

На правах рукописи

УДК 539.166:539.183.3:546.791

ПАНОВ Александр Дмитриевич

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ УЛЬТРАМЯГКОГО ИЗОМЕРНОГО ПЕРЕХОДА
УРАНА-235

Специальность: 01.04.16 — физика атомного ядра и элементарных частиц

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.ф.м.н. В. М. Кулаков,

действительный член РАЕН,

д.ф.м.н. Ю. А. Тетерин

Москва – 1997

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Введение | 4 |
| 1 Конверсионная электронная спектроскопия $(1/2)^+$-изомера урана-235 (обзор) | 12 |
| 1.1 Внутренняя конверсия ядерных переходов и электронная структура вещества | 12 |
| 1.2 Изотоп ^{235m}U . | 15 |
| 1.3 Изменения постоянной распада ^{235m}U (эксперимент) | 20 |
| 1.4 Конверсия перехода изомера ^{235m}U в изолированном атоме и с учетом образования молекулярных орбиталей (теория). | 28 |
| 1.4.1 Основные характеристики конверсионного перехода ^{235m}U . | 28 |
| 1.4.2 Пропорциональность вероятности конверсии и электронной плотности на ядре и конверсия на молекулярной орбитали. | 30 |
| 1.4.3 Паразитные эффекты. | 34 |
| 1.4.4 Изменения постоянной распада ^{235m}U (расчеты). | 35 |
| 1.5 Конверсионные электронные спектры высокого разрешения изомера ^{235m}U . | 36 |
| 1.6 Сравнение КЭС изомера ^{235m}U с другими методами исследования ВВМО тяжелых элементов | 42 |
| 1.6.1 Рентгеноэлектронная спектроскопия | 42 |
| 1.6.2 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия | 44 |
| 1.6.3 Оже-спектроскопия | 46 |
| 1.7 Трудности КЭС изомера урана-235 | 47 |
| 1.7.1 Торможение распада изомера урана в серебре | 48 |
| 1.7.2 Некоторые попытки объяснения торможения распада ^{235m}U в серебре. | 51 |
| 1.7.3 Интерференционные эффекты при упругом рассеянии конверсионных электронов ^{235m}U на атомах окружения | 53 |
| 1.8 Постановка задачи работы | 56 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2 | Экспериментальные методики и образцы | 58 |
| 2.1 | Образцы | 58 |
| 2.2 | Измерение конверсионных спектров | 61 |
| 2.3 | Совместные измерения конверсионного спектра и постоянной распада . . . | 63 |
| 3 | Количественное исследование структуры конверсионных электронных спектров ^{235m}U | 66 |
| 3.1 | Искажения конверсионных спектров | 66 |
| 3.2 | Функция трансмиссии спектрометров | 71 |
| 3.2.1 | Вычисление функции трансмиссии и аппаратурной функции спектрометра РФС-2 | 72 |
| 3.2.2 | Функция трансмиссии спектрометра НР 5950А | 79 |
| 3.3 | Алгоритм вычитания неупругого фона и мажоритарная оценка его точности | 81 |
| 3.3.1 | “Основной” алгоритм вычитания неупругого фона | 81 |
| 3.3.2 | Устойчивость и точность основного алгоритма | 83 |
| 3.4 | Статистическое моделирование прохождения конверсионных электронов через вещество | 85 |
| 3.4.1 | Модель неупругого рассеяния электронов | 86 |
| 3.4.2 | Модель упругого рассеяния электронов | 88 |
| 3.4.3 | Алгоритм программы | 91 |
| 3.4.4 | Проверка модели — вычисление коэффициентов вторичной эмиссии | 92 |
| 3.4.5 | Сравнение рассчитанного и экспериментального спектров. | 94 |
| 3.4.6 | Исследование алгоритма вычитания неупругого фона | 95 |
| 3.5 | Полная методическая ошибка при определении интенсивностей линий конверсионных спектров изомера урана | 98 |
| 3.6 | Разложение спектров на линии | 100 |
| 4 | Эксперимент: парциальные вероятности конверсии изомерного перехода урана-235 в оксидах | 103 |
| 4.1 | Конверсионные спектры изомера урана, измеренные при сборе изомера на поверхности меди | 104 |
| 4.2 | Конверсионные спектры изомера урана в различных оксидных состояниях | 108 |
| 5 | Обсуждение экспериментальных результатов | 120 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1 | Сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов электронной структуры ураниловой группы | 120 |
| 5.2 | Подавление вклада интерференционных эффектов в вероятности конверсионного перехода изомера ^{235m}U | 125 |
| 5.2.1 | Подавление наблюдаемых интерференционных эффектов структурной разупорядоченностью окружения изомера урана. | 126 |
| 5.2.2 | Подавление интерференционных эффектов тепловыми колебаниями. | 127 |
| 5.2.3 | Подавление интерференционных эффектов неупругим рассеянием конверсионных электронов и переходами в конечном состоянии атома. | 130 |
| 5.2.4 | Полная величина вклада интерференционных эффектов в вероятности конверсии и связь вероятностей конверсии с электронной плотностью на ядре. | 133 |
| 5.3 | Оценка делокализации $U6p_{1/2}$ -электронов в ураниле | 134 |
| 6 | Расширение энергетического диапазона КЭС с использованием спектрометра РФС-2 | 135 |
| 6.1 | Исследование “стандартного” режима и применимости теории подобия для расширения энергетического диапазона спектрометра. | 136 |
| 6.2 | Получение высокого разрешения в жесткой области на основе “предельного” режима спектрометра. | 140 |
| 6.3 | Резюме. | 145 |
| | Заключение | 147 |
| | Основные результаты и выводы | 148 |
| | ПРИЛОЖЕНИЯ | 150 |
| | А Анализ поверхностных пленок методом рентгеноэлектронной спектроскопии для плоских и хаотических поверхностей | 150 |
| | Б Пакет программ SPRO и язык программирования SL | 167 |
| | В Линейный конфлюэнтный анализ | 199 |
| | Литература | 202 |

