)
Иридий	77	Ir (получен испарением)
Платина	78	Pt (получен испарением)
Золото	79	Au (получен испарением)
Ртуть	80	Hg (на золоте)
Таллий	81	TlCl
Свинец	82	PbCl ₂
Висмут	83	BiO
Торий	90	Th (получен испарением)
Уран	92	U (получен испарением)
Плутоний	94	Окись Pu

§ 2. ЛЕГКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ($Z < 30$)

С уменьшением атомного номера уменьшается как сечение фотоэффекта, так и выход флуоресценции. Несмотря на это, электронные спектры элементов с малыми Z по крайней мере столь же контрастны и интенсивны, как и спектры элементов с большими Z . На фиг. 9 представлены полученные нами электронные линии в спектрах самых легких элементов от лития ($Z=3$) до фтора ($Z=9$). На образцы, содержащие эти элементы, направлялось рентгеновское $K\alpha$ -излучение алюминия, и детектор регистрировал электроны, выбитые из K -оболочки. Полуширина электронных линий составляла менее 2 эв. $K\alpha$ -линии Li и Be имеют дублетную структуру, которая будет рассмотрена в гл. 5, § 1. При записи линии углерода производились измерения в 15 точках, время измерения в точке составляло 20 сек, т. е. вся линия была получена за 5 мин. По горизонтальной шкале на фиг. 9 отложены энергии связи электронов. Положения отдельных линий указывают на приблизительную пропорциональность энергии K -уровня величине Z^2 .

Нами были зарегистрированы также спектры, соответствующие возбуждению электронов L -оболочек легких элементов. Данные, полученные для этой области из рентгеновских спектров поглощения, очень бедны, и энергии L -подуровней в большинстве случаев оцениваются с помощью интерполяции. Наши измерения показали, что ранее вычисленные величины энергий L -подуровней необходимо исправить в отдельных случаях на 50% [51]. На фиг. 39 показаны L -электронные линии элементов третьего периода от натрия ($Z=11$) до хлора ($Z=17$). Линии $L_{II,III}$ этих же

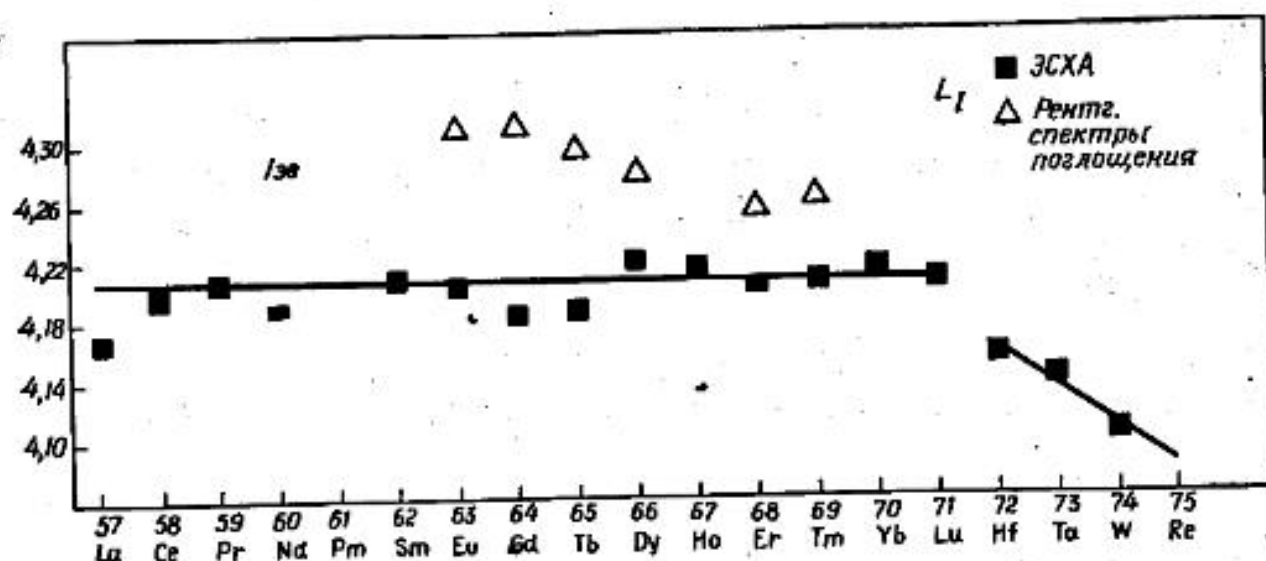


Ф и г. 61. Модифицированная диаграмма Мозли для энергий L_1 -уровней редкоземельных элементов, полученная из электронных спектров, показанных на фиг. 60 [24].

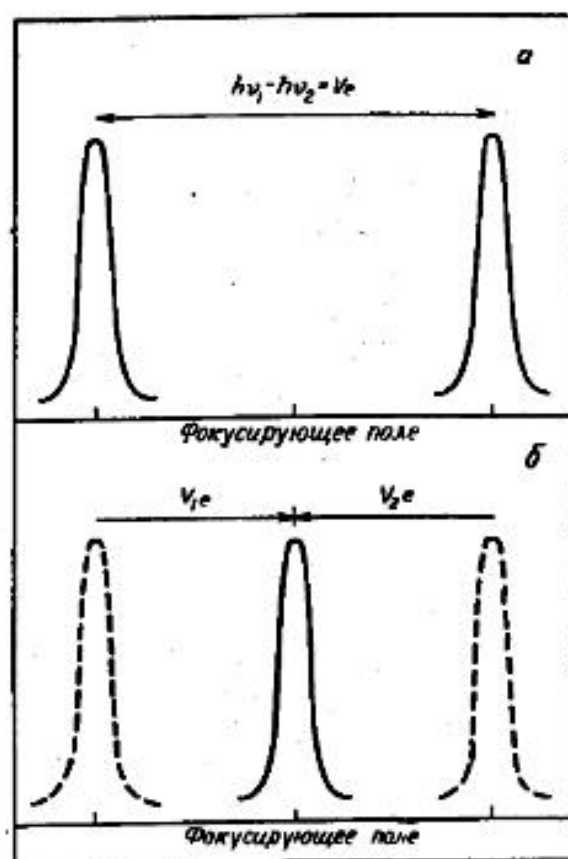
показана такая модифицированная диаграмма Мозли для энергий L_1 -уровней редкоземельных элементов, полученная из электронного спектра на фиг. 60.

Повторив эту процедуру, т. е. взяв квадратный корень из величины $\sqrt{E_b - aZ - b}$ и вычтя снова линейную функцию от Z , Хегстрем [37] представил величину $\sqrt{\sqrt{E_b - aZ - b} - cZ}$ как функцию от Z .

Полученная таким образом видоизмененная диаграмма Мозли для энергий L_1 -уровней редкоземельных элементов показана на фиг. 62. Разброс экспериментально найденных энергий на этой диаграмме порядка долей электронвольта, хотя интервал изменения самих энергий связи — несколько тысяч электрон-



Ф и г. 62. Диаграмма Мозли для энергий L_1 -уровней редкоземельных элементов, модифицированная согласно работе [37].



Фиг. 73. *a* — электроны, выбитые рентгеновскими квантами различной энергии; *b* — обе электронные линии фокусируются в спектрометре при одной и той же напряженности поля путем ускорения электронов с меньшей энергией в поле V_1 или путем торможения электронов большей энергии в поле V_2 .

Энергия рентгеновских квантов различается на величину $e(V_1 + V_2)$ эв.

рую линии. При этом $V_1 + V_2 = V$ (фиг. 73, б). Коль скоро из рентгеновских спектров известны частоты ν_1 и ν_2 , измерение напряжения V дает нам способ определения отношения h/e . Все сказанное справедливо, если источник представляет собой проводник или тонкий слой диэлектрика, нанесенный на непроводящую подложку. Мы установили, что

в случае толстых источников, приготовленных из диэлектрика, смещения электронных линий, вызванные ускоряющим или тормозящим полем, могут не соответствовать приложенному напряжению.

В эксперименте мы измеряем не частоту, а длину волны рентгеновских лучей. Поэтому, определяя из выражения (3.9) величину h/e , мы должны вместо частот ν_1, ν_2 ввести длины волн λ_1 и λ_2 :

$$\frac{h}{e} = \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2 V}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \frac{\Lambda}{c} \cdot 10^{-10}. \quad (3.10)$$

Здесь λ_1 и λ_2 выражены в X-единицах (10^{-11} см), Λ — безразмерный коэффициент перехода от миллиангстремов к X-единицам. Другие величины даны в системе СИ. На фиг. 74 показаны две электронные линии Мп К ($\text{Cu } K\alpha_1$) и Мп К ($\text{Mo } K\alpha_1$), сфокусированные таким образом, что в одном из наших магнитных спектрометров им соответствует приблизительно одинаковый ток. Электроны, относящиеся к первой линии, были ускорены полем 4716,9 в, электроны, соответствующие другой линии, были заторможены замедляющим потенциалом той же величины. Из этих измерений мы получили множитель перехода от длины волны к энергии кванта ($E\lambda$), т. е. величину в круглых скобках в (3.10). Она оказалась равной $12\,372,9 \pm \pm 1,5$ кэв $\cdot 10^{-11}$ см. Отсюда имеем отношение $h/e = (4,1356 \pm 0,0006) \times \times 10^{-13}$ в $\cdot$ сек [32].

для ряда элементов со средними или большими Z . Если все рассчитанные значения параметров нанести на график (фиг. 77), они попадут в узкую полосу на плоскости $C - n$. Это означает, что между двумя константами существует корреляция, что и можно было ожидать заранее. Наклон энергетической поверхности будет гораздо меньше вдоль направления, параллельного указанной полосе, чем в перпендикулярном направлении. Отсюда следует, что абсолютные значения обоих параметров не имеют большого значения, если только взяты комбинации их значений, соответствующие полосе, показанной на фиг. 77. Мы можем подобрать эти параметры таким образом, что они с хорошим приближением определяют оптимальный обменный потенциал для широкого круга элементов таблицы Менделеева. В настоящее время наиболее подробно исследованы элементы от Na ($Z = 11$) до Kr ($Z = 36$). Для этих элементов мы установили, что комбинация параметров

$$C = 0,80, \quad n = 1,15, \quad m = 1 \quad (3.27a)$$

дает лучшее приближение, чем в случае, если принять $C = 2/3$, $n = m = 1$. У нас нет еще достаточно полных расчетов для более тяжелых элементов, но оптимальные значения параметров для них, по-видимому, близки к следующим:

$$C = 0,75, \quad n = 1,10, \quad m = 1 \quad (3.276)$$

(табл. 3 и фиг. 77). В настоящее время мы проводим расчеты для ряда тяжелых элементов.

3. Расчет энергии связи

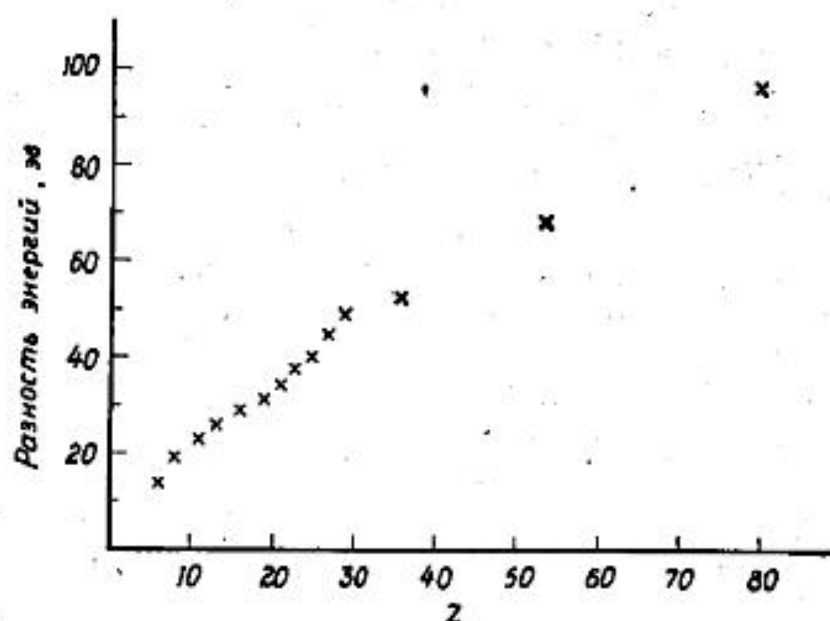
После удаления электрона с его орбиты атом в течение некоторого времени остается в возбужденном состоянии. Энергия связи, которая представляет собой работу, совершаемую над системой, равна разности энергий атома до и после ионизации (начальное состояние, очевидно, соответствует тому моменту времени, когда в системе еще не произошел какой-либо переход). Если для основного состояния выполнены расчеты методом ССП, мы

Таблица 3

Параметры оптимизированного потенциала в уравнении (3.21) при $m = 1$

Z	Атом	C	n
Нерелятивистский потенциал			
11	Na	0,82	1,17
13	Al	0,84	1,20
16	S	0,82	1,15
18	A	0,82	1,17
19	K	0,72	1,01
21	Sc	0,77	1,10
24	Cr	0,78	1,12
26	Fe	0,79	1,15
29	Cu	0,85	1,24
Релятивистский потенциал			
53	I	0,75	1,10
80	Hg	0,75	1,12
84	Po	0,72	1,08

Ф и г. 79. Разница в энергиях связи $1s$ -электронов в ряде элементов, рассчитанных методами A и B .



вать возбужденное состояние с помощью атомных орбиталей, мы не получим минимального значения для энергии. Это значит, что, если бы в системе произошла релаксация, энергия возбужденного состояния снизилась бы на некоторую величину $A - B$. Метод A дает, следовательно, более высокое значение энергии связи, чем метод B : все численные оценки подтверждают это (фиг. 79). Из фиг. 78 видно также, что метод A в противоположность методу B весьма чувствителен к небольшим изменениям волновой функции. Это также удалось подтвердить конкретными вычислениями: некоторые результаты для Hg приведены в табл. 6. Отсюда можно сделать вывод, что неточность в выборе

Таблица 6

Энергия связи $1s$ -электрона в атоме Hg
(в электронвольтах)

	Метод A	Метод B
ХФС	83 617	83 610,4
Оптимизированный метод ХФС	83 704	83 610,7
Разница в энергии	87	0,3

пробной функции не столь существенно сказывается на результатах расчета энергии связи внутренних электронов методом B , и для практических целей вполне достаточны такие приближения, как метод ХФС, и в особенности оптимизированный вариант метода ХФС. Другими словами, мы получим более точные результаты, используя более простую волновую функцию и сложный метод B , чем более точную волновую функцию и приближенный метод A . Этот факт, по-видимому, не был полностью понят в предыдущих работах.

2. Вычисление изменения энергии в поле решетки кристалла

В предыдущем пункте мы рассмотрели сдвиг уровней внутренних электронов при возбуждении или удалении внешних электронов. При этом мы, пренебрегая влиянием окружающих атомов, считаем атом или ион свободным. Это равносильно предположению, что при ионизации атома электрон удаляется на бесконечность. В твердом теле обычно происходит меньшее перераспределение электрического заряда между соседними атомами. Следовательно, изменения энергии уровней в свободном ионе оказываются значительно большими, чем действительные изменения при приемлемых значениях эффективного заряда, или наоборот; заряды, определенные из экспериментальных значений сдвигов линий, оказываются неоправданно малыми [68]. Теоретические значения изменения энергии уровней в свободном ионе порядка 10—20 эв на единицу заряда, в то время как экспериментальные значения сдвигов линий обычно составляют около 5 эв или меньше. Причина этого различия, конечно, состоит в том, что соседние атомы приобретают противоположный по знаку заряд, который уменьшает сдвиг уровня в свободном ионе. Этот эффект качественно был описан в гл. 5, § 2. В этом разделе мы попытаемся количественно оценить величину эффекта.

Таблица 13

Сдвиги в свободном ионе для некоторых конфигураций с двумя *d*-электронами (в электронвольтах)

Элемент	<i>q</i>	Конфигурация	1s	2s	2p	Kα
S	0	<i>sp³d²</i>	12,0	9,7	10,2	1,8
	1	<i>sp²d²</i>	23,8	20,4	20,9	2,9
Cl	0	<i>sp⁴d²</i>	12,9	10,3	10,9	2,0
	1	<i>sp³d²</i>	25,3	21,5	22,2	3,2

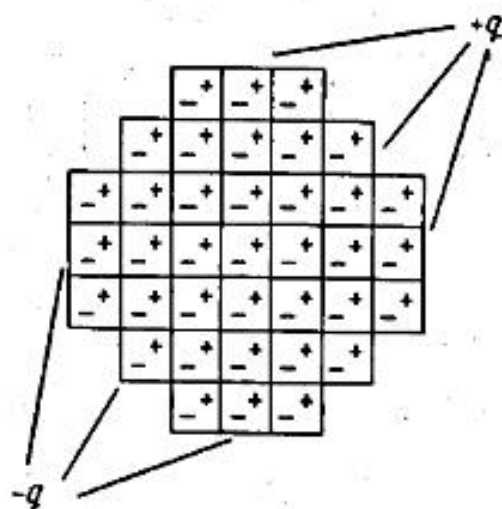
Поскольку рассматриваются внутренние электроны, соседние ионы можно в первом приближении считать точечными зарядами, так как перекрытие соответствующих орбиталей пренебрежимо мало. Следовательно, чтобы непосредственно оценить влияние поля решетки кристалла на энергию связи, необходимо просуммировать потенциалы точечных зарядов, как и при вычислении энергии кристалла и постоянных Маделунга.

В приближении точечных зарядов потенциал поля на ядре атома *i* равен

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \text{ ат. ед.} = 27,2 \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \text{ эв,} \quad (5.4)$$

где *q_j* — заряд иона, а *r_{ij}* — межатомное расстояние.

Фиг. 97. Поверхность кристалла с элементарной ячейкой, обладающей дипольным моментом, заряжена; $+q$ и $-q$ — поверхностные заряды.