Введение

Спектроскопия электронов внутренней конверсии ядерных переходов с момента своего возникновения рассматривалась как “один из наиболее ценных способов классификации энергетических уровней ядра” [1]. Однако с начала пятидесятых годов внимание исследователей стал привлекать новый аспект методики: связь конверсионного процесса с перестройкой атомной оболочки в химической связи или при изменении внешних физических условий и возможность использования ядерной конверсии как инструмента исследования электронной структуры вещества. Экспериментальные исследования развернулись в двух направлениях: сначала изучение изменений постоянной распада ядерных уровней, связанных с конверсионным переходом ([2], 1951 г.), а затем изучение изменений характеристик структуры конверсионного спектра ([3], 1966 г.) в зависимости от внешнего атомного окружения и химического состояния конвертирующего атома. Новый импульс это направление получило в конце семидесятых годов в связи с вводом в строй прецизионных электростатических электронных спектрометров нового поколения, которые при измерении конверсионных спектров обеспечивали энергетическое разрешение на уровне ~ 1 эВ и хорошую светосилу при энергиях анализируемых электронов до нескольких кэВ. Это позволило приступить к изучению конверсионных спектров, разрешенных на отдельные линии в области энергий электронов, отвечающих внешним атомным оболочкам (тем оболочкам, которые принимают участие в формировании химической связи). Как показали теоретические и экспериментальные исследования, такие спектры могут быть весьма информативными для исследования электронной структуры соединений. Стало развиваться новое научное направление: исследование электронной структуры вещества и природы химической связи методом конверсионной электронной спектроскопии высокого разрешения (КЭС). Следствием ряда экспериментальных трудностей, среди которых одной из основных является ограниченность диапазона энергий электронов, в котором удается достигнуть высокого разрешения при сохранении достаточной светосилы спектрометров, явилось то, что в настоящее время только для трех

ядер, имеющих конверсионные переходы с энергией ниже 3 кэВ, в конверсионных спектрах удалось достигнуть разрешения на уровне 1 эВ: ^{99}Tc (2173 эВ, $E3$), ^{201}Hg (1565 эВ, ($M1 + E2$)) и ^{235}U (76.5 ± 0.4 эВ, $E3$). В этой ситуации, с одной стороны, каждому из объектов, доступных в настоящее время для исследований методом КЭС, должно быть уделено внимание, с другой стороны, должны быть приложены усилия для расширения списка ядер, доступных для исследований методом КЭС.

Особое место среди объектов, доступных в настоящее время для исследований методом КЭС, занимает уран-235. Ядро ^{235}U имеет возбужденное состояние $(1/2)^+$ [4, 5], энергия которого по последним данным составляет всего 76.5 ± 0.4 эВ [6, 7]. Это изомерное состояние ($^{235\text{m}}\text{U}$) является долгоживущим, распад ядра в основное состояние $(7/2)^-$ осуществляется путем практически полностью конвертированного $E3$ -перехода (коэффициент конверсии $\sim 10^{21}$ [8]) с периодом полураспада около 26 мин [4, 5]. Среди особенностей изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ надо отметить, прежде всего, то, что соответствующий ядерный переход — самый мягкий из надежно наблюдаемых в настоящее время ядерных переходов. Известен всего один случай, когда энергия ядерного возбуждения ниже чем у изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ (изомер $^{229\text{m}}\text{Th}$ с энергией возбуждения 3.5 ± 1.0 эВ [9]; прямых экспериментальных наблюдений распада этого изомера пока нет, и механизм его распада пока неизвестен). Конверсия изомерного перехода урана энергетически возможна только с участием $(6s_{1/2})^2$, $(6p_{1/2})^2$, $(6p_{3/2})^4$ и валентных электронов атома урана, поэтому распад изомера урана можно охарактеризовать как уникальный ультрамягкий конверсионный переход на внешних оболочках атома.

Изучение конверсионного распада изомера урана-235 представляет значительный общезначимый и практический интерес. Это важно для изучения таких экзотических атомно-ядерных процессов, как обратная конверсия [10–12] и НЕЕТ-эффект [12–15], которые рассматриваются в связи с поиском путей накачки ядерных уровней для создания γ -лазеров и в других целях. Рассматриваются возможности изменения постоянной распада изомера урана за счет механизмов, отличных от химической перестройки оболочки атома, например за счет стимуляции конверсии с переходом атомного электрона с одного связанного состояния на другое резонансным лазерным излучением [16]. В связи с тем, что КЭС рассматривается прежде всего как метод исследования электронной структуры вещества, необходимо отметить особенности химической связи урана: большую роль глубоко лежащих молекулярных орбиталей, образованных с участием полностью заполненных подоболочек атома урана (так называемые внутренние валентные молекулярные

орбитали, ВВМО [17]) и механизм промежуточной валентности [18]. Наконец, изучение различных физико-химических свойств изотопов урана имеет большое значение в прикладных областях, главным образом — для ядерного топливного цикла, начиная с разведки урановых месторождений и кончая утилизацией отработавшего топлива.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В исследованиях конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ имеются противоречия между теорией и экспериментом, в связи с чем необходимо получение новой детальной количественной экспериментальной информации о структуре конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ в различных химических состояниях. Кроме того, экспериментальные конверсионные спектры изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ могут дать такую информацию об электронной структуре соединений урана, которая пока недоступна для других спектроскопических методов, но важна для развития теоретических представлений об электронной структуре тяжелых элементов. В связи с этим актуальным является развитие методики количественного исследования структуры конверсионных электронных спектров высокого разрешения изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ и изучение с использованием этой методики конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ в соединениях урана.

Актуальным также является расширение диапазона энергий ядерных переходов, доступного для метода КЭС, так как ограниченность этого диапазона в настоящее время является главным препятствием в распространении методики КЭС на новые объекты.

ЦЕЛЮЮ РАБОТЫ является развитие методики количественного исследования структуры конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, изучение конверсионного перехода $^{235\text{m}}\text{U}$ с использованием этой методики и исследование на ее основе электронной структуры соединений урана, а так же изучение возможности расширения числа изотопов, доступных для исследования методом КЭС, за счет увеличения энергетического диапазона электронных спектрометров при сохранении высокого разрешения.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В работе впервые получены следующие оригинальные результаты.

1. С использованием развитых в работе экспериментальных методик получены абсолютные величины интенсивностей линий конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ для двух различных химических состояний, одно из которых аналогично диоксиду урана, а другое связано с ураниловой группой UO_2^{2+} , координированной атомами кислорода в экваториальной плоскости;

2. На основе сопоставления экспериментальных величин интенсивностей линий конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ в оксидах с имеющимися теоретическими данными найдено

удовлетворительное согласие в случае, не учитывающем вклад в парциальные вероятности конверсии интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов на атомах окружения (аналог известного эффекта EXAFS).

3. Проведена оценка величины подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии изомера ^{235m}U , обусловленного тепловыми колебаниями и неупругим рассеянием конверсионных электронов.

4. Проведена оценка степени делокализации глубоколежащей $6p_{1/2}$ -орбитали урана в ураниле с использованием полученных экспериментальных данных и в рамках предположения о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии парциальным электронным плотностям на ядре.

5. Найдены светосильные режимы высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ для электростатического спектрометра с предварительной фокусирующей системой и сферическим анализатором с помощью вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Заложены методические основы КЭС на основе изомера ^{235m}U как количественного метода исследования электронной структуры соединений урана. Полученные экспериментальные результаты важны для дальнейшего развития теоретических представлений об электронной структуре соединений тяжелых элементов и о механизмах ядерной конверсии. Найденные в работе светосильные режимы высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ для спектрометра РФС-2 предполагается использовать для модернизации этого спектрометра, что даст возможность существенно увеличить число изотопов, доступных для исследований методом КЭС.

В работе развиты экспериментальные методики и выполнены технические разработки, которые нашли применение при решении различных научно-технических задач:

1. Развитый для анализа конверсионных спектров ^{235m}U пакет программ SPRO с встроенным языком программирования SL нашел широкое применение при обработке данных в разных областях электронной и ядерной спектроскопии и может служить основой для создания автоматизированных систем сбора и обработки экспериментальных данных.

2. Развитый для данного исследования комбинированный метод анализа поверхностных пленок на плоских и нерегулярных поверхностях находит применение в рентгено-электронной спектроскопии. Кроме того, этот метод позволил выполнить независимую

от других источников оценку функции трансмиссии рентгеноэлектронного спектрометра НР 5950А, что важно для проведения количественного анализа методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

3. Математическая вычислительная модель аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы пригодна для детального количественного исследования свойств любых электронно-оптических систем этого типа.

4. Развита в работе вычислительная модель на основе метода Монте-Карло для исследования прохождения конверсионных электронов через вещество может быть использована для решения широкого круга других задач, например, при исследовании вторичной электронной эмиссии, углового распределения фотоэлектронов и др.

5. В ходе выполнения настоящего исследования было создано программное обеспечение для системы управления и обработки данных электронного спектрометра РФС-2, включающее систему перекачки данных и текстов с перфолент в память IBM PC-совместимых компьютеров, что во многом способствует дальнейшему развитию КЭС с использованием спектрометра РФС-2, и которое находит широкое применение в текущих исследованиях методами рентгеноэлектронной спектроскопии.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ диссертации дается краткое введение в общую проблематику КЭС и отражена современная ситуация в конверсионной спектроскопии изомера ^{235m}U . В контексте этой ситуации уточняется постановка задачи диссертации. Кроме того, дается сравнительная характеристика КЭС в отношении исследования структуры внутренних валентных орбиталей соединений урана с родственными экспериментальными методами.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ описана использованная в работе аппаратура и методика приготовления образцов для исследований, рассматриваются некоторые особенности образцов. Описана методика одновременного измерения конверсионных спектров и постоянной распада изомера ^{235m}U .

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведена методика количественного исследования структуры конверсионных спектров ^{235m}U . Последовательно рассматриваются задачи устранения аппаратных искажений конверсионных спектров ^{235m}U , вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов, и разложения спектров на линии. Для обоснования методики вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов рассматривается вычислительная модель (на основе метода Монте-Карло) прохождения конверсионных электронов через слой вещества.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена экспериментальному изучению конверсионных спек-

тров оксидов изомера $^{235\text{m}}\text{U}$. Оксиды изомера урана получаются при сборе изомера на поверхности металлических подложек. Обсуждаются конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$, получаемые после сбора изомера на поверхности Cu и In. Спектры изомера на поверхности Cu отличаются высокой стабильностью формы и используются в качестве эталона при исследовании спектров изомера на поверхности In. Спектры изомера на поверхности In интерпретируются как отвечающие смеси двух различных оксидов изомера урана. Описана методика анализа смешанных спектров, которая позволила получить конверсионные спектры, отвечающие двум различным чистым оксидам. Один из оксидов интерпретируется как аналог UO_2 , другой — как линейная ураниловая группа UO_2^{2+} , координированная в экваториальной плоскости несколькими атомами кислорода. Приводятся данные о структуре соответствующих конверсионных спектров (положения, ширины и площади линий).

ПЯТАЯ ГЛАВА посвящена обсуждению экспериментальных результатов, описанных в четвертой главе. В первом разделе проводится сопоставление структуры экспериментальных конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ с данными расчетов электронной структуры ураниловой группы, сделан вывод о слабом вкладе интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов на атомах окружения, в экспериментальные величины интенсивностей конверсионных линий. Во втором разделе обсуждаются причины, которые могут приводить к подавлению вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$. В третьем разделе сделан вывод о возможности использования КЭС на основе изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ для количественного исследования распределения парциальной электронной плотности в соединениях урана, и проведена экспериментальная оценка степени делокализации глубоколежащей $\text{U}6p_{1/2}$ -атомной оболочки в ураниле.

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ с помощью математической модели электронно-оптической системы электронного спектрометра РФС-2 исследуется возможность расширения энергетического диапазона этого спектрометра до 20 кэВ при сохранении разрешения на уровне ~ 1 эВ и достаточно высокой светосилы. Найдены режимы работы электронно-оптической системы спектрометра РФС-2, позволяющие решить эту задачу.

В ПРИЛОЖЕНИИ 1 описана разработанная специально для данной работы новая комбинированная методика исследования поверхностных пленок на плоских и шероховатых поверхностях с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии, и приведены результаты исследования пленок углеводородных загрязнений на поверхности медных образ-

цов. Результаты этого исследования используются в Гл. 2 при обсуждении структуры образцов и в Гл. 3 в моделировании конверсионных спектров.

В ПРИЛОЖЕНИИ 2 описан пакет программ обработки спектров SPRO и определенный в среде пакета язык программирования SL. В рамках пакета SPRO с использованием языка SL была проведена большая часть математической обработки конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$.

В ПРИЛОЖЕНИИ 3 приведены основные формулы линейного конфлюэнтного анализа в той форме, в которой они использовались в диссертации.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ.

1. Методика количественного исследования структуры конверсионных электронных спектров высокого разрешения $(1/2)^+$ -изомера урана-235.

2. Экспериментальные конверсионные электронные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ в двух различных окисных состояниях, измеренные при конверсии изомера урана на поверхности индия; результаты количественного исследования и сопоставления структуры этих спектров с результатами теории; вывод о слабом влиянии интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием электронов, на экспериментальные величины интенсивностей линий конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, экспериментальная оценка степени делокализации $U6p_{1/2}$ -электронов в ураниле.

3. Результаты теоретических оценок величины факторов подавления интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ на атомах окружения, вывод о возможной малой величине остаточных интерференционных эффектов в парциальных вероятностях конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$.

4. Данные о светосильных режимах высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ спектрометра РФС-2, найденные с помощью вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы.

Результаты отдельных этапов работы докладывались и обсуждались на Международных Совещаниях по Физике Ядра (Совещаниях по Ядерной Спектроскопии и Структуре Атомного Ядра): С.-Петербург, 1995; Москва, 1996 (два доклада); на ежегодных конференциях Отделения Общей и Ядерной Физики ИАЭ им. Курчатова в 1984–88 гг. Результаты работы отражены в 6 статьях, 1 обзоре, 6 препринтах и 7 тезисах докладов [7, 19–37].