Необходимо подчеркнуть, что большая часть наших данных, приведенных в табл. 15, носит предварительный характер, поскольку из-за недостатка времени они не всегда подвергались проверке (с использованием различных элементарных ячеек и т. д.).

Полное изменение энергии связи электрона (полный химический сдвиг уровня) в кристалле по сравнению со свободным атомом можно вычислить как сумму изменений энергии связи в свободном ионе ($\Delta E_{\text{ион}}$) и в поле решетки ($\Delta E_{\text{крист}}$), зависящих от эффективных зарядов как параметров:

$$\Delta E_{\text{выч}} = \Delta E_{\text{ион}} + \Delta E_{\text{крист}}. \quad (5.6)$$

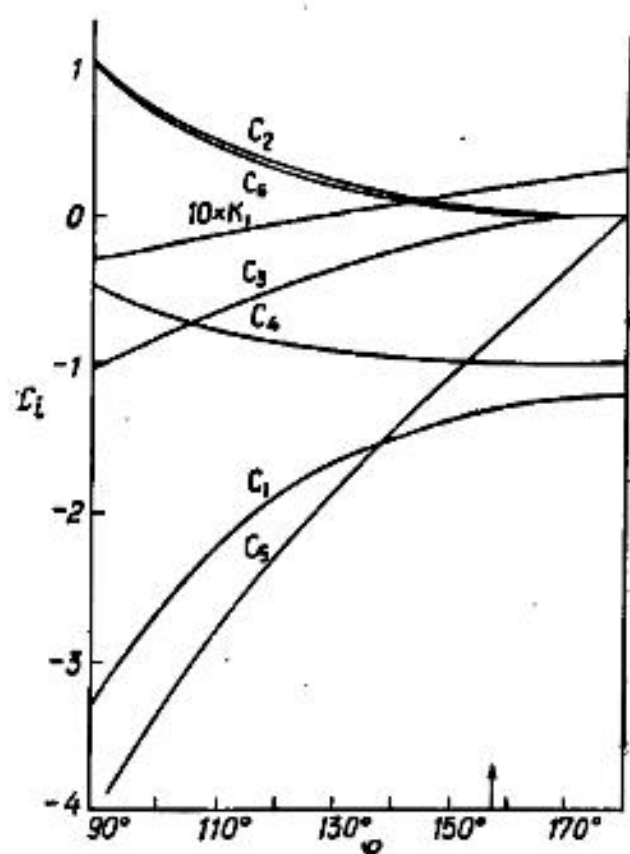
(Величина $\Delta E_{\text{крист}}$ в электронвольтах численно равна потенциалу решетки в вольтах, приведенному в табл. 15.) Приравняв теоретическую величину сдвига экспериментальной, можно в принципе определить эффективные заряды. Однако экспериментальные величины отсчитаны от уровня Ферми, а теоретические — от энергии на бесконечности. Поэтому выражение (5.6) надо исправить, введя в него работу выхода:¹⁾

$$\Delta E_{\text{выч}} = \Delta E_{\text{ион}} + \Delta E_{\text{крист}} - \phi. \quad (5.7)$$

Сравнение данных, например, для различных сульфатов из табл. 15 показывает, что потенциал на структурно неэквивалентных атомах одного элемента может быть совершенно различным. Эффективные заряды, а потому и изменения энергии уровней в свободном ионе можно для этих атомов считать почти одинаковыми, и, следовательно, можно было бы ожидать, что различия в потенциалах решетки проявятся в энергиях связи. В эксперименте, однако, таких изменений не было обнаружено. Экспериментальные значения энергий связи одинаковы с точностью до 1 эв. Такое явное расхождение можно объяснить тем, что изменения нулевого уровня энергии полностью компенсируют изменение потенциала решетки.

При сравнении результатов, приведенных в табл. 15, для различных сульфатов обнаруживается, что потенциалы сдвинуты почти на одну и ту же

¹⁾ В выражение (5.7) не надо вводить работу выхода, так как сдвиги уровней не могут зависеть от выбора нуля отсчета. Но такую поправку необходимо ввести в абсолютные значения энергий. — *Прим. перев.*



Ф и г. 241. Зависимость коэффициентов C и K_1 (при $E_{эл} = 5$ кэв), используемых для определения искажения изображения по формуле (11) от секторного угла ϕ .

Стрелкой отмечен секторный угол, используемый в электростатическом спектрометре, описанном в гл. 8, § 5.

т. е. величину, также вдвое большую, чем соответствующая величина для случая однородного магнитного поля. Следовательно, приведенные дисперсии скоростей идентичны. Для спектрометра, в котором поле изменяется пропорционально $1/r^2$, разрешение равно

$$R_v = \left| \frac{B}{D_v} \right| = \frac{\alpha^2}{2} \left[1 - \frac{p}{q} + \left(\frac{p}{q} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Полученные выше соотношения справедливы для точечного источника. Дальнейшие расчеты позволяют учесть также и влияние конечных размеров образца-источника. Расчеты подобного рода были выполнены Эвальдом и Либлом [280] (в связи с работами в области масс-спектрометрии) для общего случая поля, создаваемого конденсатором в форме тороида. Если пренебречь краевыми эффектами, то электрон, вылетающий из образца в точке с координатами (x_{10}, y_0, z_0) под углами испускания α_r (равными углу α , фиг. 240) и α_z , при правильно подобранном напряжении на конденсаторе достигнет фокальной плоскости ($x = x_{20}$) в точке с y -координатой

$$y = a \left[C_1 \alpha_r^3 + C_2 \alpha_z^3 + C_3 \left(\frac{y_0}{a} \right)^2 + C_4 \left(\frac{z_0}{a} \right)^2 + C_5 \alpha_r \frac{y_0}{a} + C_6 \alpha_z \frac{z_0}{a} - \frac{y_0}{a} + K_1 \alpha_r \right]. \quad (11)$$

Коэффициенты C_i в этом выражении были вычислены для симметричного пути излучения (т. е. $p = q$) и различных значений секторных углов при помощи уравнений, опубликованных Эвальдом и Либлом. Член $K_1 \alpha_r$, как это будет рассмотрено ниже, обусловлен релятивистским «размазыванием» электронов и зависит от энергии излучаемых электронов. Зависимости C_i и K_1 (для $E_{эл} = 5$ кэв) от секторного угла приведены на фиг. 241. При $\phi = 180^\circ$ все коэффициенты, кроме C_4 и K_1 , имеют минимальное абсолютное значение. Таким образом, очевидно, что для достижения оптималь-

ных фокусирующих свойств угол ϕ следует выбирать как можно более близким к 180° . В табл. 47 приведены некоторые значения размеров образца, пропускания и разрешения для спектрометра с $\phi = 157,5^\circ$ и $a = 36$ см.

Таблица 47

Разрешение для электростатического спектрометра с секторным углом $\phi = 157,5^\circ$ и радиусом центральной орбиты $a = 36$ см, рассчитанное с использованием уравнения (12) для различных величин пропускания и образцов с разной площадью

а. Прямоугольная диафрагма. Энергия электронов $E_{эл} = 5$ кэв.

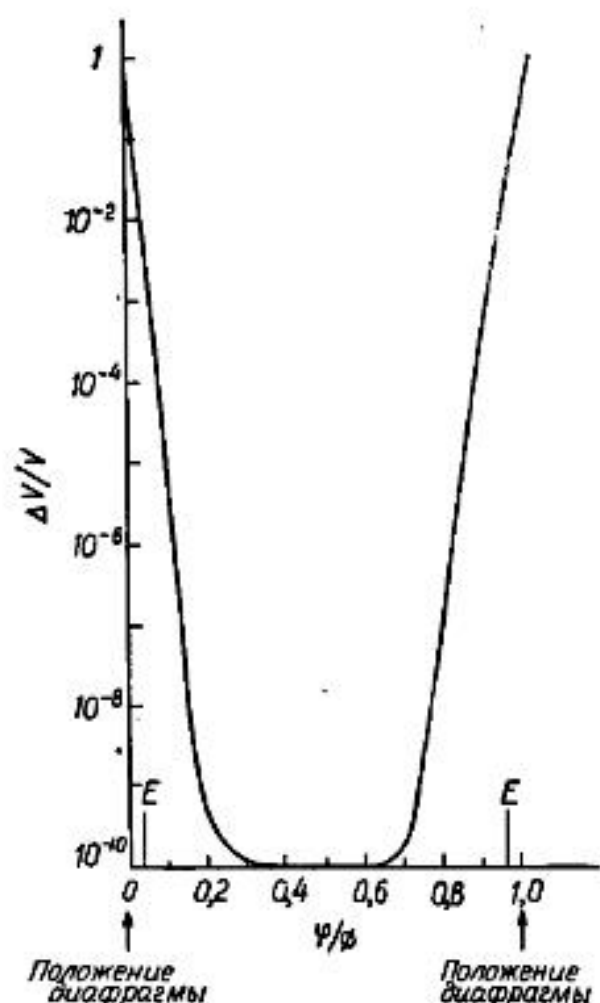
Пропускание, %	Источник; ширина $\times$ высота, мм $\times$ мм	Разрешение R, %
0,19	$0,7 \times 10$	0,10
0,08	$0,35 \times 10$	0,05
0,08	$0,1 \times 7$	0,03
0,05	$0,2 \times 7$	0,03
0,011	$0,05 \times 7$	0,01

б. Фигурные диафрагма и щель детектора. При расчетах предполагалось, что в этом случае вклад членов $C_2 a \alpha_z^2$ и $C_4 a (z_0/a)^2$ в (12) мал при $|\alpha_z| \leq 10^\circ$ и $|z_0| \leq 7,5$ мм.

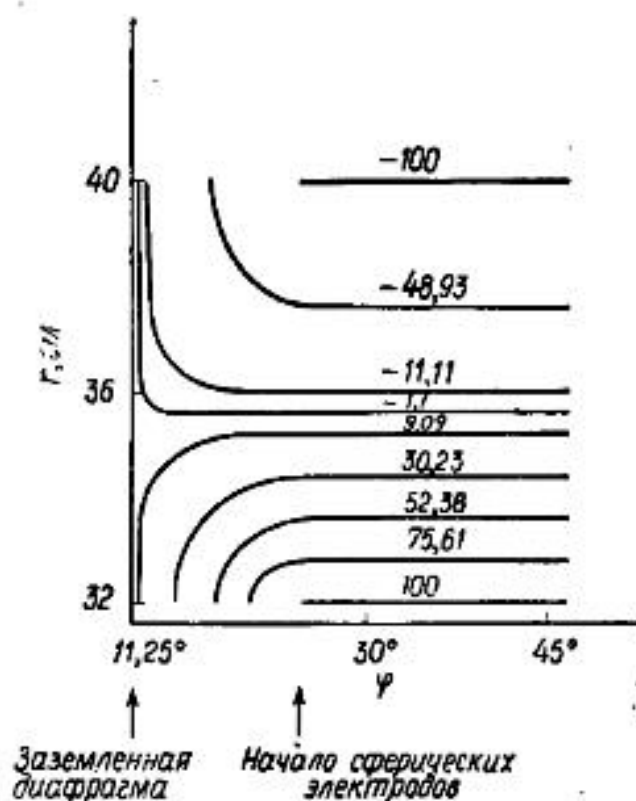
Пропускание, %	Источник; ширина $\times$ высота, мм $\times$ мм	Разрешение R, %	
		$E_{эл} = 5$ кэв	$E_{эл} = 1$ кэв
0,29	$0,7 \times 15$	0,12	0,10
0,21	$0,3 \times 15$	0,07	0,05
0,15	$0,3 \times 15$	0,04	0,03
0,07	$0,05 \times 15$	0,016	0,01

В первом приближении разрешение (приведенное в табл. 47, а) можно вычислить, заменив B в уравнении (10) суммой абсолютных значений различных абберационных ошибок, искажающих изображение, и получив при этом

$$R_v = \left[|C_1 \alpha_r^2| + |C_2 \alpha_z^2| + \left| C_3 \left(\frac{y_0}{a} \right)^2 \right| + \left| C_4 \left(\frac{z_0}{a} \right)^2 \right| + \left| 2C_5 \alpha_r \frac{y_0}{a} \right| + \right. \\ \left. + \left| 2C_6 \alpha_z \frac{y_0}{a} \right| + 2 \frac{y_0}{a} + 2 \frac{d}{a} + |K_1 \alpha_r| \right] \frac{a}{|D_v|}, \quad (12)$$



Ф и г. 242. Зависимость относительной разности между потенциалом типа $1/r$ и потенциалом, полученным при использовании заземленных диафрагм, от величины ϕ/ϕ . Начало и конец сферических электродов отмечены буквой E . Кривая построена для случая $r=33$ см в электрическом поле между секторами с радиусами $R_1 = 32$ см и $R_2 = 40$ см. Величина $\Delta V/V = 10^{-10}$ является пределом точности при численных расчетах.



Ф и г. 243. Эквипотенциальные кривые для электростатического спектрометра ($R_1 = 32$ см и $R_2 = 40$ см).

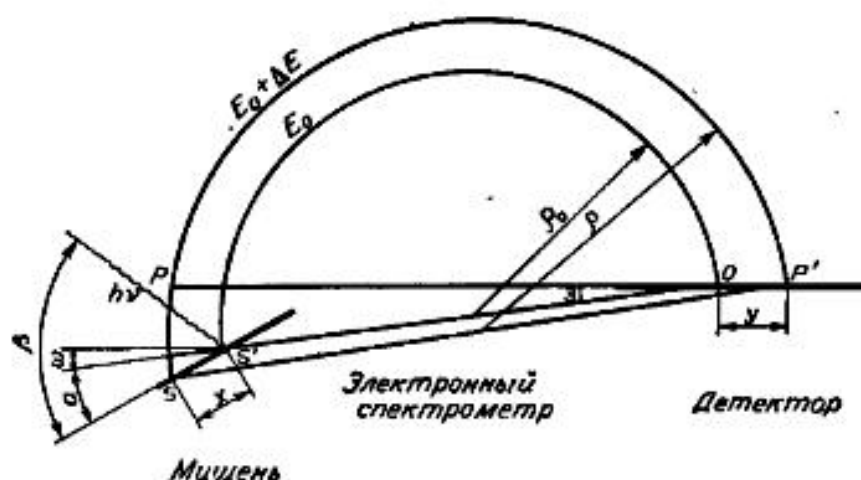
Заземленная диафрагма помещена под углом $13,5^\circ$ к электродам. Для расчетов был выбран симметричный потенциал, причем $V = 0$ на расстоянии несколько меньшем, чем средний радиус.

и для сферических секторных конденсаторов. Далее, поле можно заменить подходящим полем с теми же самыми характеристиками, что и идеальное, но имеющим другие геометрические размеры.

Более точный расчет периферического поля был выполнен путем численного интегрирования уравнения Лапласа

$$\Delta V = 0. \quad (14)$$

Результаты таких расчетов, выполненных на ЭВМ (ИБМ 1620 и ИБМ 7090), показаны на фиг. 242 и 243. На фиг. 242 показан быстрый переход потенциала к потенциалу вида $1/r$. На фиг. 243 показан вид эквипотенциальных поверхностей.



Фиг. 245. Комбинация кристалла-монокроматора с магнитным спектрографом с полукруговой фокусировкой.

На фигуре указаны параметры, использованные при выводе формул для компенсации вклада ширины рентгеновской линии в полную ширину электронной линии.

где дисперсия кристалла $D = dx/d(h\nu)$. Уравнения (2) — (4) определяют расстояние y на детекторе между электронами с энергиями E_0 и $E_0 + \Delta E$:

$$y = \frac{\rho_0 \cdot \Delta E}{E_0 \cos \omega} \left(1 - \frac{DE_0 \cos \alpha}{\rho_0 \cdot \sin \beta} \right). \quad (5)$$

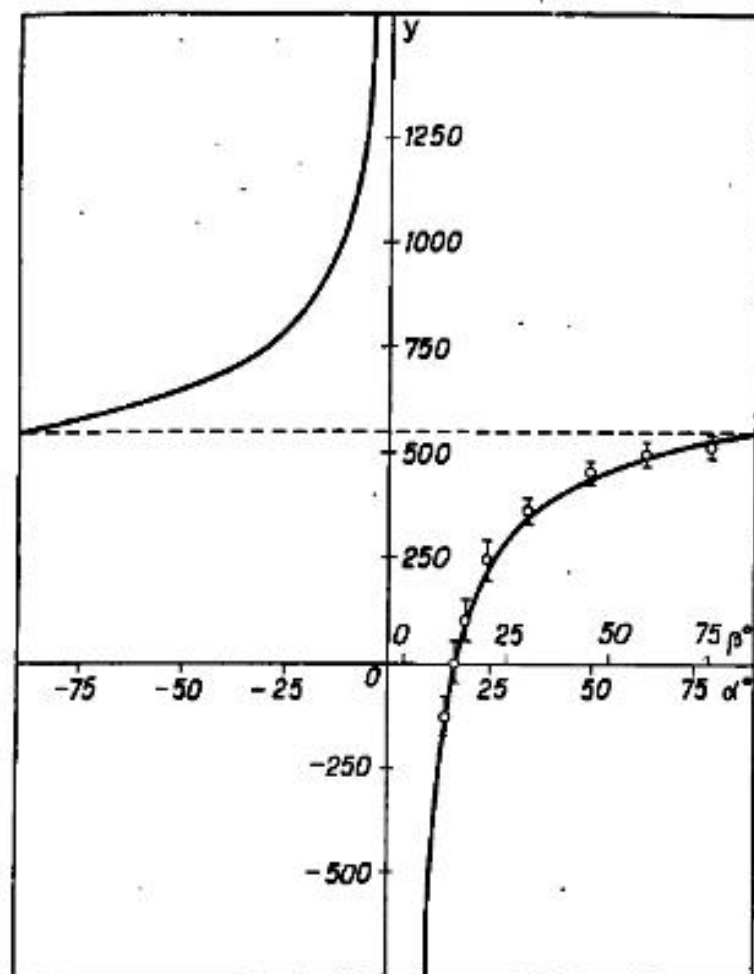
Если исключить вклад ΔE естественной ширины рентгеновской линии в полную ширину электронной линии, то y должно быть равно нулю, так как

$$E_0 = \frac{\rho_0 \cdot \sin \beta}{D \cdot \cos \alpha}. \quad (6)$$

1. Эксперимент

Для экспериментальной проверки уравнений (5) и (6) был использован спектрограф с полукруговой фокусировкой, описанный в гл. 8, § 3. Спектрограф снабжен рентгеновской трубкой с медным анодом и кристаллом-монокроматором для фокусировки излучения на поверхность мишени. Рентгеновская трубка и монокроматор занимают относительно спектрографа фиксированное положение. Угол между поверхностью мишени и пучком падающего рентгеновского излучения имеет лишь одну степень свободы. Если изменять этот угол, то мишень не всегда будет располагаться на круге Роуланда кристалла-монокроматора. Это экспериментальное ограничение обычно не позволяет удовлетворительно изучить изменение ширины отдельных электронных линий. Поэтому для проверки описанного метода компенсации мы вместо изучения ширины одной электронной линии исследовали разделение двух электронных линий.