В работе использованы следующие сокращения:

- ВМО — внутренние валентные молекулярные орбитали,
- ИДС — информативный диапазон спектра,
- КВЭ — коэффициент вторичной электронной эмиссии,
- КМИПП — комбинированный метод исследования поверхностных пленок,
- КЭС — конверсионная электронная спектроскопия высокого разрешения,
- ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей,
- МО — молекулярная орбиталь,
- ОА — основной алгоритм вычитания неупругого фона,
- РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия,
- СЛСС — сравнение линий субстрата и сорбата (метод),
- СРСЛ — сравнение разных линий субстрата (метод),
- EXAFS — Extended X-ray Absorption Fine Structure,
- NEET — Nuclear Excitation by atomic Electron Transition.

Глава 1

Конверсионная электронная спектроскопия $(1/2)^+$ -изомера урана-235 (обзор)

1.1 Внутренняя конверсия ядерных переходов и электронная структура вещества

Атомное ядро, находящееся в возбужденном состоянии с энергией возбуждения меньшей, чем энергия связи ядерной частицы, будет почти всегда совершать переход в низшее состояние одним из двух конкурирующих способов: либо путем испускания γ -лучей, либо путем испускания одного из атомных электронов. Последний процесс носит название *внутренней конверсии ядерного перехода*. Существует обширная литература обзорного, монографического и учебного характера, посвященная теории внутренней конверсии, в частности: [1, 38–40] — общая теория конверсии, [41, §35] — теория конверсии как одна из глав квантовой электродинамики, [42] — особое внимание уделено эффекту проникновения и эффектам высшего порядка, [43] — теория конверсии и таблицы факторов конверсии некоторых мягких ядерных переходов ($\hbar\omega = 0.5\text{--}3\text{ кэВ}$, $Z = 41\text{--}97$).

Закон сохранения энергии для процесса конверсии может быть записан в виде:

$$E_k = \hbar\omega - E_b - \Delta\phi, \quad (1.1)$$

где $\hbar\omega$ — энергия перехода ядра, E_k — кинетическая энергия конверсионного электрона, E_b — энергия связи электрона (для атома в составе твердого тела обычно отсчитывается от уровня Ферми), $\Delta\phi$ — работа выхода вещества образца. В уравнении (1.1) предполага-

ется, что энергия отдачи ядра мала, что верно для мягких переходов, и не учитывается возможность возбуждения более чем одного электрона (многоэлектронные эффекты). Уравнение (1.1) показывает, что спектр конверсионных электронов связан с распределением атомных электронов по энергиям связи, поэтому должен содержать набор линий (пики), отвечающих коровым электронам, и может иметь более сложную структуру в области внешних атомных электронов, принимающих участие в химической связи. Многоэлектронные эффекты могут приводить к образованию более или менее интенсивных сателлитов основных линий.

Парциальную вероятность конверсионного перехода с выбросом электрона из i -го состояния изолированного (одиночного) атома можно представить в виде [43]:

$$W = \frac{2I_2 + 1}{2I_1 + 1} \frac{e^4 m}{\hbar^3} \left(\frac{R_0}{a_0} \right)^{2L} |\langle I_2 || \Lambda L || I_1 \rangle|^2 w_e(\hbar\omega, \Lambda L, i). \quad (1.2)$$

Здесь e и m — заряд и масса электрона, R_0 — радиус ядра, a_0 — боровский радиус, I_1 и I_2 — начальный и конечный спин ядра, ΛL — мультипольность ядерного перехода $I_1 \rightarrow I_2$ (EL или ML), $\langle I_2 || \Lambda L || I_1 \rangle$ — приведенный матричный элемент радиационного ядерного перехода (зависит от ядерных волновых функций), а $w_e(\hbar\omega, \Lambda L, i)$ — так называемый электронный фактор конверсии. Именно электронные факторы конверсии определяют относительные интенсивности конверсионных линий. Электронные факторы определяются волновыми функциями связанного атомного электрона, волновыми функциями непрерывного спектра улетающего конверсионного электрона и мультипольностью перехода, но не зависят (явно) от волновых функций ядра. Выражения для w_e в случае изолированного атома приведены в работе [43].

В процессе внутренней конверсии атомному электрону передается фиксированный угловой момент и четность, поэтому в конверсии для разных мультипольностей ядерных переходов оказываются выделенными разные (lj) -оболочки атома. Например, для $M1$ -переходов выделены s -электроны, для $E3$ — p -электроны и т. д. (см., например, таблицы факторов w_e в работе [43]). Другим важным свойством конверсии является высокая локальность процесса. В работах [44, 45] в численных расчетах было показано, что не только для внутренних, но и для внешних оболочек атома область формирования конверсионного матричного элемента, как правило, ограничена эффективным радиусом $r_{\text{эф}} \sim \min(r'_0, r_0)$, где r'_0 — положение первого нуля волновой функции связанного электрона, а r_0 — положение первого нуля волновой функции электрона непрерывного спектра. Исключением является конверсия $E1$ -перехода, когда в процесс включена значительная часть оболочки атома. На основании этого в работе [44] сформулированы следующие

выводы (вместо вероятности конверсии речь идет о коэффициентах внутренней конверсии (КВК) — величинах, пропорциональных вероятностям): “1) величины КВК на всех, в том числе валентных оболочках атома, формируются во внутренних слоях атома и, поэтому, с точностью до изменения электронной плотности в нуле, не зависят от тех или иных изменений электростатического поля на периферии атома; [...] 3) КВК на высоких оболочках атома должны мало изменяться при изменении числа электронов на других оболочках и значительно — при изменении общего числа электронов на той оболочке, с которой происходит конверсия. Т. е. изменение КВК на высоких оболочках атома может служить для определения химического состояния атома [...]; 4) изменение КВК можно использовать для определения плотности электронов в нуле”. Эти выводы вполне определяют те общие свойства конверсионной электронной спектроскопии, которые являются наиболее полезными в исследовании электронной структуры вещества. Применительно к распаду изомера ^{235m}U рассмотрение вопросов теории будет продолжено в разделе 1.4.

При изменении химического состояния конвертирующего атома экспериментально могут наблюдаться изменения постоянного распада ядерных состояний, связанных с конверсионным переходом, или изменения интенсивностей отдельных линий конверсионного спектра. Опубликован ряд обзоров экспериментальных работ в этой области [46–50], исчерпывающий обзор работ до 1987 г. дан в диссертации [51]. Первые исследования конверсионных спектров в связи с эффектами химического окружения проводились с низким разрешением (десятки электрон-вольт). Как следует из приведенного выше краткого анализа, для наиболее полной реализации возможностей конверсионной спектроскопии в исследовании электронной структуры химических соединений, следует изучать электронные конверсионные спектры, разрешенные на отдельные линии, отвечающие атомным или молекулярным орбиталям (АО и МО) в области энергий внешних атомных электронов, принимающих участие в химической связи. Фактически, как показали экспериментальные исследования, для этого должно быть достигнуто разрешение на уровне ~ 1 эВ. Как уже упоминалось во Введении, конверсионная электронная спектроскопия высокого разрешения для исследования электронной структуры вещества (КЭС) начала развиваться только с конца семидесятых годов. Обзор итогов первого десятилетия развития этого направления приведен в работе [52]. Следствием ряда экспериментальных трудностей, и, главным образом, ограниченностью диапазона энергий электронных спектрометров, в котором удается достигнуть достаточно высокого разрешения без существенной потери светосилы, явилось то, что методику в настоящее время в полной мере

(с разрешением в конверсионных спектрах на уровне 1 эВ) удалось распространить лишь на 3 ядра, имеющих мягкие, сильно конвертированные γ -переходы: ^{99}Tc (2173 эВ, $E3$), см. ссылки в обзоре [52], ^{201}Hg (1565 эВ, $M1 + E2$) [53–56] и ^{235}U (являющийся предметом исследования в настоящей работе). С несколько худшим разрешением (около 2 эВ) измерены конверсионные электронные спектры переходов ^{119}Sn (23875 эВ, $M1$) и ^{73}Ge (13276 эВ, $E2$) [57]. Несмотря на ограниченный круг объектов, доступных в настоящее время для исследований методом КЭС, этот метод уже позволил получить ряд фундаментальных результатов в отношении электронной структуры соединений [52, 56, 57] и вполне подтвердил свои возможности как метод исследования электронной структуры вещества.

1.2 Изомер $^{235\text{m}}\text{U}$.

На рис. 1.1 изображен фрагмент схемы уровней ядра ^{235}U . Все известные ядерные переходы, которые в принципе можно исследовать методом конверсионной спектроскопии, имеют энергию не менее 1 кэВ [52], что существенно превышает энергию перехода изомера $^{235\text{m}}\text{U}$. Коснемся природы столь низколежащего ядерного состояния.

Ядро ^{235}U является сильнодеформированным ($\delta \approx 0.25$ [58, стр. 125]) нечетным ядром. Схема низших уровней таких ядер качественно хорошо интерпретируется как набор ротационных полос, основанных на одночастичных состояниях неспаренного нуклона в самосогласованном поле деформированного четного остова [58, Гл. 5, §2]. В сферически-симметричном потенциале характерные расстояния между одночастичными уровнями составляют величину порядка 1 МэВ, при этом имеется вырождение по магнитному квантовому числу m_j . При нарушении сферической симметрии вырождение по m_j снимается, и каждое состояние расщепляется на несколько подуровней, причем величина расщепления быстро нарастает по мере увеличения деформации потенциала. Начиная с деформаций $\delta \sim 0.1$ подуровни, принадлежащие различным исходным (nlj) -оболочкам сферически-симметричного потенциала, начинают пересекаться, поэтому появляется возможность образования очень близко расположенных одночастичных состояний.

Основное состояние ядра ^{235}U $(7/2)^-$ и изомерное состояние $(1/2)^+$ по совокупности экспериментальных данных [59] интерпретируются как начальные состояния ротационных полос, построенных соответственно на орбитах $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ нейтрона в поле четного остова ^{234}U . Поэтому можно предположить, что близость состояний $(7/2)^-$ и $(1/2)^+$

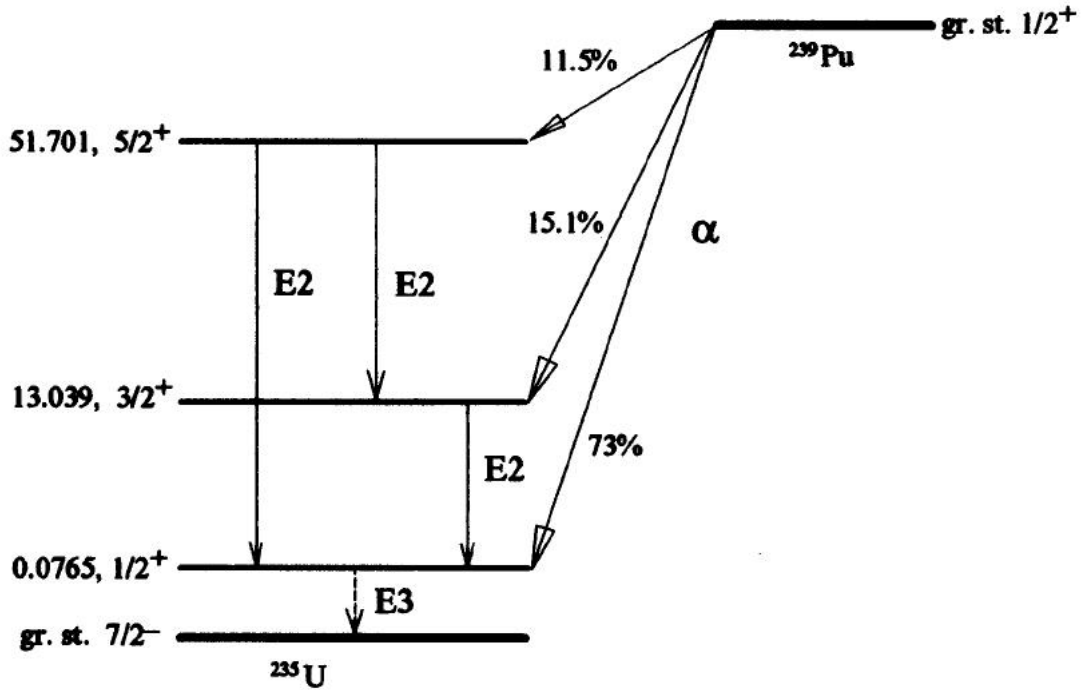


Рис. 1.1: Фрагмент схемы уровней ядра ^{235}U и пути заселения изомерного состояния. Энергии уровней в кэВ. Схема уровней приведена по работе [59], энергия возбуждения изомера (76.5 ± 0.4 эВ) — по данным [6, 7], вероятности α -переходов — по данным [63, стр. 1047].