Мишень представляла собой очень тонкую пленку поваренной соли, нанесенную испарением на алюминиевую фольгу; измерялась зависимость



Ф и г. 247. Сплошные кривые рассчитаны по формулам (6) (правая кривая) и (8) (левая кривая); они дают зависимость расстояния между электронными линиями NaCl и ClK (CuK α_2) NaCl от угла α при наших условиях эксперимента.

Для правой кривой указаны экспериментально полученные точки.

В этом случае (6) можно заменить на выражение

$$\alpha = \arctg \left(\frac{DE_0}{\rho_0 \cos \omega} + \lg \omega \right). \quad (8)$$

Численный расчет показывает, что компенсация имеет место при $\alpha = 16,5^\circ$, что также было найдено и экспериментально

(фиг. 246). Решение, соответствующее левой кривой, запишется в виде

$$y = \frac{\rho_0 \cdot \Delta E}{E_0 \cos \omega} \left(1 + \frac{DE_0}{\rho_0 \cos \omega} \frac{1}{\lg(-\alpha) + \lg \omega} \right), \quad (9)$$

поскольку в этом случае $\beta = -\alpha + \omega$, $\alpha < 0$ и

$$x = \frac{-D \cdot \Delta E}{\sin \beta}.$$

Эта кривая имеет лишь теоретический интерес, и поэтому экспериментально не проверялась. Экспериментальные значения, соответствующие правой кривой, приведены на фиг. 247 и находятся в хорошем соответствии с теоретическими. Таким образом, уравнения (5) и (6) подтверждены экспериментально.

2. Идеальный случай

Итак, мы показали, что можно скомбинировать монохроматизацию излучения кристаллом и магнитный спектрометр таким образом, что удастся сфокусировать фотоэлектроны, выбитые излучением с двумя различными дли-

описывает взаимодействие с внешним полем излучения, вызывающим фотоионизацию. Мы примем, что это поле характеризуется единственной частотой ω . Взаимодействие с внешним полем излучения изменяет собственные функции системы. Это можно описать членами первого порядка теории возмущений:

$$\Psi_n(r) = \psi_n(r) + \sum_l \frac{\psi_l(r) \langle l | H' | n \rangle}{E_l - E_n - \omega}.$$

Второй член можно выразить через функции Грина, определяемые как

$$G(r, r'; E) = \sum_l \frac{\psi_l(r) \psi_l^*(r')}{E_l - E}. \quad (2)$$

Тогда мы можем написать

$$\Psi_n(r) = \psi_n(r) + \int d^3r' G(r, r'; E_n + \omega) H' \psi_n(r').$$

Это выражение для волновой функции $\Psi_n(r)$ можно интерпретировать согласно теории рассеяния. Схема процесса показана на рис. 1. Это процесс неупругого рассеяния, при котором фотон входит в атом, а электрон выходит. Мы можем представить себе состояние n как начальное состояние электрона в атоме и поэтому принять $E_n < 0$ и $E_n + \omega > 0$. Таким образом, функция



Рис. 1.

Грина вычисляется при значениях энергии, соответствующих уходящему электрону. Так как электрон покидает атом, электронная волновая функция имеет вдали от атома конечную амплитуду. Поэтому вычисляем волновую функцию асимптотически:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_n(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} \int d^3r' G(r, r'; E_n + \omega) H' \psi_n(r').$$

Первый член $\psi_n(r)$ отсутствует, так как он относится к связанному состоянию и вдали от атома обращается в нуль. Исходя из теории рассеяния, можно показать, что асимптотическая форма функции Грина имеет вид

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G(r, r'; E_n + \omega) \rightarrow \frac{e^{ipr}}{r} f(p, r'), \quad (3)$$

где p — волновой вектор, который определяется соотношением

$$p^2 = 2m(E_n + \omega).$$

Свободный электрон не может абсорбировать свет. Это следует просто из закона сохранения импульса. Фотон, скорость которого равна скорости света, не может передать электрону импульс, необходимый для того, чтобы он начал двигаться со скоростью, соответствующей получаемой им энергии. Предположим, что электрон с импульсом k поглощает фотон с импульсом q и частотой cq ; тогда закон сохранения энергии имеет вид

$$\frac{h'^2 k^2}{2m} + h'cq = \frac{h'^2}{2m} (k+q)^2 = \frac{h'^2}{2m} (k^2 + 2kq \cos \theta + q^2).$$

Если мы поделим все члены на $h'q$, то получим, что

$$v \cos \theta = c - \frac{h'q}{2m},$$

где v — скорость электрона. Она не равна скорости света c , а член $h'q/2m$ слишком мал, чтобы покрыть разницу, так что данное равенство не может выполняться.

Мы принимаем, что в твердом теле волновой вектор фотона очень мал и в большинстве экспериментов мы можем им пренебречь. В таком случае фотон передает возбужденным электронам энергию, а импульс они получают от какого-либо другого источника. При поглощении таким источником являются фононы. Фононы — прекрасное дополнение к фотонам, по крайней мере в большинстве случаев, поскольку они обладают большим волновым вектором и пренебрежимо малой энергией. Таким образом, член Друде описывается классической формулой

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)},$$

где τ — время релаксации, почти не зависящее от частоты [28]. Поглощение Друде можно проиллюстрировать рис. 5, а. Электрон (сплошная линия) входит, поглощает фотон (волнистая линия) и испускает фонон (штриховая линия). Фонон может

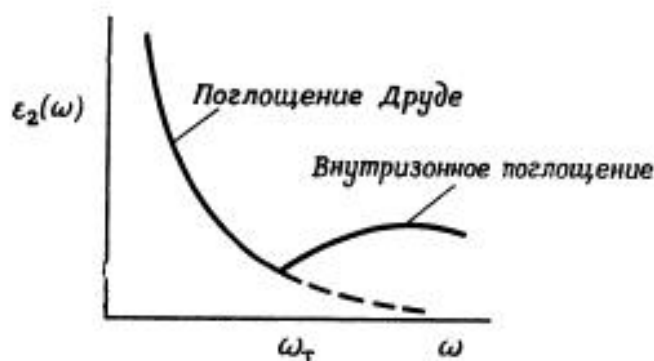


Рис. 4. Мнимая часть диэлектрической проницаемости натрия. При низких частотах — поглощение Друде, при частоте ω_t — начало области внутризонного поглощения.

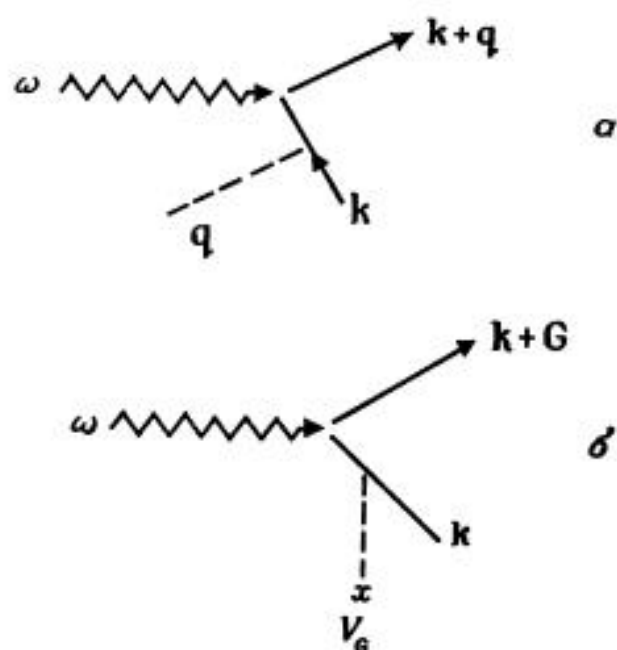


Рис. 5. а — поглощение Друде: электрон рассеивается на фотоне и фофоне; б — внутризонное поглощение: электрон, поглощая фотон, рассеивается на кристаллическом потенциале v_G .

быть либо поглощен, либо испущен, причем либо до, либо после фотона.

Внутризонный переход (рис. 5,б) — аналогичный процесс. В этом случае электрон получает импульс за счет рассеяния на кристаллическом потенциале; импульс равен одному из векторов обратной решетки G . В твердом теле кристаллический потенциал $V(r)$ можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG \cdot r}. \quad (7)$$

Таким образом, внутризонные переходы происходят, потому что во

время поглощения фотона электрон рассеивается на кристаллическом потенциале.

На рис. 6 показана более привычная схема внутризонного поглощения. Из начального состояния k электрон совершает вертикальный переход, показанный стрелкой. Правда, такая картина справедлива лишь в схеме приведенных зон. В действительности в расширенной зонной схеме волновой вектор при переходе будет меняться на величину G , так что переход должен изображаться стрелкой, идущей наклонно из k в $k+G$. Конечно, это тот же переход, что и в схеме приведенных зон. Но мы покажем, что полезно представлять себе фотоэмиссию в расширенной зонной схеме.

Говоря о внутризонных переходах, мы будем пренебрегать волновым вектором фотона как малым по сравнению с вектором решетки G . В силу закона сохранения энергии должно выполняться равенство

$$\frac{k^2}{2m} + \omega = \frac{1}{2m} (k+G)^2,$$

или

$$\omega = \frac{kG}{m} \cos \theta + E_G,$$

$$E_G = G^2/2m.$$

ную схему, в которой $\mathbf{k}$ теперь — большой волновой вектор, лежащий вне первой зоны Бриллюэна или поверхности Ферми, тогда как вектор $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ лежит внутри и той, и другой. Закон сохранения энергии теперь записывается следующим образом:

$$\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} + \omega = \frac{k^2}{2m},$$

или

$$\omega + E_G = \frac{kG}{m} \cos \theta.$$

Если мы решим это уравнение относительно k , то найдем энергию конечного состояния:

$$E_f = \frac{k^2}{2m} = \frac{(\omega + E_G)^2}{4E_G \cos^2 \theta} \equiv \Lambda / \cos^2 \theta. \quad (10)$$

Таким образом, энергия E_f равна некой постоянной величине $(\omega + E_G)^2 / 4E_G$, деленной на $\cos \theta$. Угол θ — это угол между век-

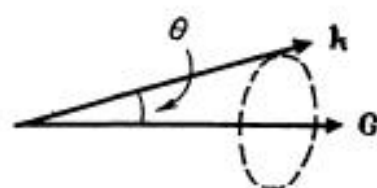


Рис. 7. Оптически возбужденный электрон имеет волновой вектор $\mathbf{k}$, составляющий угол θ с вектором $\mathbf{G}$.

торами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{G}$ (рис. 7). Поэтому все электроны, которые движутся под одним и тем же углом к вектору $\mathbf{G}$, имеют одинаковую энергию. Электроны с одинаковой энергией распределены по поверхности конуса вокруг $\mathbf{G}$. Конечно, в любом металле много векторов $\mathbf{G}$, имеющих разные направления и величины. Вокруг всякого вектора $\mathbf{G}$, для которого разрешено оптическое возбуждение в соответствии с условием $\omega_2 > \omega > \omega_1$, будет располагаться некий конус электронов [12, 13].

Максимальный угол конуса можно определить путем простых рассуждений. Максимальная начальная энергия электрона — энергия Ферми E_f , так что для максимальной конечной энергии получаем

$$E_f = E_i + \omega \leq \omega + E_F.$$

Если подставить сюда выражение (10), то мы получим

$$\frac{(\omega + E_G)^2}{4E_G(\omega + E_F)} \leq \cos^2 \theta \leq 1.$$

Мы добавили справа очевидное неравенство, означающее, что $\cos \theta$ не может быть больше единицы. Если полученное соотношение понимать как ограничение, налагаемое на ω , то оно имеет вид

$$\omega_2 \geq \omega \geq \omega_1.$$

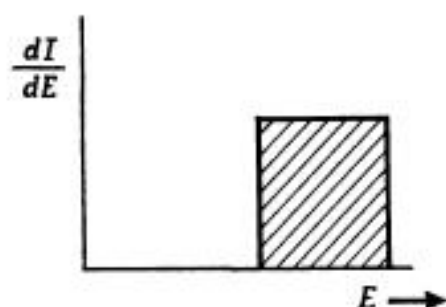


Рис. 8. Внутреннее энергетическое распределение оптически возбужденных электронов, соответствующее конусной модели.

Таким образом, интенсивность как функция энергии представляет собой некую постоянную. Она характеризуется приведенным на рис. 8 прямоугольным распределением. Такой вывод был впервые сделан одновременно Коямой и Смитом [11] и Мааном [13]. Внутри твердого тела измерить это прямоугольное распределение пока что было невозможно. Однако результаты по внешней фотоэмиссии, которые будут приведены ниже, действительно указывают на то, что предположение о существовании этой прямоугольной формы является обоснованным.

Выражение (11) отражает также закономерности, определяющиеся оптическим поглощением: интенсивность зависит от потенциала V_G и от поляризации света $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{G})^2$.

Г. Результаты экспериментов с Ag

Теоретикам легче всего анализировать результаты экспериментов на металлах со свободными электронами, таких, как натрий, магний и алюминий. Экспериментаторам же работать с такими металлами труднее. Получение необходимых для точных угловых измерений гладких поверхностей, совпадающих с кристаллическими гранями, является трудной задачей. Впервые угловая зависимость фотоэмиссии была проверена на металлическом серебре.

Вначале кажется, что серебро не является металлом со свободными электронами, поскольку многие из его оптических свойств определяются d -зонами. Однако d -зоны в серебре сильнее связаны, чем в Cu или Au, этим и объясняется «серебристый» цвет серебра. На рис. 9 показана структура энергетических зон

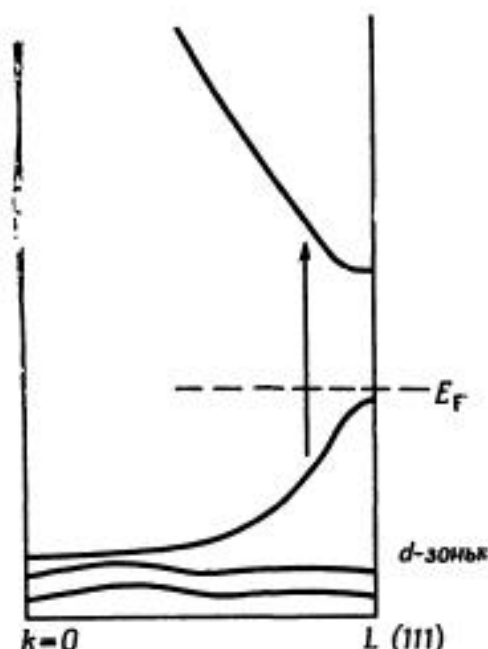


Рис. 9. Схематическое изображение энергетических зон Ag около точки L . Переходы, показанные вертикальной стрелкой, аналогичны переходам свободных электронов. Зонная структура Ag была рассчитана Христенсеном [63].

При больших энергиях $E \gg \omega_p$ это выражение можно аппроксимировать выражением

$$\frac{1}{L} = \frac{h'\omega_p}{2a_b E} \ln \left(\frac{4E}{\omega_p} \right),$$

которое подобно старой формуле Бете для потерь энергии в твердых телах [37].

При $E < \omega_p$ эта средняя длина свободного пробега равна нулю, так как в этом случае плазмоны, очевидно, не могут образовываться. Однако при $E > \omega_p$ она быстро становится малой величиной и затем медленно растет с увеличением энергии.

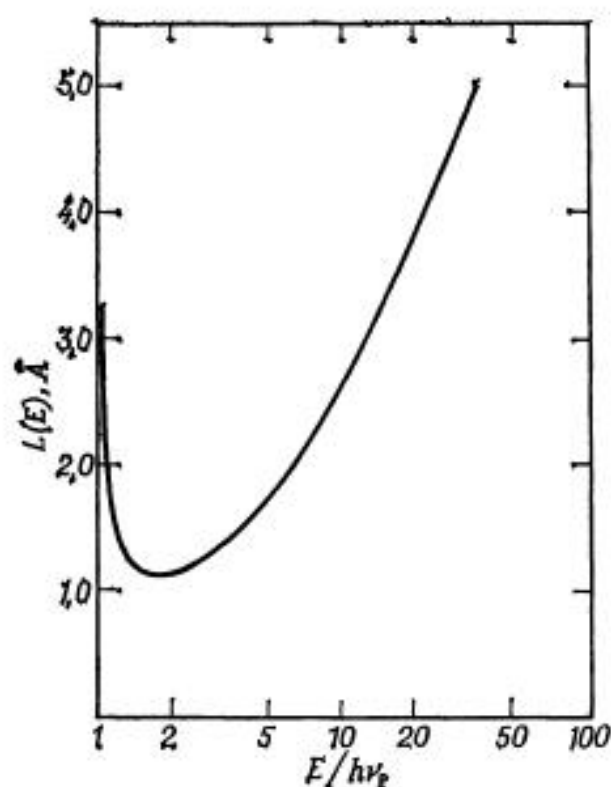


Рис. 15. Зависимость средней длины свободного пробега электронов относительно эмиссии плазмонов от энергии.