урана-235 объясняется пересечением магнитных подуровней различных исходных (nlj)-оболочек сферически-симметричного потенциала. Это предположение подтверждается расчетами одночастичных состояний нейтрона в потенциалах Нильсона [60] и Саксона-Вудса [61], которые качественно согласуются между собой. Согласно этим расчетам состояния $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ связаны с подуровнями соответственно $1j_{15/2}$ и $3d_{5/2}$ -состояний исходного сферически-симметричного потенциала. В сферически-симметричном потенциале состояния $1j_{15/2}$ и $3d_{5/2}$ разнесены по энергии более, чем на 1 МэВ. Однако при деформациях ядра $\delta = 0.2-0.4$ подуровни $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ сближаются и почти накладываются друг на друга. В этом состоит качественное объяснение близости состояний $(7/2)^-$ и $(1/2)^+$. В действительности картина несколько сложнее, так как эти состояния не являются чисто одночастичными, они могут содержать заметную примесь коллективных возбуждений [61, 62].

Проще всего изомер урана-235 получить как продукт α -распада ^{239}Pu (рис. 1.1). При α -распаде ^{239}Pu в 73% случаев изомерное состояние урана-235 заселяется прямо и еще почти в 27% случаев — через промежуточные состояния $3/2^+$ и $5/2^+$, т. е. уран-235 оказывается в изомерном состоянии почти в 100% случаев α -распада ^{239}Pu . Электромагнитный переход $5/2^+ \rightarrow 7/2^-$ ($E1$) запрещен большим изменением проекции момента на ось симметрии ядра: $\Delta K = 3$ [5]. Из значения энергий α -частиц (5.1554 МэВ, 5.1429 МэВ, 5.1046 МэВ) следует, что энергия отдачи атома $^{235\text{m}}\text{U}$ составляет примерно 88 кэВ. В работе [64] была определена длина пробега атомов отдачи $^{235\text{m}}\text{U}$ в слое $^{239}\text{PuO}_2$ как $(16.3 \pm 1.8) \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$. Отсюда следует, что для получения изомера урана-235 можно использовать слои плутония-239 толщиной, желательно, не менее $\sim 20 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$.

Существование изомерного уровня, очень близкого к основному состоянию ядра ^{235}U , было независимо предсказано в нескольких работах в 1956–57 гг. [65–67]. К предсказанию изомера в работе [65] привело исследование спектров электронов эмиссии ^{239}Pu , в работе [66] — исследование α -спектра ^{239}Pu , в работе [67] — исследование γ -излучения после кулоновского возбуждения ядра ^{235}U . В качестве предположительной энергии возбуждения назывались цифры 2–3 кэВ.

Распад изомера урана-235 впервые прямо наблюдался почти одновременно в двух независимых работах [4, 5]. В обеих работах изомер $^{235\text{m}}\text{U}$ получался как продукт α -распада ^{239}Pu . Этот способ получения изомера урана-235 использовался в разных модификациях во всех последующих экспериментах, в которых изучалась конверсия изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ (кроме специальных работ, связанных с попытками возбуждения изомера из основного состояния урана-235 с помощью обратной конверсии или НЕЕТ-эффекта [14, 15, 68]).

В работе [4] $^{235\text{m}}\text{U}$ получался сбором атомов отдачи от тонкого слоя ^{239}Pu электрическим полем в воздухе на коллектор из Al (попытка химического отделения изомера дала низкую активность образцов), в [5] — химическим отделением изомера урана из раствора соли плутония-239 с последующим нанесением препарата на Pt. Так как авторы работ [4, 5] исходили из предположения, что ядро урана-235 имеет низколежащее состояние, переход из которого в основное состояние конвертирован, то для регистрации конверсионных электронов были применены безоконные газовые пропорциональные счетчики. В обеих работах была обнаружена эмиссия очень мягких электронов и впервые измерены периоды полураспада изомерного состояния урана-235: 26.5 ± 0.2 мин [4] и 26.6 ± 0.3 мин [5]. В этих работах был установлен экспериментальный верхний предел на энергию перехода изомера в основное состояние ^{235}U : $\hbar\omega < 2.2$ кэВ [4], $\hbar\omega < 2.0$ кэВ [5]. Уже в работе [5]

подчеркивалась перспективность данного изомерного перехода с точки зрения изучения влияния химического окружения на ядерные процессы.

Сразу вслед за открытием распада $^{235\text{m}}\text{U}$ [4, 5] последовали попытки измерения конверсионного спектра изомера урана и определения энергии перехода. В первой такой работе [69] измерялся интегральный спектр конверсионных электронов с помощью электростатического спектрометра с задерживающим потенциалом и с помощью магнитного спектрометра с предварительным ускорением электронов (разрешение ≈ 40 эВ). Единственной надежно определенной деталью спектра оказался интенсивный пик вблизи нуля кинетической энергии электронов (“нулевой пик”), с максимумом при энергии 0.5 эВ. На основании полученной информации было дано ограничение на энергию перехода: $\hbar\omega < 23$ эВ. В последовавшей сразу за работой [69] новой работе [8] были правильно определены и интерпретированы основные детали конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$. В этой работе с помощью интегрального электростатического спектрометра с одной тормозящей сеткой было найдено, что спектр имеет существенно непрерывную структуру с максимумом вблизи нуля кинетической энергии и граничной точкой при 70.5 ± 1.0 эВ. Отсутствие ярко выраженной структуры было связано с неупругим рассеянием конверсионных электронов в веществе и генерацией вторичных электронов, а по граничной точке спектра была получена оценка энергии перехода $\hbar \approx 75$ эВ. В работе [8] также впервые была сделана попытка обнаружить химические изменения постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$, которая, однако, не увенчалась успехом. Здесь же дана оценка коэффициента конверсии изомерного перехода урана-235 как $\sim 10^{21}$ на основе экстраполяции данных для изомера $^{237\text{m}}\text{Pu}$ к найденной энергии перехода $^{235\text{m}}\text{U}$.

Уже первые попытки измерения конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$ выявили основные трудности, связанные с решением этой задачи. Основной проблемой является очень малая длина пробега конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ в веществе, из-за чего мала интенсивность конверсионного спектра в той его части, где располагаются истинные конверсионные пики (для обозначения этой части спектра в дальнейшем будет использоваться термин *информативный диапазон спектра*, ИДС). Для преодоления этой трудности требуется приготовление достаточно интенсивных источников с изомером урана и увеличение чувствительности аппаратуры. Другой трудностью является то, что весь конверсионный спектр располагается в области внешних электронов урана, где конверсионные пики располагаются близко друг к другу, следовательно для регистрации структуры спектра требуется спектрометр с высоким разрешением (~ 1 эВ).

Попытки измерения конверсионного спектра изомера урана с помощью интегральных электростатических спектрометров были возобновлены в работе [70], однако вновь не удалось зарегистрировать структуру спектра, и снова было получено заниженное значение энергии перехода $\hbar\omega = 30 \pm 3$ эВ.

Значительного прогресса в регистрации интегральных конверсионных спектров изомера урана удалось добиться де Мевернье в работе [71] (использованная в этой работе экспериментальная техника и методика подробно описаны в [72]). Измерения спектров проводились с помощью канального электронного умножителя с управляющей сеткой между входом в умножитель и образцом ^{235m}U . Изомер урана (атомы отдачи α -распада ^{239}Pu) собирался электрическим полем на подложки из Pt, Cu, Al, Be в аргоне (1 атм.) или в высоком вакууме¹. Впервые удалось получить некоторую воспроизводимую структуру в области энергий электронов 40–70 эВ. В частности, путем численного дифференцирования интегрального спектра ^{235m}U на поверхности Pt был выделен пик с максимумом около 63 эВ, который был связан с $6d$ -оболочкой урана, а граничная точка спектра определена как 68 ± 2 эВ. С использованием энергии связи $6d$ -электронов урана 5 ± 2 эВ и работы выхода платины 5.36 эВ была найдена энергия перехода изомера урана 73 ± 5 эВ, что в пределах ошибки совпадает с последними значениями [6, 7]. Кроме того, в работе [71] сравнивались конверсионные спектры ^{235m}U , измеренные при сборе изомера на Pt в Ar и в вакууме. В первом случае атомы изомера тормозятся в газе и адсорбируются на поверхность Pt с низкой энергией, во втором случае значительная часть атомов внедряется в подложку на некоторую глубину за счет энергии α -распада ^{239}Pu . Конверсионные спектры при сборе изомера в Ar и в вакууме имеют разную форму: в первом случае относительная интенсивность нулевого пика значительно выше, чем во втором. Это доказывает то, что присутствие нулевого пика связано с неупруго рассеянными и вторичными электронами, и неупругое рассеяние конверсионных электронов в образце — существенный фактор, влияющий на форму экспериментального конверсионного спектра.

В 1979 г. в работе [59] энергия изомерного перехода урана-235 измерена с использованием методики, не связанной с измерением конверсионного спектра ^{235m}U , а именно — по разностям энергий вторичных γ -линий после захвата теплового нейтрона ядром ^{235}U . Этим методом было получено значение энергии перехода 74 ± 4 эВ. В табл. 1.1 приведены данные всех измерений энергии перехода ^{235m}U (включая и последние данные, получен-

¹Численные данные о вакууме в работах [71, 72] не приведены.

Таблица 1.1: Измерение энергии возбуждения ($\hbar\omega$) изомера урана-235.

| $\hbar\omega$, эВ | Метод измерения | Ссылка |
|--------------------|--|--------|
| < 2200 | Поглощающая пленка | [4] |
| < 2000 | Поглощающая пленка | [5] |
| < 23 | Интегральный спектр и дифференциальный спектр низкого разрешения | [69] |
| ≈ 75 | Интегральный спектр | [8] |
| 30 ± 3 | Интегральный спектр | [70] |
| 73 ± 5 | Интегральный спектр | [71] |
| 74 ± 4 | Разность энергий γ -линий | [59] |
| 76 ± 2 | КЭС | [73] |
| 76.8 ± 0.5 | КЭС | [6] |
| 76.16 ± 0.53 | КЭС | [7] |

ные методом КЭС).

1.3 Изменения постоянной распада ^{235m}U (эксперимент)

Изменения постоянной распада изомера урана-235 до последнего времени были единственной основой для количественного сопоставления эксперимента и теории в конверсии ^{235m}U , и играют важную роль в понимании особенностей конверсионного процесса изомера урана. Поэтому ниже мы даем полный обзор литературных данных по наблюдениям изменений постоянной распада ^{235m}U .

Первое успешное наблюдение изменений постоянной распада ^{235m}U было проведено в работах [74, 75]. В этих работах ^{235m}U как атомы отдачи ^{239}Pu в атмосфере Ar собирались на коллекторы из Pt , C , Si электрическим полем. Образцы C и Si после сбора изомера прогревались для того, чтобы атомы изомера продиффундировали вглубь подложки, образцы Pt термически не обрабатывались. Конверсионные электроны регистрировались двумя идентичными вторичными электронными умножителями, на первые диоды которых помещались образцы. С помощью дифференциальной методики впервые были обнаружены изменения постоянной распада ^{235m}U :

$$\begin{aligned} [\lambda(\text{UPt}) - \lambda(\text{UC})]/\lambda(\text{UPt}) &= (3.18 \pm 0.50) \cdot 10^{-3} \\ [\lambda(\text{UPt}) - \lambda(\text{USi})]/\lambda(\text{UPt}) &= (2.21 \pm 0.36) \cdot 10^{-3} \\ [\lambda(\text{USi}) - \lambda(\text{UC})]/\lambda(\text{USi}) &= (0.97 \pm 0.43) \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Систематическое изучение изменений постоянной распада ^{235m}U выполнил Нив де Меве-вернье (Neve de Mevergnies) [76–80] (методические вопросы рассмотрены в работе [72]).

Таблица 1.2: $T_{1/2}$ — период полураспада $^{235\text{m}}\text{U}$ в минутах, A_0 — относительная начальная интенсивность кривой распада (в процентах по отношению к диапазону амплитуд 7–17 В), в первом столбце приведен диапазон амплитуд импульсов пропорционального счетчика, к которому относятся данные соответствующей строки таблицы. По результатам работы [76].

| амплитуда (в В.) | Cu-Vacuum | | Cu-Argon | | Pt-Vacuum | | Pt-Argon | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | $T_{1/2}$ | A_0 | $T_{1/2}$ | A_0 | $T_{1/2}$ | A_0 | $T_{1/2}$ | A_0 |
| 7–17 | 25.5(0.1) | 100 | 25.7(0.1) | 100 | 26.5(0.2) | 100 | 26.1(0.1) | 100 |
| 17–27 | 25.7(0.2) | 77.6(0.6) | 26.2(0.1) | 75.3(1.1) | 26.7(0.2) | 74.2(1.1) | 26.6(0.1) | 74.2(1.0) |
| 27–52 | 25.9(0.3) | 40.5(1.0) | 26.7(0.1) | 37.0(1.0) | 27.3(0.2) | 36.4(1.5) | 27.4(0.1) | 36.3(1.2) |
| >52 | 26.6(0.3) | 13.9(0.8) | 28.4(0.1) | 11.4(0.6) | 29.0(0.4) | 10.5(0.9) | 28.9(0.3) | 11.6(0.8) |

Нив де Мевернье использовал оригинальные методики при измерении постоянной распада изомера урана: 1) Сбор изомера проводился двумя способами — в газе и в вакууме; 2) Измерение постоянной распада проводилось двумя способами — с помощью пропорционального счетчика при атмосферном давлении и в вакууме с помощью вторичного электронного умножителя; 3) Постоянная распада измерялась отдельно для разных участков спектра конверсионных электронов. Это позволило получить важную информацию, которая использовалась в настоящем исследовании.