зависимость вышеупомянутого рассеяния получим, исключив интегрирование по углу в приведенных ранее расчетах интенсивности:

$$\frac{d\omega}{d\Omega} = \frac{e^2\omega_p}{2\pi} \int_0^\infty k'^2 dk' \frac{\delta \left(\frac{k^2}{2m} - \omega_p - \frac{k'^2}{2m} \right)}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta}.$$

В большинстве металлов зависимость $L(E)$ точно такая. Для многих других металлов зависимость $L(E)$ имеет вид сходной кривой, как показано на рис. 15 [38]. Таким образом, большие средние длины свободного пробега получаются либо при низкой, либо при высокой энергии, но не при промежуточных значениях. В промежуточной области значений энергии фотоэмиссия должна происходить в непосредственной близости от поверхности, так как в противном случае при выходе из металла электрон потеряет слишком много энергии.

Теперь покажем, что быстрый электрон очень мало изменяет направление своего движения, когда он эмитирует плазмон. Угловую

Детали этой теории были подтверждены экспериментами по измерению потерь энергии электронами при прохождении их сквозь металлические фольги [36]. Каждый акт рассеяния изменяет направление на небольшую величину и имеет лоренцевское распределение. Вероятность возбуждения n плазмонов подчиняется распределению Пуассона, в котором Q в действительности равно t/L , где t — толщина фольги.

В. Сопоставление внешней и внутренней фотоэмиссии

При фотоэмиссии в твердом теле возникают два вида возбуждений: возбужденные электроны и оставляемые ими дырки. Дырки также взаимодействуют с плазмонами. В РФЭС дырка располагается на определенном расстоянии z от поверхности. Она также взаимодействует с плазмонами и вызывает возникновение плазмонов при своем рождении. Поэтому в результат, который мы хотим получить, должна входить не просто сумма членов, относящихся к электронам и дыркам, но и члены, описывающие их взаимодействия.

Существует простое приближение, которое позволяет получить ответ без особых трудностей. Нужно принять, что в момент времени $t=0$ электрон выходит из твердого тела по прямой траектории, оставляя за собой дырку (рис. 16).

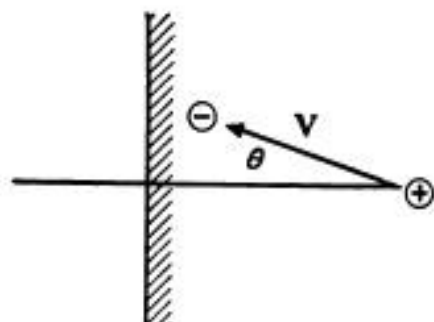


Рис. 16.

Взаимодействием электрона с дыркой определяется переменное по времени электрическое поле, зная которое можно вычислить квантовый отклик плазменной системы. На самом деле это хорошее приближение, так как мы уже показали, что электрон, испуская плазмон, рассеивается не очень сильно. Такое приближение в 1973 г. ввел Маан [39], а недавняя работа Суньича и др. [40—42] подтвердила, что это простое приближение достаточно точное.

Если a_k — оператор уничтожения объемных плазмонов, то плазмонную систему можно описать гамильтонианом

$$H = \sum [h' \omega_p (a_k^\dagger a_k + 1/2) + \Gamma_k (a_k + a_k^\dagger)],$$

$$\Gamma_k = \left(\frac{4\pi e^2 \omega_p}{V k_z} \right)^{1/2} [\sin k_z z - e^{i k_z \rho(t)} \sin(k_z z_e)].$$

ного пробега не зависела от k_c . Но они не сильно различаются. Расхождение в результатах этих двух выводов возникает из-за принятого нами допущения, что электрон не может изменить свое направление во время эмиссии плазмонов. На рис. 17 представлен график функции, стоящей в формуле (13) в фигурных скобках. При малых значениях δ дырочный член пренебрежимо мал. Но при больших δ из-за собственной энергии дырки величина Q быстро растет в области малых z . При больших z из-за наличия члена длины свободного пробега величина Q изменяется линейно. Поскольку обычно $Z_0 \approx$

$\approx 4-5 \text{ \AA}$, что равно толщине одного атомного слоя, мы можем аппроксимировать Q формулой

$$Q = \beta + Z/L.$$

Первый член, постоянный, называется внутренним вкладом в Q . Второй член обусловлен конечной длиной свободного пробега и называется внешним вкладом. Мы примем эти названия как общепринятые [40]. Обычно считают, что внутренний вклад возникает вследствие оптического возбуждения и не зависит от Z . Поскольку наши вычисления показывают, что имеются члены, возникающие вследствие интерференции между электроном и дыркой, это слишком упрощенный подход. Суньич и Сокчевич [41] предложили аналогичные определения внешнего и внутреннего вкладов.

Примем в нашей модели, что вероятность возбуждения n плазмонов электроном, движущимся с глубины Z , равна

$$P_n(Z) = e^{-(\beta + Z/L)} \frac{(\beta + Z/L)^n}{n!}.$$

Конечно, не все электроны приходят с одной и той же глубины. Нам нужно провести усреднение по всем возможным глубинам. Проведем усреднение по формуле

$$P_n = \frac{1}{D} \int_0^\infty dZ e^{-Z/D} P_n(Z). \quad (14)$$

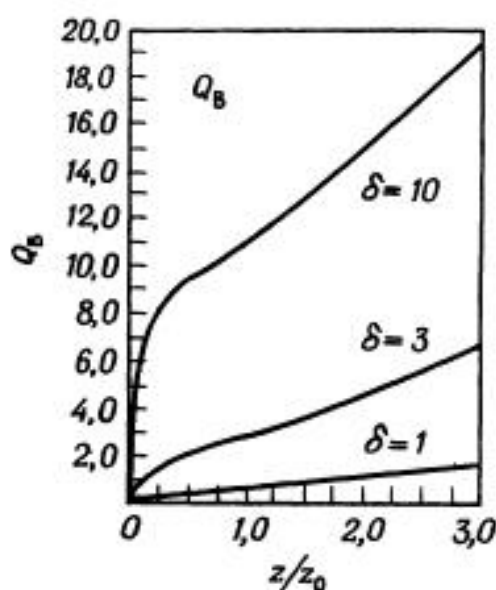


Рис. 17. Среднее число Q плазмонов, возбуждаемых электроном во время РФЭС-перехода с глубины Z .

ности без существенной потери своей энергии, можно аппроксимировать выражением

$$Q(E) = e^{-\frac{x}{L(E)}}, \quad (2)$$

где $L(E)$ — характерная вероятность рассеяния электрона, возбужденного в состояние с энергией E . В таблице представлены некоторые параметры основных механизмов рассеяния. Значения глубин выхода электронов из ряда металлов для суммы электрон-электронного и электрон-плазмонного рассеяния [15] представлены на рис. 4. Дополнительные данные и их теоретическое обсуждение можно найти в работе [16].

Рассеяние	Порог рассеяния	Потери энергии (на один акт рассеяния)	Длина рас- сеяния
Электрон- электронное	В металлах — нет, в неме- таллах — ши- рина запре- щенной зоны	Большая доля энергии воз- буждения (по- рядка несколь- ких электрон- вольт)	Может со- ставлять несколько ангстрем (рис. 4)
Электрон- плазмонное	Больше энергии плазмона $\hbar\nu_p$	$\hbar\nu_p$ или $n\hbar\nu_p$ (n — целое число)	Порядка $10 \text{ \AA}$
Электрон- фононное	Нет	Мала ($\sim 10 \text{ мэВ}$)	$10\text{--}100 \text{ \AA}$

Обозначим вероятность выхода электрона через поверхностный потенциальный барьер символом $B(E)$. Как показано на рис. 5, $B(E) = 0$, если энергия электрона меньше высоты этого барьера. Обычно $B(E)$ монотонно возрастает с увеличением превышения энергии над потенциальным барьером.

Вероятность возбуждения фотоэлектрона в состояние с энергией E и его выхода без существенной потери этой энергии равна произведению вероятностей каждого из трех процессов:

$$P'(E, \hbar\nu, x) = \xi(E, \hbar\nu) dE dx Q(E) B(E). \quad (3)$$

Подставляя сюда выражения (1) и (2), получаем

$$P'(E, \hbar\nu, x) dE dx = \sigma(E, \hbar\nu) [1 - R(\hbar\nu)] \times \\ \times e^{-\left[\alpha(\hbar\nu) + \frac{1}{L(E)}\right] x} B(E) dE dx. \quad (4)$$

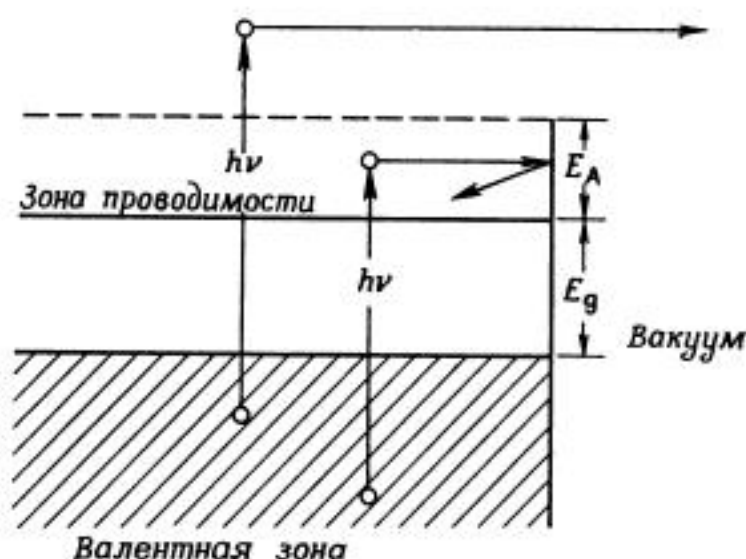


Рис. 5. Фотоэмиссия из полупроводника. Из твердого тела могут выйти только электроны, в результате возбуждения перешедшие на уровни, которые лежат выше поверхностного потенциального барьера. E_A — электронное сродство, E_g — ширина запрещенной зоны.

$$P(E, h\nu) = \frac{\sigma(E, h\nu) B(E) dE}{\alpha(h\nu) + \frac{1}{L(E)}}. \quad (6)$$

В. Влияние различных механизмов рассеяния и вклад рассеянных электронов

Формула (6) дает вероятность выхода электрона без существенной потери энергии. Потери энергии следует считать существенными, если они сравнимы с экспериментальным энергетическим разрешением, которое редко бывает лучше 0,1 эВ. Таким образом, электрон может испытать без существенной потери энергии несколько актов электрон-фононного рассеяния. В то же время однократное электрон-электронное рассеяние, как правило, будет приводить к потере энергии на много электрон-вольт.

Экспериментально измеряемое энергетическое распределение $N(E, h\nu)dE$ определяется не только распределением тех электронов, которые выходят из эмиттера без заметной потери энергии, но и энергетическим распределением рассеянных электронов $S(E, h\nu)dE$. Таким образом,

$$N(E, h\nu)dE = P(E, h\nu)dE + S(E, h\nu)dE. \quad (7)$$

$$= 2\pi i \operatorname{Im} G^r(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.16)$$

$$G^a(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = G^r(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}')^*. \quad (2.17)$$

Здесь G^a — опережающая функция Грина системы, а $G^+(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}')/2\pi i$ — локальная плотность состояний. Выражение (2.15)

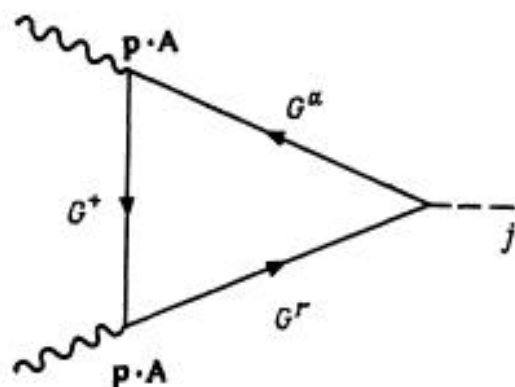


Рис. 1. «Золотое правило» [формула (2.15)].

допускает простую диаграммную интерпретацию (рис. 1). Сплошными прямыми линиями представлено взаимодействие с кристаллической решеткой и эффективное взаимодействие с остальными электронами системы посредством однородного оптического потенциала, а волнистыми линиями — преломление падающего фотонного излучения на поверхности. Это диаграмма процесса возбуждения в одночастичном приближении. В работе [10] рассматриваются диаграммы бо-

лее высоких порядков, иллюстрирующие различные поправки на многочастичное взаимодействие.

§ 3. АТОМЫ

Чтобы выявить основные параметры, которыми определяется зависимость дифференциального сечения от угла эмиссии, частоты и поляризации падающего излучения, мы рассмотрим вначале фотоионизацию изолированных атомов. Этот простой случай может также служить исходным для изложения в последующих параграфах, так как матричные элементы молекул или протяженных систем в основном можно приближенно рассматривать как согласованную суперпозицию атомных переходов. Предположим, что начальное состояние характеризуется определенным угловым моментом $L_i = (l_i, m_i)$:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = R_{l_i}^i(r) Y_{L_i}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.1)$$

где $R_{l_i}^i$ — радиальная волновая функция, а Y_{L_i} — сферическая гармоника. Конечное состояние, учитывающее взаимодействие испускаемой волны с атомным потенциалом, является суперпозицией решений, соответствующих определенной энергии конечного состояния [26]:

$$\Psi_f^*(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_L Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}_f) i^{-l} e^{i\delta_l} R_l^f(\kappa r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.2)$$

углах, при которых вектор поляризации перпендикулярен направлению на детектор.

Подобные внутриатомные взаимодействия парциальных волн конечного состояния в случае атомов с заполненными d -оболочками, адсорбированных на диэлектрике с широкой запрещенной зоной, таком, как LiF, были недавно рассмотрены в работе [31]. В этом случае сильное кристаллическое поле подложки вызывает расщепление d -уровней с различными квантовыми числами. Если данные уровни попадают в запрещенную зону, то они остаются резкими и, следовательно, могут быть разрешены в ФЭ-спектрах. Например, в случае падающего по нормали неполяризованного света ($m_e = \pm 1$) могут происходить переходы с орбитали $d_{x^2-y^2}$ [$L_i = (2, \pm 2)$] в различные конечные состояния f , а именно $L_f(3, \pm 3)$ и $L_f = (3, \pm 1)$. Если на некоторое время пренебречь переходами $d \rightarrow p$, которые также разрешены, то можно увидеть, что вклад в сечение, появляющийся от наложения этих переходов, приведет к угловому распределению вида

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sin^2 \theta \left| \sin^2 \theta e^{4i\varphi} - \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{5} \right) \right|^2. \quad (3.12)$$

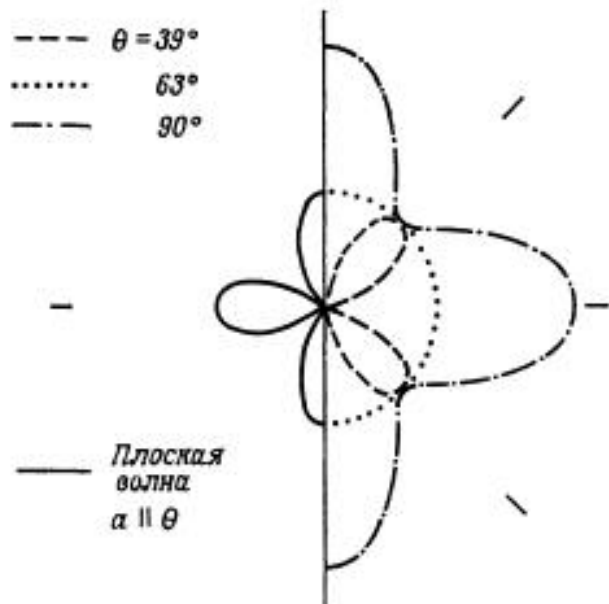


Рис. 2. Угловое распределение эмиссии с орбитали $d_{x^2-y^2}$ в случае неполяризованного света, падающего по нормали [30]. Левая полуплоскость — фурье-образ орбитали $d_{x^2-y^2}$ в приближении плоской волны для конечного состояния, правая полуплоскость — эффективное сечение, формула (3.12) при $\sin^2 \theta = 2/3, 4/3$ и 1. Все значения, по которым построены кривые, поделены на $\sin^2 \theta$.

На рис. 2 показаны три угловых распределения тока фотоэмиссии при трех разных полярных углах θ , а также фурье-образ орбитали $d_{x^2-y^2}$, пропорциональный $(1 + \cos 4\varphi)$ независимо от полярного угла. В противоположность этому у фактического сечения при $\cos^2 \theta = 1/5$, т. е. при $\theta = 63^\circ$, происходит обращение экстремумов. Этот эффект не связан с переходами на другие l -уровни, вероятности которых должны зависеть от соответствующих радиальных матричных элементов. Он обусловлен только правилами отбора для магнитных квантовых чисел в одном и том же канале. Идентифицируя подобные угловые распределения (с учетом возможных модификаций из-за обратного

Другой электронный параметр адсорбционных систем, который легко исследовать экспериментально, — это средний дипольный момент адсорбированного комплекса. Дипольный момент μ_a связан с изменением работы выхода $\Delta\phi$ соотношением

$$\mu_a = e_0 \Delta\phi / n_a \quad [\text{Кл} \cdot \text{см}],$$

где $e_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$ Кл/В·см. (Заметим, что $1 \text{ Кл} \cdot \text{см} = 3 \cdot 10^{27}$ дебаев.) Обзор некоторых методов определения работы выхода

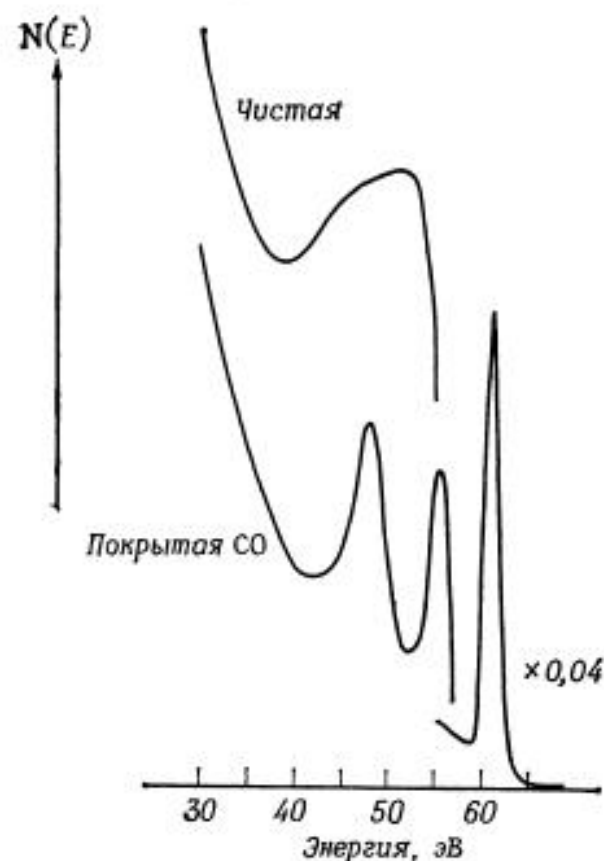


Рис. 5. Спектры потерь энергии электронов для чистой и покрытой СО поверхностей Ni (110) [18].

можно найти, например, в работе [17]. Дипольный момент обычно не остается постоянным во всем интервале изменения степени покрытия, причем его вариации вызваны главным образом взаимной деполяризацией или же тем, что молекулы занимают различные места адсорбции на подложке. Особенно интересный пример последнего эффекта дает система СО на платине, СО/Pt (111) [18]. Как видно из рис. 6, при увеличении времени выдержки платины в атмосфере СО величина $\Delta\phi$ проходит сначала через острый минимум (при $\theta = 1/3$), затем через максимум (при $\theta = 1/2$) и в конце через второй пологий минимум (вблизи $\theta = 0,65$).

Насыщенные слои адсорбата обычно изменяют работу выхода менее чем на 1 эВ (исключение — случай адсорбции щелочных металлов), что свидетельствует о сравнительно малых дипольных моментах. Отсюда можно заключить, что при хемосорбции перераспределение заряда происходит лишь в незначительной степени и образующаяся связь адсорбата с подложкой носит преимущественно ковалентный характер.

Г. Структура хемосорбированных слоев

Структуру адсорбированного слоя можно характеризовать, во-первых, расположением адсорбированных частиц относительно

ми, лежащего выше основного состояния дважды ионизованного атома.

Пользуясь формулами (2) и (4), можно определить энергию взаимодействия дырок следующим образом:

$$H = E[B, C; X] - \{E(B) + E(C)\}. \quad (5)$$

Здесь $E(B)$ и $E(C)$ рассчитываются по оптическим данным. Метод обеспечивает очень хорошее согласие с экспериментом в тех случаях, когда известны соответствующие оптические константы (табл. 1).

Таблица 1

Параметры некоторых переходов в инертных газах [10]

ABC	Энергия, эВ				
	E_A^1	E_{BC}^2	$E_A - E_{BC}$	$E_{\text{оже}}^{\text{эксп}}$	H
Ne $KL_{23}L_{23}$ 1D	870,1	65,8	804,3	804,8	22,7
Ar $L_3M_{23}M_{23}$ 1D	248,4	45,1	203,3	203,5	13,6
Kr $M_3N_{23}N_{23}$ 1D	93,8	40,4	53,4	53,4	12,4

Отметим еще и так называемую формулу $Z/Z+1$ [11], которой уже давно пользуются экспериментаторы, занимающиеся физикой поверхности. В этой формуле взаимодействие дырок учитывается путем привлечения данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером:

$$E^Z(A, B, C) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^Z - \Delta Z \{E(C)^Z - E(C)^{Z+1}\}. \quad (6)$$

Если принять $\Delta Z = 1$, то формула упрощается:

$$E^Z(A, B, C) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^{Z+1}. \quad (7)$$

Такой способ дает сравнительно плохое согласие с экспериментом даже для атомов с симметричными оболочками [12] и тем более не позволяет предсказать структуру мультиплета. Мэтью [13] показал, что этот метод можно улучшить, используя данные для свободного иона, т. е. величину $E_C(Z+1)^+$, и тогда можно распространить его на решение столь трудной задачи, как расчет энергии оже-электронов при многократной ионизации в начальном состоянии.

Таким образом, полуэмпирические методы и расчеты с использованием оптических данных (при их наличии) составляют хорошую основу для вычисления энергий оже-электронов свободного атома.

В случае оже-эмиссии из металла дырка в конечном состоянии экранируется электронами проводимости, что даст значительный вклад в энергию оже-электрона. В случае окисла дырка в конечном состоянии будет вызывать поляризацию окружающего диэлектрика, но энергия экранировки в диэлектрике будет меньше, чем в металле, т. е. оже-линии в этом случае будут сдвинуты в область меньших энергий, ближе к значениям, характерным для газовой фазы. Подобным же образом вследствие поляризации смещаются вниз фотоэлектронные линии, однако для состояний с одной дыркой этот эффект будет меньше. В той же простейшей модели энергетический сдвиг линий РФЭС внутренних электронов при окислении будет определяться выражением

$$\Delta E_x = \varepsilon + \Delta P,$$

где ε — сдвиг, обусловленный изменением заряда, а ΔP — изменением энергии поляризации. Смещение линий ОЭС, связанных с этими внутренними уровнями, будет таким:

$$\Delta E_A = \varepsilon + 3\Delta P.$$

Конечно, рассматриваемая модель слишком проста, и необходимо вычислять энергию сверхатомной релаксации, однако модель локализованных возбуждений Фриделя не подходит в этом случае.

В табл. 4 представлен ряд значений энергии оже-электронов, отсчитываемой от уровня Ферми или верхнего края валентной зоны. Разность $\Delta[E(3d) - E_V(^1D)]$, где $E_V(^1D)$ — кажущаяся энергия связи оже-пики 1D в твердом теле, приблизительно равна изменению энергии сверхатомной релаксации [28] относительно

Таблица 4

Экспериментальные данные Файерменса и др. [36]

Образец	$E^F(L_3M_{45}M_{45}^1D)$, эВ	$\Delta[E(3d) - E_V(^1D)]$, эВ	Коэффициент отражения
Zn	992,3	Уровень отсчета	—
ZnTe	991,3	—0,57	3,56
ZnSe	989,5	—1,9	2,89
ZnS	988,2	—3,3	2,37
ZnO	987,6	—2,59	2,02
ZnCl ₂	986,6	—3,9	1,69
ZnBr ₂	987,58	—3,2	1,55

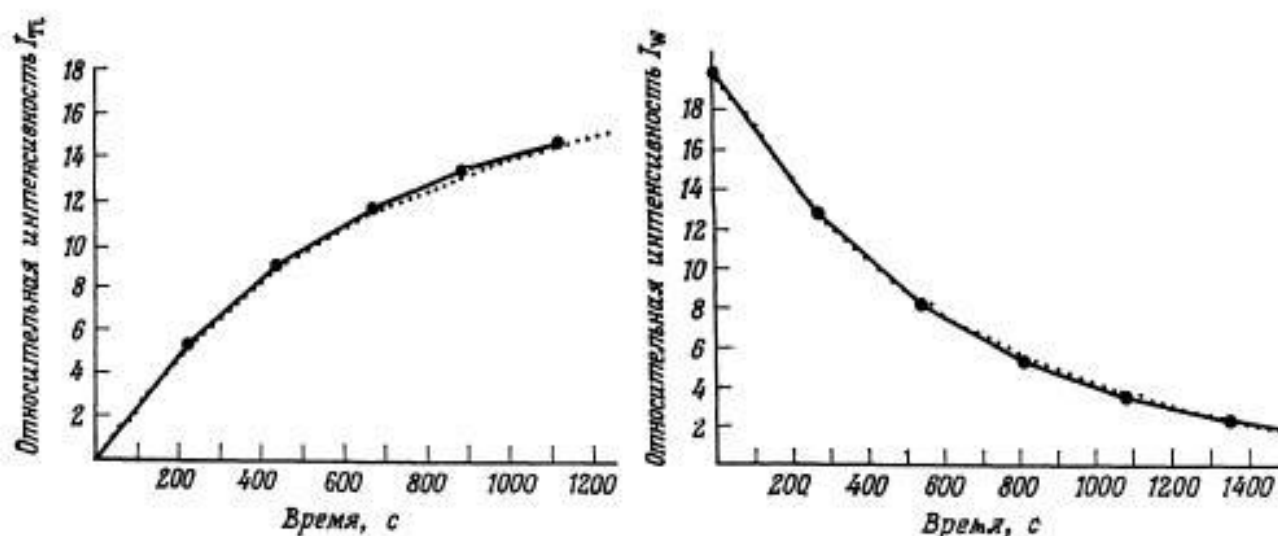


Рис. 21. Рост пика Ti (418 эВ) и уменьшение пика W (169 эВ) со временем в процессе напыления Ti на W [113].

Приведенные выше уравнения описывают увеличение оже-сигнала во времени для заполненных слоев с учетом линейного роста сигнала при заполнении каждого слоя. Особенность этого метода заключается в том, что наклон кривой, описывающей изменение оже-сигнала, изменяется от слоя к слою, причем наибольшие изменения происходят при образовании первого монослоя. Это позволяет определить величины I_s^1 и I_d^1 [112].

На рис. 21 представлены результаты, полученные Армстронгом в случае роста пленки Ti на W. Такие измерения позволяют определить средние глубины выхода:

$$\overline{x_d} = \frac{1}{I_d^\infty} \sum x_d I = \frac{I_d^\infty}{I_1^\infty} - \frac{1}{2},$$

$$\overline{x_s} = \frac{I_s^1 + I_s^\infty}{2(I_s^\infty - I_s^1)}.$$

Такой метод позволяет различать случаи монослойного или островкового роста, а также случай, соответствующий модели роста Странского — Крастонова [114], когда после образования начального однородного слоя начинается островковый рост пленок [115, 116]. Арджайл и Рхед [117] применили этот метод для определения степени покрытия поверхности одним из элементов в процессе его соосаждения с другим элементом по кривой роста соответствующего оже-сигнала.

Таблица 3

Функции вероятности для уходящей частицы
в случае экспоненциальной вероятности перехода R_t

	$s=0$	$s=\infty$
$R_t(s) = A \exp(-as)$	A	0
$P_0^0(s, v) = \exp \left\{ \left(\frac{A}{av} \right) [\exp(-as) - 1] \right\}$	1	$\exp \left(-\frac{A}{av} \right)$
$P_t^0(s, v) = \left(\frac{A}{v} \right) P_0^0(s, v) \exp(-as)$	A/v	0

частиц, выраженные через $(s-s_m)$, показывают, что их кривые при изменении v не изменяются, а лишь смещаются, приближаясь к поверхности твердого тела при увеличении v и удаляясь при уменьшении.

Главное различие между случаями приходящих и уходящих частиц показано на рис. 10 и 11. Легко видеть, что в соответствии с функцией $P_t^i(s, v)$ область, в которой преобладают процессы с участием приближающихся к поверхности частиц, ограничена расстояниями, на которых величина $R_t(s)$ не превышает $\sim 0,01$ своего значения на поверхности. Процессы же электронного перехода с участием уходящих частиц могут происходить при любых расстояниях от этих частиц до поверхности. Поэтому экспоненциальная функция вероятности перехода оказывает

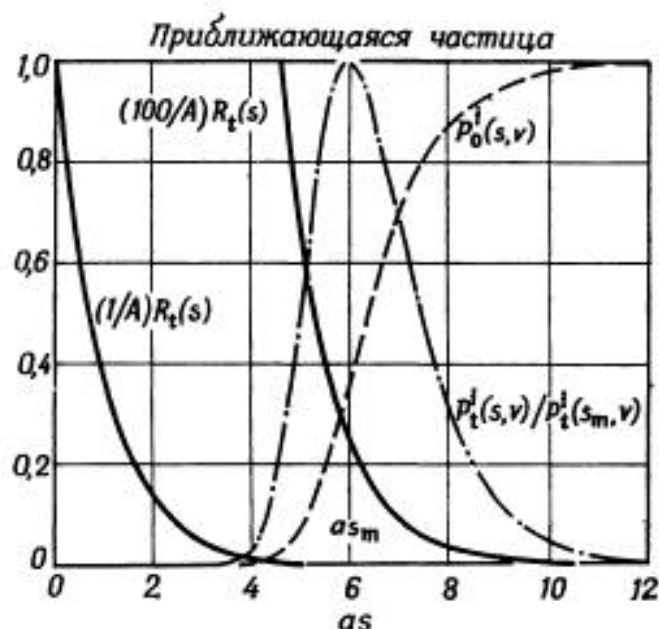


Рис. 10.

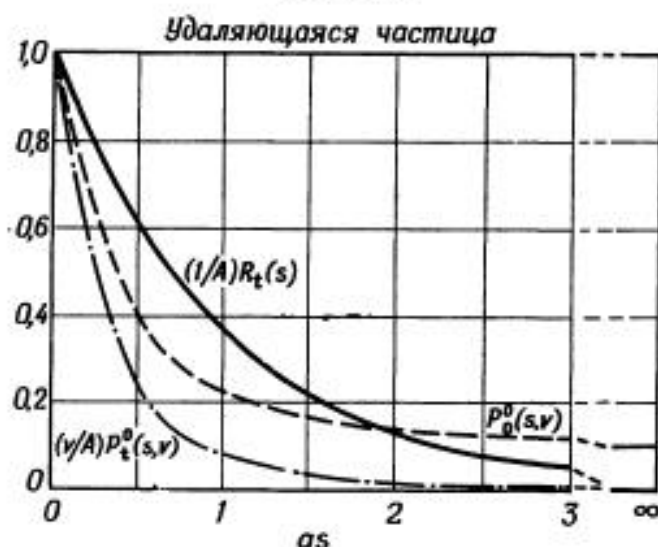


Рис. 11.

при s_t (в табл. 2 величина s_t обозначена через s_m). Электронный переход с максимальной вероятностью происходит на расстоянии s_t .

Если пренебречь изменением положения энергетического уровня и его уширением, то для распределения $N_i(\epsilon_k)$ электронов по кинетическим энергиям в твердом теле перед тем, как какой-либо из них пересечет поверхностный барьер, можно получить кривую I , изображенную на рис. 14. Величина $N_i(\epsilon_k)$ пропорциональна вероятности возникновения электронов

в диапазоне энергий $d\epsilon_k$ вблизи ϵ_k . Для данного элементарного процесса эта величина должна быть пропорциональна произведению плотностей начальных состояний электронов при $\epsilon = \epsilon'$ и ϵ'' , т. е. $N_c(\epsilon')N_c(\epsilon'') = N_c(\epsilon + \Delta)N_c(\epsilon - \Delta)$. Заметим, что имеется бесконечный набор парных начальных состояний, дающих электроны при ϵ_k , а именно состояния, симметрично отстоящие на $\pm\Delta$ от ϵ — точки, расположенной посередине между уровнями ϵ_k и $-E_i$. Таким образом,

$$N_i(\epsilon) \sim \int_{-(\epsilon - \epsilon_F)}^{(\epsilon - \epsilon_F)} N_c(\epsilon + \Delta)N_c(\epsilon - \Delta)d\Delta \quad (2)$$

и $N_i(\epsilon_k)$ получается из $N_i(\epsilon)$ в результате замены переменных

$$\epsilon_k = E_i' - \epsilon_0 + 2\epsilon. \quad (3)$$

Равенство (3) получается, если приравнять вероятности переходов электронов вверх и вниз по энергиям. Поскольку $E_k = \epsilon_k - \epsilon_0$, можно также написать

$$E_k = E_i' - 2(\epsilon_0 - \epsilon). \quad (4)$$

Функция $N_c(\epsilon)$, постоянная в интервале от 0 до ϵ_F и равная нулю вне этого интервала, согласно формуле (2) дает треугольник с основанием $2\epsilon_F$. Из-за изменения плотности конеч-

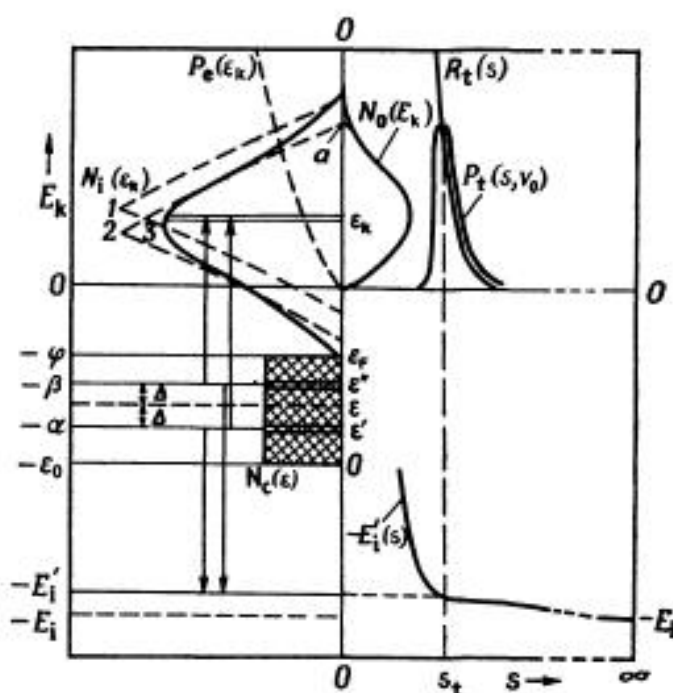


Рис. 14.

ных состояний, входящей в вероятность перехода, подобно плотности состояний свободных электронов, распределение $N_i(\epsilon_k)$, представленное на рис. 14 кривой 1, несколько отличается от равнобедренного треугольника.

Если теперь вместо E_i взять значение E_i' при $s=s_i$, то мы получим распределение $N_i(\epsilon_k)$, изображенное на рис. 14 кривой 2. Из-за уменьшенной энергии нейтрализации иона она лежит ниже кривой 1. И наконец, если уширить кривую 2 путем свертки ее с некой функцией Лоренца или Гаусса, чтобы приблизительно учесть собственное энергетическое уширение оже-процесса [13], то для внутреннего распределения оже-электронов по энергиям мы получим кривую 3. Вероятность, с которой электрон уходит через поверхностный барьер, равна $P_e(\epsilon_k)$, а $N_0(E_k)$ представляет собой распределение электронов по кинетическим энергиям, измеряемое вне твердого тела (рис. 6). Полный коэффициент выхода γ_i , конечно, равен

$$\gamma_i = \int_0^{\infty} N_0(E_k) dE_k. \quad (5)$$

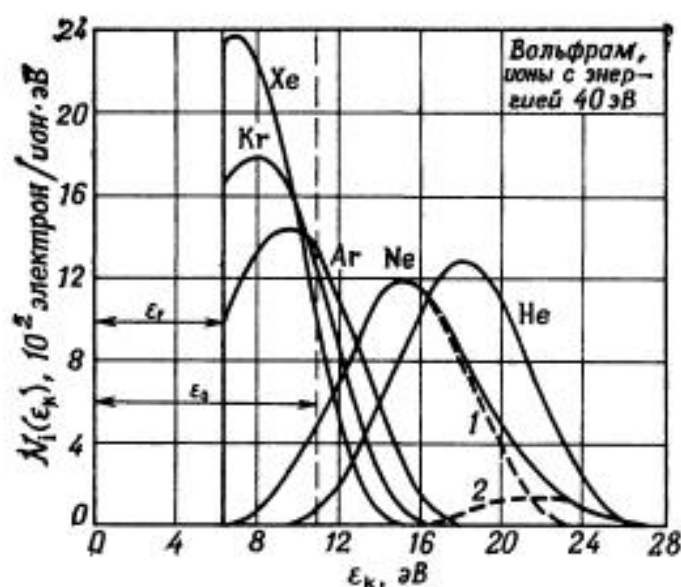


Рис. 15.

На рис. 15 представлены функции $N_i(E_k)$ для всех однократно ионизованных ионов инертных газов, полученные так, как это показано в случае ионов He^+ на рис. 14. Кривая 1, получена для случая, когда имеет место лишь один процесс оже-нейтрализации ионов Ne^+ . О кривой 2 будет сказано в § 10. Она соответствует небольшой примеси электронов, образующихся в процессе оже-девозбуждения, который протекает одновременно с оже-нейтрализацией.

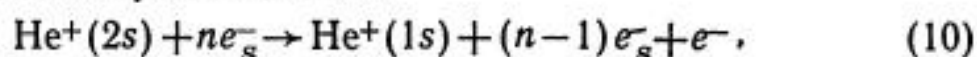
§ 7. ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ИЗМЕНЕНИЯ АТОМНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ

Простая теория, проиллюстрированная графиками рис. 14, предсказывает, что при уменьшении E_i' максимумы функции $N_i(\epsilon_k)$, наличие которых отражается и на ходе изменения измеряемой

цесса конкурируют оже-нейтрализация (ОН) возбужденного иона $\text{He}^+(2s)$, приводящая к возникновению возбужденного атома $\text{He}^{0*}(1s, 2s)$ и свободного электрона e_2^- , и оже-девозбуждение (ОД) атома $\text{He}^{0**}(2s^2)$ с образованием $\text{He}^{0*}(1s, 2s) + e_3^-$.

Штриховыми стрелками показано, в каком направлении изменяется относительная доля этих процессов при увеличении скорости подлета иона $\text{He}^+(2s)$ к поверхности.

Поскольку мы начали свои исследования со случая взаимодействия возбужденного метастабильного иона $\text{He}(2s)$ с твердым телом, переход, который мы надеялись наблюдать, соответствовал девозбуждению иона



при котором метастабильный ион гелия должен переходить в основное состояние, освобождая электрон из металла. Этот процесс сопровождается высвобождением энергии (энергия возбуждения иона составляет 40,8 эВ) и подобно всем процессам девозбуждения должен быть квазидвухэлектронным, причем распределение электронов по кинетическим энергиям не есть некая свертка локальной плотности электронных состояний, а прямо пропорционально ей.

Эксперимент проводился с пучком ионов He^+ , в котором 99,9% ионов находились в состоянии $1s$, а 0,1% — в состоянии $2s$. Эти два сорта ионов участвуют в разных процессах, в результате которых образуются электроны, сильно различающиеся по энергиям, так что эти процессы можно изучать отдельно.

На рис. 30 представлен спектр, зарегистрированный при падении этого смешанного пучка на чистую поверхность $\text{Ni}(100)$. Пик в спектре вблизи $V_{s_1, s_2} = 0$ вызван вторичными электронами, выбиваемыми из сетки анализатора. Для отделения от них электронов, эмиттируемых поверхностью Ni , последние ускоряются потенциалом 4 В. Это сдвигает шкалу энергии электронов (шкала E на рис. 30). Распределение $X_{10}(E)$ содержит электроны, выбитые ионами $\text{He}^+(1s)$ с энергией 10 эВ, а распределение $Y_{10}(E)$ соответствует облучению ионами $\text{He}^+(2s)$, также

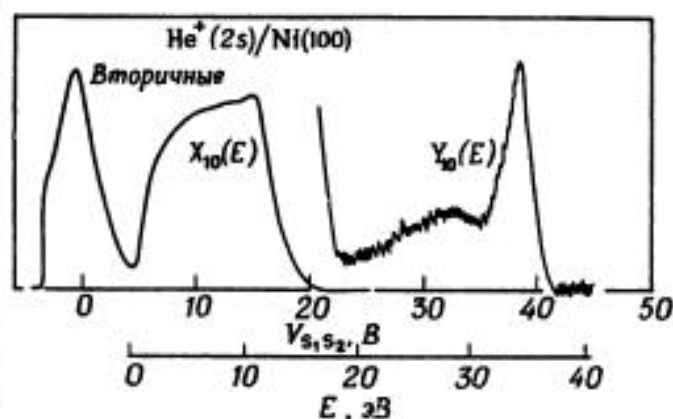


Рис. 30.

ле (принятая равной $0,4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$), H_{12} — обменное взаимодействие в результате перекрытия волновых функций состояний систем $\text{He}^+ + S$ и $\text{He} + S^+$. Величины Γ_{11} и Γ_{22} — единственные подгоночные параметры; они были выбраны один раз и зафиксированы для целого ряда систем ион — твердое тело.

При рекомбинации на расстоянии R_m состояние иона характеризуется амплитудой

$$|a_1|^2 \sim A + B \cos \delta. \quad (16)$$

При этом фазовый сдвиг δ дается выражением

$$\delta \approx \frac{2}{h' \bar{v}} \int_0^{R_m} \Delta E dR. \quad (17)$$

Здесь интеграл равен площади области, заключенной между потенциальными кривыми (рис. 35), а $\bar{v}$ — средняя скорость атомной частицы вблизи поверхности. Пример применения этой теории к системе $\text{He}^+ + \text{Pb}$ приведен на рис. 36, где сопоставле-

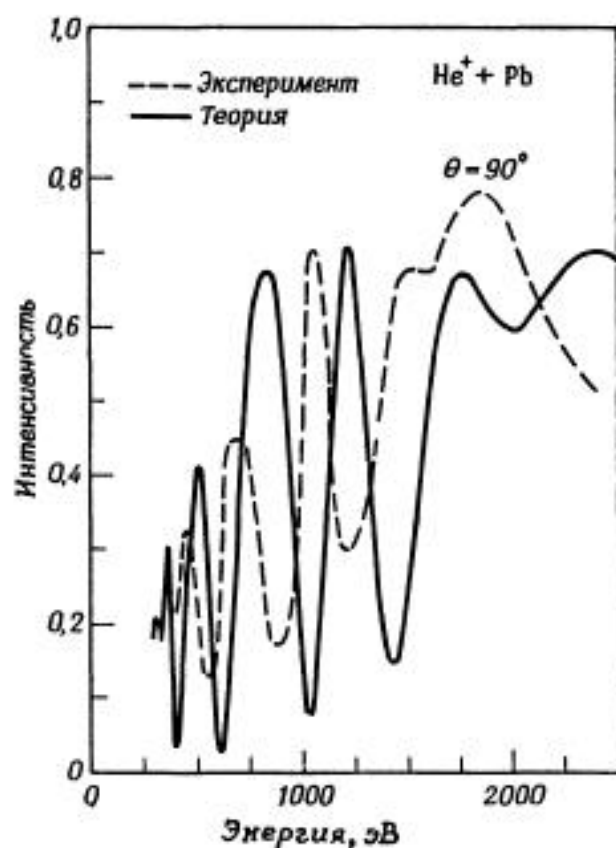


Рис. 36.

ны результаты теоретического расчета с экспериментальными данными. Согласие в форме кривых весьма примечательно. Небольшой сдвиг по энергиям между двумя кривыми — результат приближенного характера вычислений величин H_{11} , H_{22} и H_{12} , входящих в формулы (14) и (15). Теория предсказывает осцилляции интенсивности обратного рассеяния ионов в соответствии с экспериментом и не дает осцилляций, когда они не наблюдаются в эксперименте. В своей работе Тули приходит к заключению, что это явление правильно описывается как перезарядка при парных ион-атомных взаимодействиях.

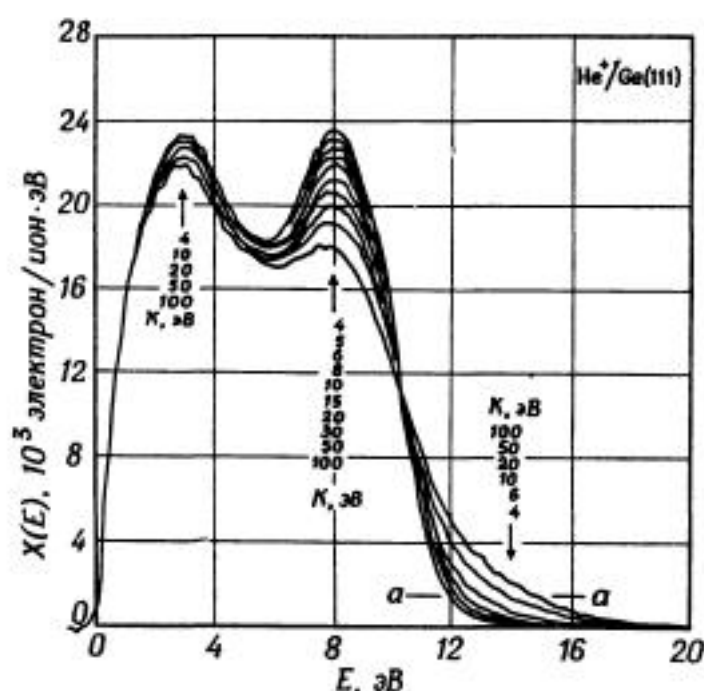


Рис. 37.

Для количественного обсуждения мы введем один параметр, который будет характеризовать уширение распределения данного конкретного вида. Мы назовем это протяженностью (extension) и определим как расстояние z на уровне a — a , показанном на рис. 37, от точки $E=8$ эВ, соответствующей второму максимуму функции распределения до кривой распределения. Затем мы предположим, что внутреннее распределение электронов $N_i(E) = N_i(\epsilon)$ оже-

рис. 14, 15, 17], эмиттируемых в случае ионов с кинетической энергией K_2 , равно свертке

$$N_{iK_2}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} B(x, L_{K_1 K_2}) N_{iK_1}(E-x) dx \quad (18)$$

распределения $N_{iK_1}(E)$ электронов, эмиттируемых в случае ионов с энергией K_1 , с функцией уширения $B(x, L_{K_1 K_2})$ лоренцевского вида

$$B(x, L_{K_1 K_2}) = \left(\frac{L_{K_1 K_2}}{\pi} \right) / (L_{K_1 K_2}^2 + x^2), \quad (19)$$

где $L_{K_1 K_2}$ — полуширина лоренцевского профиля.

Если принять, что $N_{iK_1}(E)$ есть ступенчатая функция вида

$$N_{iK_1}(E) = \begin{cases} 1 & \text{при } E < E_1, \\ 0 & \text{при } E > E_1, \end{cases} \quad (20)$$

то получим, что протяженность $z = E - E_1$ на уровне f относительно амплитуды $N_{iK}(E) = 1$ будет равна

$$z = E - E_1 = L_{K_1 K_2} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} - f\pi \right). \quad (21)$$

Таким образом, протяженность z экспериментально полученных распределений должна быть приблизительно пропорциональна величине $L_{K_1 K_2}$. В работе [13] показано, что этот вывод не зависит от уровня, на котором измеряется z .

Теперь можно сравнить протяженности z экспериментально полученных распределений, представленных на рис. 37, с протяженностью z теоретических распределений, полученных путем уширения экспериментальной кривой для $K=4$ эВ в соответствии с формулами (18) и (19). Параметр уширения, используемый при получении этих теоретических распределений, обозначим через L_{4K} .

Построив графики зависимости L_{4K} от $z_{\text{теор}}$ для теоретических кривых и $z_{\text{эксп}}$ от скорости иона для экспериментальных кривых, можно исключить z и получить

$$L_{4K} = f_{\text{теор}}(z_{\text{теор}}) = f_{\text{теор}}[f_{\text{эксп}}(v)] = a + bv = a + c \sqrt{K}. \quad (22)$$

Пользуясь соотношением

$$L_{K_1 K_3} = L_{K_1 K_2} + L_{K_2 K_3}, \quad (23)$$

выражающим условие аддитивности параметров уширения, находим

$$a = -L_{0K},$$

$$L_{0K} = bv = c \sqrt{K}. \quad (24)$$

Следовательно, энергетическое уширение линейно зависит от скорости иона.

Введем приращение z' протяженности z , равное нулю при $v=0$, и построим графики зависимости $z' = f(v)$ для ряда распределений электронов по энергиям, полученных на разных поверхностях (рис. 38). Из рис. 38 видно, что уширение может сильно меняться от поверхности к поверхности. Более поздние данные, полученные для поверхностей с покрытием, показывают, что коэффициент наклона dz'/dv в случае Ni (111) уменьшается

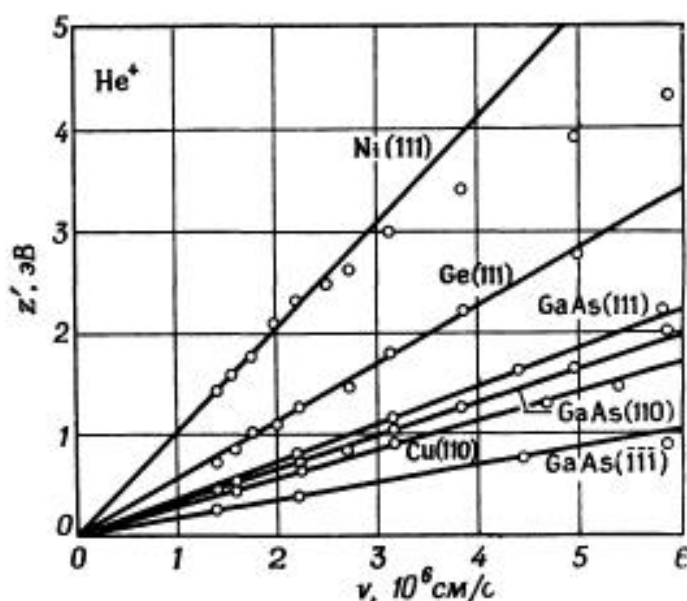


Рис. 38.

методами одноэлектронной спектроскопии, такой, как УФЭС, необходимо сравнивать величину $U(\xi)$. Рассмотрим оба этапа, иллюстрируя их данными, полученными при облучении ионами He^+ поверхности Ni (100), покрытой слоем Se со структурой $c(2 \times 2)$.

Наши исходные данные — это распределения электронов по энергиям типа представленных на рис. 41. Каждое такое распределение, которые мы будем обозначать символом $X(E)$, имеет некоторое энергетическое уширение. Нам нужно устранить это уширение, чтобы получить функцию $X_0(E)$ — неуширенное распределение, создаваемое очень медленно движущимися ионами. Эта задача выполняется одним из двух методов, основанных на экстраполяционной схеме ван Ситтерта [30].

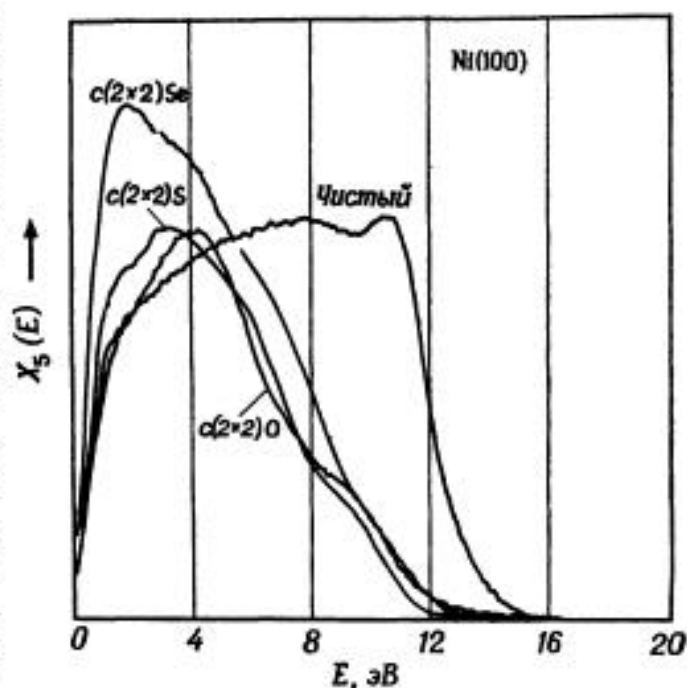


Рис. 41.

Ван Ситтерт исходит из функции X_1 , уширенной в результате свертки [формула (18)] неуширенной функции X_0 с известной функцией уширения B :

$$X_1 = \int_{-\infty}^{\infty} B(x) X_0(E-x) dx = B * X_0. \quad (32)$$

Затем он еще раз уширяет полученную функцию X_1 с помощью функции B и получает

$$X_2 = B * X_1. \quad (33)$$

Считая (в первом приближении) приращения $X_0 - X_1$ и $X_1 - X_2$ одинаковыми, можно получить

$$X_0 = X_1 + (X_1 - X_2). \quad (34)$$

Чтобы улучшить приближение, такую процедуру можно повторить.

Поскольку при обработке данных ИНС функция уширения B неизвестна, на основе экстраполяционного метода ван Ситтерта специально для ИНС были разработаны два других ме-

пределение электронов $N_i(E)$. Затем, переходя от E к ζ по формуле (28), находят плотность конечного состояния переходов $F(\zeta)$. Было вычислено несколько параметрических функций $P_e(E)$, параметры которых можно определить так, чтобы функции конечных состояний $F(\zeta)$, полученные при облучении ионами He^+ и Ne^+ , согласовались между собой [11]. При использовании функции $P_e(E) = \text{const}$ изменяется уровень $F(\zeta)$ глубоко в энергетической зоне, но не меняется положение резонансов функции $U(\zeta)$.

Принимая, что найденная функция $F(\zeta)$ представляет собой свертку некой функции $U(\zeta)$ с самой собой в соответствии с формулой (31), решают уравнение (31) относительно $U(\zeta)$ численным методом. Способ решения состоит в обращении численного интегрирования при аппроксимации $U(\zeta)$ ступенчатой функцией. Числовой элемент U_{2n-2} связан с числовым элементом F_n рекуррентными формулами

$$U_0 = \sqrt{F_1/2\Delta\zeta}, \quad (39)$$

$$U_2 = \frac{1}{2U_0} (F_2/2\Delta\zeta), \quad (40)$$

$$U_{2n-2} = \frac{1}{2U_0} \left[\frac{F_n}{2\Delta\zeta} - \sum_{p=1, n-2} U_{2n-2p-2} U_{2p} \right], \quad n \geq 2. \quad (41)$$

Такой метод последовательных вычислений не одинаково эффективен при всех видах зависимости $F(\zeta)$. Он исключительно эффективен и характеризуется быстрой сходимостью для класса функций $F(\zeta)$, не сильно отклоняющихся от линейной зависимости, которая соответствует функциям $U(\zeta)$, не сильно отклоняющимся от ступенчатой функции со ступенькой при E_F , $\zeta=0$. Уравнение в свертках — это некоррект-

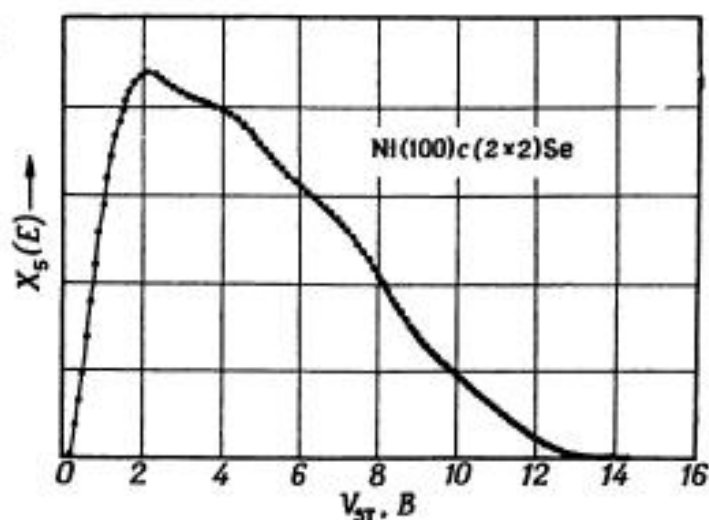


Рис. 42.

Таблица 13

Соотношение между максимальным $M_{\text{макс}}$ и минимальным $M_{\text{мин}}$ массовыми номерами ионов, пропускаемых масс-спектрометром, при разных значениях амплитуды V и частоты f ВЧ-напряжения и диаметра r_0 области, занятой полем.

V — амплитуда ВЧ-напряжения между двумя соседними электродами.

$V=4000$ В

Частота f , МГц	$r_0=2,76$ мм ($r_r=3,17$ мм)	$r_0=15$ мм ($r_r=17$ мм)	$r_0=19$ мм ($r_r=21,8$ мм)
1	$M=3610$	$M=122$	$M=76$
3	$M=401$	$M=13,6$	$M=8,5$

При $M_{\text{макс}}=500$

1	$V=554$ В	$V=16,4$ кэВ	$V=26,3$ кэВ
3	$V=4986$ В	$V=147$ кэВ	$V=236$ кэВ

При $M_{\text{макс}}=350$

1	$V=388$ В	$V=11,5$ кэВ	$V=18,4$ кэВ
3	$V=3490$ В	$V=103$ кэВ	$V=165$ кэВ

При $M_{\text{мин}}=1$

1	$V=1,1$ В	$V=32,7$ В	$V=52,5$ В
3	$V=9,9$ В	$V=294$ В	$V=473$ В

Теоретическое разрешение по массам. Поль [121] вывел для разрешения по массам $M/\Delta M$ две теоретические формулы:

$$(I) \frac{M}{\Delta M} = \frac{0,126}{0,1678 - U/V} \quad (19a)$$

Низкое разрешение по массам (трапецидальная форма пика),

$$(II) \frac{M}{\Delta M} = \frac{0,2528}{0,1678 - U/V} \quad (19b)$$

Высокое разрешение по массам (треугольная форма пика),

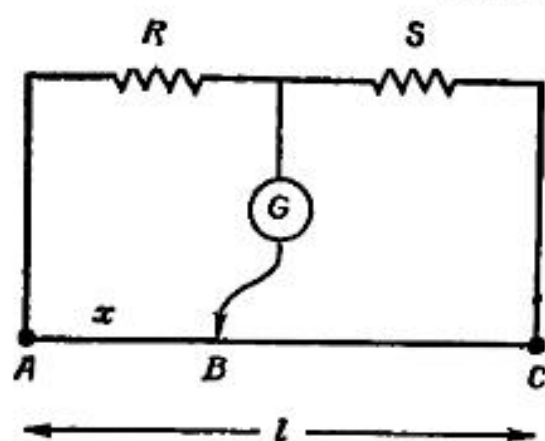
найти, измерив расстояние AB , соответствующее балансу токов. Обозначим AB через x_1 , а AC через l . Тогда

$$\frac{R}{S} = \frac{x_1}{l - x_1}. \quad (3.1)$$

В силу симметрии, поменяв местами R и S , мы должны получить новое значение AB :

$$x_2 = l - x_1. \quad (3.2)$$

Проделав это, получаем иное значение. Перестановка позволила выявить наличие краевых эффектов. Но в данном случае, заменив величину x_1 в формуле (3.1) средним между x_1 и $l - x_2$, мы не устраним ошибки.



Ф и г. 48. Мостик Уитстона.

§ 3. Последовательность измерений

Порядок проведения измерений может иметь очень важное значение, и это видно из следующего примера. Трех студентов просят определить, как конечная скорость

шарика, падающего в жидкости, зависит от его диаметра. Для этого им даны 4 шарика разных размеров и большой сосуд с глицерином.

Студент X берет самый большой шарик и измеряет его конечную скорость 5 раз подряд, затем берет шарик поменьше и проделывает с ним то же самое, и так — до самого маленького шарика. В итоге он получает неправильный результат. Почему? Потому что за время измерений лабораторное помещение нагрелось, а с ним нагрелся и глицерин. Вязкость глицерина, как и большинства жидкостей, резко падает с ростом температуры. Конечная же скорость шарика зависит не только от его диаметра, но и от вязкости жидкости. Следовательно, из-за того, что с разными шариками измерения проводились при разных средних вязкостях, полученные результаты

вовсе не равно $1/d_m^2$. Правда, в данном случае разница невелика, но в принципе она существует, и поэтому нужно правильно проводить усреднение.

Разберем еще одну ситуацию, которая возникает, когда разброс в серии измеренных величин превышает приписанную им ошибку. В табл. 9 приведены данные измерения скорости звука в воздухе при комнатной температуре. Мы можем предположить, что это результаты измерения длины стоячих волн в резонансной трубке при разных частотах. Допустим, что при каждом значении частоты было проведено большое число измерений и разброс данных внутри каждой такой серии характеризуется среднеквадратичной ошибкой

$$\sigma = 0,7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.4)$$

В подобном случае некоторые студенты просто вычисляют среднее значение из пяти результатов и в качестве ошибки среднего находят

$$\sigma_m = \frac{0,7}{\sqrt{5}} \approx 0,3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (3.5)$$

при этом слепо игнорируя то обстоятельство, что три результата из пяти отличаются от среднего на 3σ , 4σ и 7σ . Если величина σ (3.4) правильна, то, очевидно, налицо какой-то систематический эффект, и пока он не найден, ни среднему, ни его ошибке σ_m не следует придавать большого значения. Во всех волновых явлениях возможна зависимость скорости от частоты. Такое явление носит название дисперсии. Что касается звуковых волн в воздухе, то тщательные измерения многих экспериментаторов показали отсутствие заметной дисперсии при частотах, представленных в табл. 9. Но в любом опыте с резонансной трубкой приходится вводить поправки, которые зависят от частоты [46]. Возможно, что систематическая ошибка в этих поправках и является причиной подобных вариаций.

Таблица 9
ИЗМЕРЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ
СКОРОСТИ ЗВУКА

Частота, Гц	Скорость, м/с
1000	346,7
720	341,5
200	338,6
600	342,2
380	339,6

провести точнее и они проще, нежели абсолютные, и очень часто они дают все, что нужно.

Рассмотрим еще один пример — измерение вязкости жидкости методом, основанным на формуле Пуазейля для течения жидкости по капилляру. Эта формула имеет следующий вид:

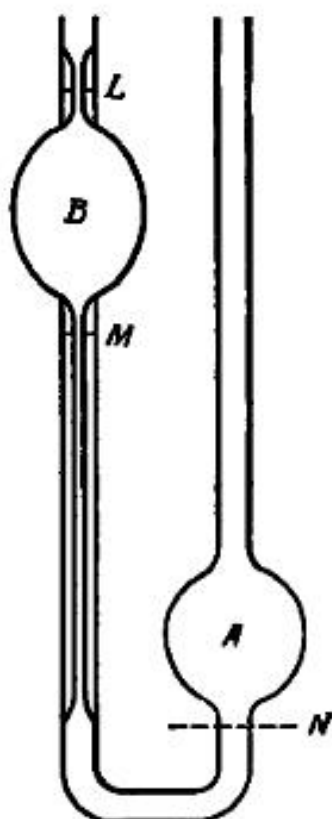
$$\frac{dV}{dt} = \frac{p\pi r^4}{8l\eta}, \quad (3.7)$$

где dV/dt — расход жидкости, p — перепад давления вдоль трубки длиной l , r — внутренний радиус капилляра и η — коэффициент вязкости жидкости. Установив постоянный перепад давления вдоль трубки и измерив его, а также величины dV/dt , l и r , мы сможем вычислить коэффициент вязкости. Такой метод дает абсолютное значение.

Теперь посмотрим на прибор, изображенный на фиг. 53. Это так называемый вискозиметр Оствальда. В баллон A заливают определенный объем жидкости с плотностью ρ_1 и коэффициентом вязкости η_1 , а затем эту жидкость засасывают в баллон B , причем верхний ее уровень устанавливают чуть выше отметки L (слева), а нижний — на отметке N (справа). После этого измеряют время τ_1 , за которое уровень жидкости опускается от L до M (обе отметки сделаны очень точно). Затем данную жидкость заменяют другой, плотность которой ρ_2 и коэффициент вязкости η_2 . Для этой жидкости также измеряют соответствующее время τ_2 . Легко показать, что отношение коэффициентов вязкости дается формулой ¹⁾

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 \tau_1}{\rho_2 \tau_2}. \quad (3.8)$$

¹⁾ В формуле (3.8), так же как и в формуле Пуазейля, из которой она получена, не учитывается, что жидкость приобретает кинетическую энергию. Поэтому необходимо внести соответствующую небольшую поправку [34].



Ф и г. 53. Вискозиметр Оствальда.

§ 4. Порядок величин

Следите за тем, чтобы все числовые значения были приемлемы по порядку величины. Если, вместо того чтобы поделить на постоянную Планка (в системе единиц СИ), вы умножили на нее, неправильный результат сразу должен броситься вам в глаза.

Конечно, чтобы сказать, приемлемо ли полученное значение, необходимо представлять себе порядок различных физических величин (упражнение 3.1).

§ 5. Вычисление ошибок

В гл. 4 части I мы говорили, что ошибки вычислять следует самое большее с двумя значащими цифрами. В табл. 12 показан простой расчет среднего значения

Таблица 12

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ
И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЙ ОШИБКИ

x	Остаток	
	-	+
789,0	3	
789,7		4
788,6	7	
789,0	3	
789,3		
789,9		6
789,5		2
789,3	13	12

$$\bar{x} = 789,3$$

$$\sigma_m = \frac{5}{4} \cdot \frac{25}{7} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \approx 2$$

$$x = 789,3 \pm 0,2$$

и соответствующей среднеквадратичной ошибки. Чтобы найти среднее, нет необходимости складывать все числа и делить сумму на 7. Из данных таблицы явствует, что

где $B_0 \equiv B_{0z}$ — идеальное азимутально-симметричное поле, а функция $b_z(\theta)$ характеризует малую асимметрию (рис. 11).

В уравнении бетатронных колебаний (4.7а) появляется тогда правая часть, соответствующая дополнительной силе Лоренца, действующей на частицу с периодом, равным периоду ее обращения. Вынужденные радиальные колебания, вызванные этой силой, будут иметь вид

$$x_0(\theta) = \frac{R}{B_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b_k}{k^2 + n - 1} \cos(k\theta + \beta_k), \quad (4.10)$$

где b_k — коэффициенты разложения $b_z(\theta)$ в ряд Фурье, а β_k — фазы отдельных гармоник.

Выражение (4.10) представляет, очевидно, новую замкнутую орбиту, отличающуюся от равновесной окружности тем сильнее, чем больше возмущение $b_z(\theta)$. Очевидно, что из-за азимутальной асимметрии эффективная апертура камеры уменьшается на величину $|x_{0\min}| + x_{0\max}$ (рис. 12). Из формулы (4.10) следует важный вывод, который заключается в том, что наиболее сильное искажение возмущенной орбиты вызывают низкие гармоники азимутальной асимметрии поля, в особенности первая гармоника. Влияние остальных гармоник быстро падает, примерно как квадрат номера. Сильное влияние первой гармоники объясняется тем, что она наиболее близка к резонансу с радиальными бетатронными колебаниями. Собственно резонанс может наступить, как видно, лишь в однородном поле (при $n \approx 0$), где частота радиальных колебаний совпадает с частотой обращения частицы ω , то есть с частотой первой гармоники азимутальной асимметрии. В кольцевых ускорителях значение n выбирается равным $n \approx 0,6 \div 0,7$, и указанный резонанс непосредственной опасности не представляет. Однако в ускорителях со сплошным магнитом, таких, как фазотрон

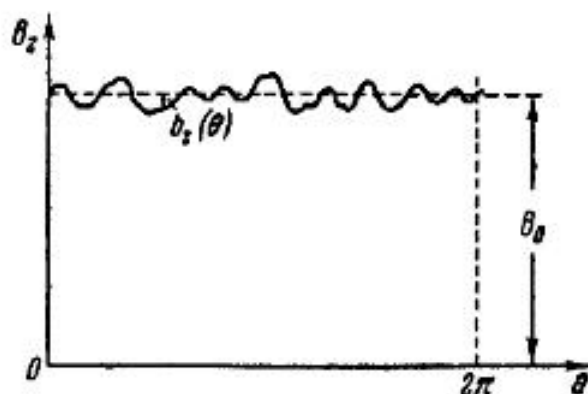


Рис. 11. Азимутальная асимметрия магнитного поля.

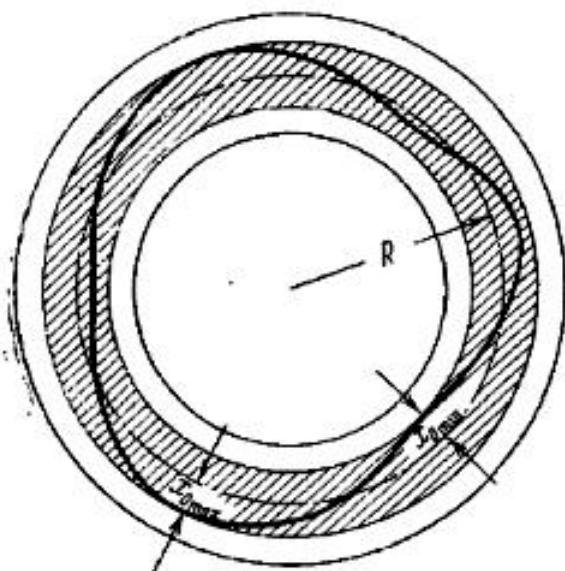


Рис. 12. Примерный вид возмущенной замкнутой орбиты. Заштрихованная область соответствует фактически потерянной части апертуры.

Однако в ускорителях со сплошным магнитом, таких, как фазотрон

что в таких установках $\psi(\vartheta)$ является положительной знакопостоянной функцией. Другими словами, орбита, соответствующая импульсу $p + \Delta p$, всегда больше орбиты, соответствующей импульсу p , и целиком, не пересекая, охватывает ее. Естественно, что и длина орбиты при этом тем больше, чем больше p . Это правило не является, однако, общим и может нарушаться в установках, где орбита достаточно сильно отличается от круговой. Как видно из (1.5), особенно сильно влияют в этом отношении искусственно введенные искажения орбиты с $k \approx \nu$. Мы покажем в § 7, что такое управление функцией $\psi(\vartheta)$ может в некоторых случаях оказаться целесообразным.

Наиболее простой вид функция $\psi(\vartheta)$ имеет в азимутально-симметричном ускорителе:

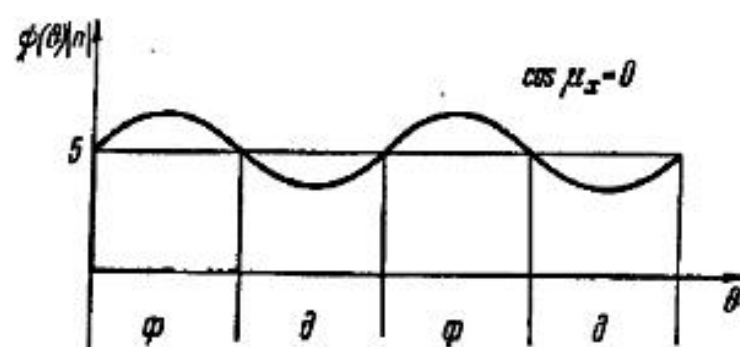
$$\psi = \frac{1}{1-n} = \text{const.} \quad (1.7)$$

Согласно (1.7), орбиты, соответствующие различным энергиям, являются концентрическими окружностями радиуса $R(E)$. При этом выполняется простое соотношение

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{1-n} \frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{1-n} \frac{\Delta E}{\beta^2 E}, \quad (1.8)$$

справедливое при малых $\Delta p/p$ и играющее важную роль в теории ускорителей.

Даже в простейшем случае сильнофокусирующей магнитной системы функция $\psi(\vartheta)$ имеет более сложный вид (см. гл. VII, § 2). Для иллюстрации на рис. 35 приведена функция $\psi(\vartheta)$ для ускорителя без прямолинейных промежутков и с одинаковыми секторами. Так же,



как и огибающая бетатронных колебаний, $\psi(\vartheta)$ имеет максимумы в секторах, фокусирующих по радиусу. Это является общим правилом, так как $\psi(\vartheta)$ удовлетворяет уравнению

$$\psi'' + g_x \psi = \frac{K}{K_0}. \quad (1.9)$$

Рис. 35. Функция $\psi(\vartheta)$ для сильнофокусирующего ускорителя без прямолинейных промежутков.

Поскольку правая часть (1.9) положительна, а

в точке максимума $\psi'' < 0$, то максимум достигается при $g_x > 0$ (мы предполагаем, что в этой точке $\psi > 0$).

В медленных процессах, происходящих в ускорителях, важнейшую роль играет еще одна величина, тесно связанная с функцией $\psi(\vartheta)$. Этот параметр, который можно назвать коэффициентом расшире-

описывает некоторый колебательный процесс, происходящий в потенциальной яме вида

$$W(\varphi) = -\frac{qeV}{2\pi} \int (\cos \varphi - \cos \varphi_s) d\varphi = -\frac{qeV}{2\pi} (\sin \varphi - \varphi \cos \varphi_s). \quad (4.1)$$

Движению такого типа можно дать простую механическую интерпретацию, как колебаниям маятника, на который действует постоянный внешний момент сил (рис. 36).

Действительно, если момент инерции маятника равен $M = \frac{E_s}{\mathcal{H}\omega_s^2}$, момент сил тяжести $\frac{qeV}{2\pi} \cos \varphi$ и внешний момент $-\frac{qeV}{2\pi} \cos \varphi_s$, то уравнение движения маятника совпадает с (3.23) даже в том случае, если V , M и φ_s явно зависят от времени.

Предположим пока, что эти величины постоянны, и рассмотрим возможные режимы колебаний маятника. Прежде всего, положением его равновесия является, очевидно, $\varphi = \varphi_s$ *). В нашем случае такой режим соответствует равновесному движению, находящемуся точно в синхронизме с высокочастотным полем. Неравновесное движение характеризуется более или менее сильными отклонениями от точки

$\varphi = \varphi_s$. На рис. 37 представлен вид потенциальной ямы $W(\varphi)$, в которой происходит движение (при $M > 0$). Легко видеть, что при не слишком больших отклонениях от φ_s маятник испытывает колебания, и угол φ может меняться в конечных пределах. В ускорителях такие колебания фазы называются *синхротронными колебаниями*. Соответственно энергия испытывает некоторые колебания около равновесного значения и лишь в среднем по времени равна ему. Наконец, при сильно неравновесном движении имеет место вращение, когда маятник все время движется в одну сторону. Соответствующие частицы в ускорителе выпадают из синхронизма с высокочастотным полем и не могут ускоряться, а отклонение их энергии от равновесного значения непрерывно возрастает.

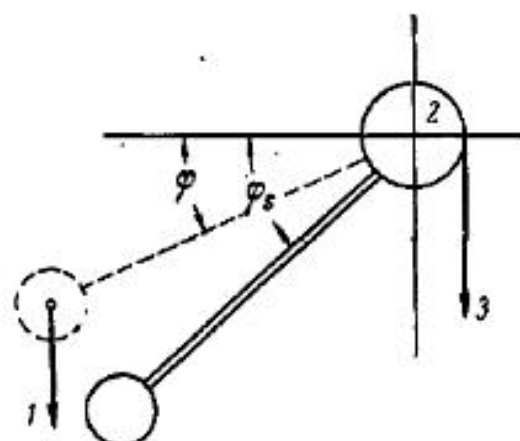


Рис. 36. Маятник с внешним моментом сил.

1 — сила тяжести, 2 — ось вращения, 3 — внешняя сила.

*) Равновесная фаза определяется соотношением (3.15) с точностью до знака. Мы в дальнейшем будем считать, что φ_s имеет такой же знак, как

$$\text{и } M = \frac{E_s}{\omega_s^2 \mathcal{H}}.$$

Таблица 4

Значения фактора $F_1 = n^2 F$

$\sqrt{ n } \theta_{\text{ж}}$	0	0,65	0,90	1,15	1,20	1,25	1,40	1,45	1,60	1,70	1,80	1,87
μ	0	0,25	0,47	0,78	0,86	0,93	1,20	1,30	1,65	1,94	2,36	π
F_1	∞	1145	346	154	136	120	91	72	77	85	140	∞
$\sqrt{F_1}$	∞	33,8	18,6	12,4	11,6	10,9	9,5	8,5	8,8	9,2	11,8	∞

поля по азимуту и т. п.). Предположим, например, что система демпфирования колебаний такова, что параметр затухания G_x (3.27) равен единице, как в слабофокусирующем ускорителе при $n \approx 1/2$. При этом значения $(\bar{A}_x^2)^{1/2}$ для сильной и слабой фокусировок будут отличаться между собой множителем $\sim \sqrt{F} = \frac{\sqrt{F_1}}{|n|}$, который для $\cos \mu = 0$ равен примерно $\frac{10}{|n|}$. Однако, величина $|n|$ может быть взята достаточно большой, и $(\bar{A}_x^2)^{1/2}$ сильн. фок. может быть сделана гораздо меньше, чем $(\bar{A}_x^2)^{1/2}$ слаб. фок.

Для получения количественных оценок преобразуем выражение (5.13) для $\bar{A}_x^2$ к виду

$$(\bar{A}_x^2)^{1/2} = \left(\frac{55}{24 \sqrt{3}} r_e \Lambda F c K_0 T_{\text{уск}} \gamma_{\text{max}}^5 \right)^{1/2} J_x(\xi, C_x), \quad (5.17)$$

где функция $J_x(\xi, C_x)$, определяемая формулой

$$J_x^2(\xi, C_x) = \frac{1}{s(\xi)} \int_0^\xi s^6(\xi') \exp \left(-C_x \int_{\xi'}^\xi s^3(\xi'') d\xi'' \right) d\xi', \quad (5.18)$$

зависит от переменной

$$\xi = \frac{t}{T_{\text{уск}}}, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (5.19)$$

и от постоянной C_x , как от параметра,

$$C_x = \frac{2}{3} r_e c K_0^2 G_x T_{\text{уск}} \gamma_{\text{max}}^3 \approx 4 \cdot 10^3 K_0^2 G_x T_{\text{уск}} E_{\text{max}}^3, \quad (5.20)$$

где K_0 в м^{-1} , $T_{\text{уск}}$ в сек, E_{max} в Бэв.

где $A_{\text{доп}}$ — допустимая амплитуда колебаний, $\overline{\chi^2}$ — средний квадрат угла рассеяния, а f — функция Флоке для бетатронных колебаний данного вида (обычно рассеяние больше сказывается на вертикальных колебаниях, поскольку размеры камеры в этом направлении меньше, чем в радиальном). Механизм возбуждения колебаний рассеянием в слабофокусирующем синхрофазотроне можно наглядно представить себе на фазовой плоскости (x, x') , где в соответствующем масштабе фазовые траектории представляют собой окружности (рис. 55). Акту

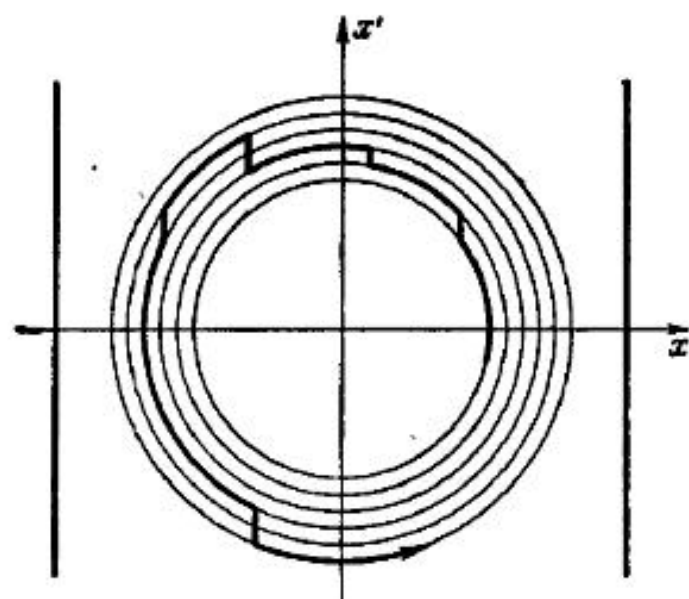


Рис. 55. Схематическая картина упругого многократного рассеяния на фазовой плоскости бетатронных колебаний.

рассеяния соответствует мгновенное изменение x' при постоянном x , то есть переход изображающей точки по вертикали с одной фазовой траектории на другую и изменение амплитуды колебаний. В силу статистической независимости этих скачков распределение частиц на плоскости (x, x') расплывается. Частицы выпадают из ускорения, достигнув границ рабочей области, схематически изображенных на рис. 55 вертикальными прямыми линиями.

Сечение упругого рассеяния протонов дается фор-

мулой Резерфорда [7], согласно которой средний квадрат угла рассеяния равен (для малых углов)

$$\overline{\chi^2} = \chi_{\min}^2 \lg(183Z^{-1/2}). \quad (2.9)$$

где Z — порядковый номер ядра атома рассеивателя, а минимальный угол рассеяния $\chi_{\min}$ определяется экранировкой электронами атома. С другой стороны, полное сечение упругого рассеяния, согласно формуле Резерфорда, равно

$$\sigma = \frac{4\pi Z^2 e^4}{E^2 \beta^4 \chi_{\min}^2}; \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad (2.10)$$

где v — скорость частицы. Таким образом, для процесса упругого рассеяния протонов величина $\overline{\Delta y}$ оказывается равной

$$\overline{\Delta y} = \overline{\delta y} \cdot v \cdot \sigma N_0 = \frac{4\pi N_0 Z^2 e^4 c}{K_0^2 A_{\text{доп}}^2 E^2 \beta^3} \langle |f|^2 \rangle |f|_{\max}^2 \lg(183Z^{-1/2}), \quad (2.11)$$

лась от значения $\varphi_1 = \frac{\pi}{2}$ до значения $-\frac{\pi}{2}$, а затем опять возвращалась к начальному значению $\frac{\pi}{2}$. Это требование дает $H = -2\sqrt{D}$ и приводит к следующему выражению для максимальной энергии:

$$W_{\max} = 4\sqrt{\frac{eV_0 E_0}{\hbar}}. \quad (1.16)$$

Как видно, зависимость $W_{\max}$ от V_0 оказывается весьма медленной. Качественно это можно объяснить тем, что хотя приращение энергии, получаемое частицей при прохождении щели между дуантами, и пропорционально V_0 , но зато число проходов уменьшается с ростом V_0 и, как можно показать, пропорционально $V_0^{-1/2}$. В результате и получается указанная зависимость $W_{\max}(V_0)$. Значение $W_{\max}$ для различных типов частиц: протонов, дейтронов и альфа-частиц приведено в табл. 6. Нужно подчеркнуть, что, как следует из

Таблица 6

Теоретическая предельная энергия частиц в циклотроне

Частицы	Энергия покоя (в Мэв)	$W_{\max}$ (в Мэв)	
		$V_0 = 100 \text{ кВ}$	$V_0 = 500 \text{ кВ}$
Протоны	938	20	50
Дейтроны	1876	30	70
α -частицы	3733	45	100

вывода формулы (1.16), эти данные соответствуют падению интенсивности пучка частиц до нуля. Если учесть спадание магнитного поля к краю полюсов магнита и потребовать, чтобы интенсивность ускоренного пучка была достаточной для экспериментальных целей, то указанные в табл. 6 значения нужно уменьшить по крайней мере вдвое.

Таким образом, обычный циклотрон, не потерявший своего значения и до настоящего времени, дает пучок ионов большой интенсивности, но обладающий сравнительно невысокими энергиями (порядка Мэв и десятков Мэв). Методы повышения максимальной энергии в циклотронном режиме рассматриваются в следующем разделе.

Б. Изохронный циклотрон

Как было показано в предыдущем разделе, зависимость периода обращения частиц от энергии приводит к тому, что существенное повышение их предельной энергии в циклотроне требует применения

однако лучше исследовать $\dot{\varphi}_{\max}$ в форме (1.45), поскольку $\cos \varphi_s$ при прочих равных параметрах определяется скоростью модуляции $\frac{d\omega_0}{dt}$. На рис. 63 представлен график функции $F(\varphi_s)$, характеризующий интервал допустимых φ , который максимален при $\varphi_s = \pi/2$ и сводится к нулю при $\varphi_s = 0$.

С другой стороны, при достаточно больших φ_s появляется и начинает расти область значений φ_i , при которых частица обязательно возвращается к центру (к инжектору). Действительно, при малых φ_s вообще не существует начальных условий в пределах области устойчивости, при которых частица попадает в замедляющее поле. Такое положение будет до $\varphi_s < 43^\circ$. При больших φ_s некоторые φ_i уже соответствуют попаданию в замедляющее поле, а при $\varphi_s \geq 60^\circ$ начинают появляться φ_i , которым соответствует полное замедление, то есть возвращение в центр. На рис. 63 кривая aa' соответствует предельным значениям $\varphi_i = \dot{\varphi}_{\text{пред}}$, для которых траектория частицы доходит до центра в тот момент, когда она как раз покидает область фаз, соответствующую замедлению. На рис. 63 показана функция $P(\varphi_s)$, равная отношению интервала значений φ_i , допускающих ускорение без возврата к центру, к полному интервалу $2\dot{\varphi}_{\max}$ для данного φ_s .

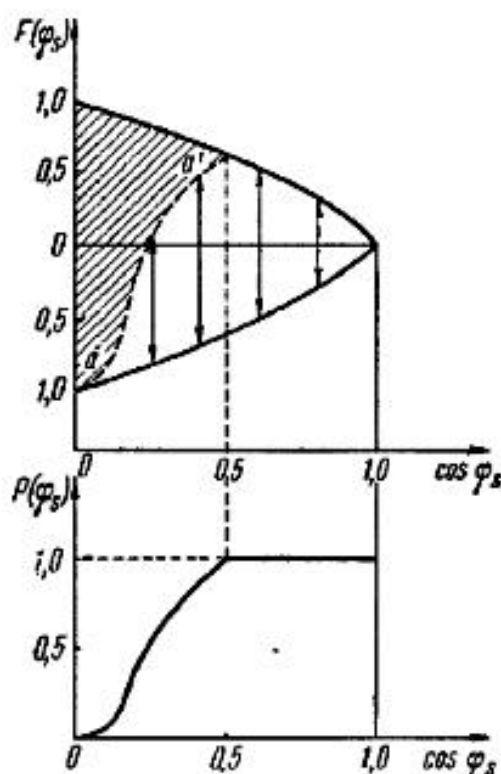


Рис. 63. К вычислению коэффициента захвата в фазотронный режим.

$$P(\varphi_s) = \frac{\dot{\varphi}_{\max} + \dot{\varphi}_{\text{пред}}}{2\dot{\varphi}_{\max}}. \quad (1.48)$$

Очевидно, что время захвата в ускорительный режим без возвращения к центру будет, согласно (1.45), равняться

$$\tau = \frac{2\dot{\varphi}_{\max}P(\varphi_s)}{\left|\frac{d\omega_0}{dt}\right|} = \frac{2}{\left|\frac{d\omega_0}{dt}\right|} \sqrt{\frac{2eV_0(\omega_c^2 + \hbar c^2)}{\pi E_0}} L(\varphi_s), \quad (1.49)$$

где

$$L(\varphi_s) = F^{1/2}(\varphi_s)P(\varphi_s). \quad (1.50)$$