В работе [76] $^{235\text{m}}\text{U}$ (атомы отдачи ^{239}Pu) собирался в Ar (1 атм.) и в вакууме на коллекторы из Cu и Pt. Распад изомера измерялся беззаконным проточным пропорциональным счетчиком (90% Ar, 10% CH_4 , 1 атм.). Кривые распада измерялись отдельно для нескольких диапазонов амплитуд импульсов пропорционального счетчика (одновременно, с помощью амплитудного анализатора), что соответствует нескольким энергетическим диапазонам конверсионного спектра. Результаты этих экспериментов отражены в табл. 1.2. Следует отметить, что период полураспада зависит от энергетического окна, в котором он измеряется. Электронам с большими энергиями соответствует больший период полураспада. Это связывается с тем [76], что в более жесткий участок спектра дают вклад те атомы $^{235\text{m}}\text{U}$, которые располагаются ближе к поверхности образца, так как конверсионные электроны более глубоколежащих атомов успевают потерять энергию в неупругих соударениях, прежде чем покинут образец. Следовательно, химическим состояниям изомера урана вблизи поверхности отвечает больший период полураспада. Более того, химические состояния изомера вблизи поверхности Cu и Pt мало различаются, о чем говорит близость соответствующих периодов полураспада при сборе $^{235\text{m}}\text{U}$ в

Таблица 1.3: I_0 — начальная интенсивность источника по отношению к источнику на Pt, Low V и High V энергетические диапазоны, к которым относятся измеренные периоды полураспада (Low V обозначает 2.5–12.5 В, High V обозначает 50–75 В). По данным [77].

| Коллектор | Средняя электроотрицательность | Vacuum | | | Argon | | |
|-----------|--------------------------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| | | I_0 | Low V | High V | I_0 | Low V | High V |
| Au | 2.54 | 1.09(0.04) | 26.98(0.30) | 26.89(0.30) | 0.74(0.10) | 26.59(0.11) | 27.03(0.16) |
| Pt | 2.28 | 1.00 | 26.51(0.10) | 26.86(0.11) | 1.00 | 26.25(0.03) | 26.98(0.06) |
| Ni | 1.91 | 0.62(0.04) | 25.66(0.14) | 26.43(0.40) | 0.98(0.08) | 26.22(0.08) | 26.82(0.20) |
| Cu | 1.90 | 0.61(0.05) | 25.82(0.28) | 26.08(0.31) | 0.76(0.04) | 25.88(0.06) | 26.66(0.17) |
| V | 1.63 | 0.51(0.05) | 25.52(0.23) | 25.87(0.44) | 0.74(0.03) | 26.07(0.06) | 26.90(0.13) |

аргоне, когда большинство атомов $^{235\text{m}}\text{U}$ остается вблизи поверхности. Напротив, химические состояния $^{235\text{m}}\text{U}$ в глубине Cu и Pt различаются, что видно по различию периодов полураспада при сборе изомера в вакууме: 25.5 ± 0.1 мин для $^{235\text{m}}\text{U}$ в Cu (диапазон 7–17 В) и 26.5 ± 0.2 мин для $^{235\text{m}}\text{U}$ в Pt (диапазон 7–17 В). Предварительный вывод, который можно отсюда сделать, состоит в том, что в глубине металла химические состояния $^{235\text{m}}\text{U}$ определяются металлом, в то время как на поверхности металла, независимо от его сорта, химическое состояние $^{235\text{m}}\text{U}$ меняется слабо. Это можно объяснить тем, что любая поверхность покрыта пленкой углеводородных загрязнений, а состояние $^{235\text{m}}\text{U}$ в такой пленке есть некоторый оксид урана.

В работе [77] методика была усовершенствована: в ней использовался пропорциональный газоразрядный счетчик с двумя источниками $^{235\text{m}}\text{U}$. Сбор изомера проводился одновременно на два коллектора, один из которых всегда был стандартный Pt коллектор. Это позволило следить за относительной интенсивностью источников и постоянно контролировать аппаратуру. Изомер урана собирался в Ar (1 атм.) и в вакууме, в работе [77] результаты измерений приведены для двух энергетических диапазонов амплитуд импульсов пропорционального счетчика: 2.5–12.5 В (Low V) и 50–75 В (High V). Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.3.

Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы. 1) При сборе изомера урана в Ar, и для области High V зависимость периода полураспада от материала подложки почти отсутствует — это подтверждает вывод о постоянстве химического состояния $^{235\text{m}}\text{U}$ в сорбированном слое загрязнений. 2) Обнаружена корреляция периода полураспада $^{235\text{m}}\text{U}$ со средней электроотрицательностью химического элемента коллектора. Эта корреляция проявляется наиболее отчетливо для области Low V в экспериментах

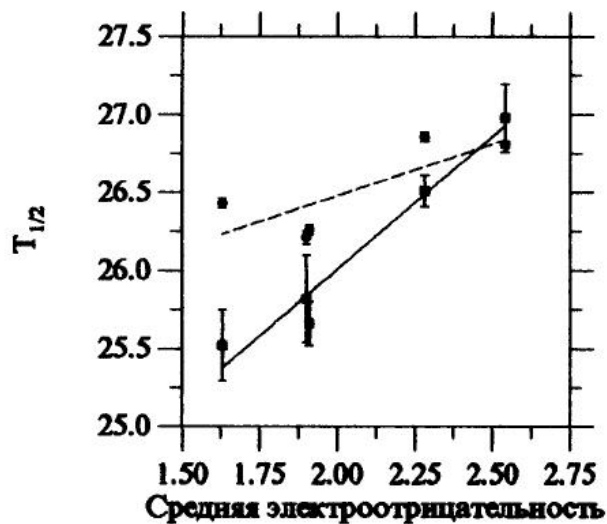


Рис. 1.2: Зависимость периода полураспада ^{235m}U ($T_{1/2}$) от электроотрицательности элемента матрицы, в которую имплантирован изомер. Квадратики — данные работы [77], кружки — данные работы [78].

со сбором изомера в вакууме, так как эти данные с наибольшей полнотой соответствуют химическому окружению изомера в глубине металла. Соответствующая зависимость представлена графически на рис. 1.2.

В работе [78] сбор изомера урана и измерение постоянной распада проводились в одной и той же вакуумной камере (5×10^{-7} Торр), без выноса приготовленных образцов на воздух. Утверждается, что эта процедура гарантирует, что измеряемые с использованием такой методики распадные кривые действительно соответствуют изомеру ^{235m}U , имплантированному в материал подложки, а не в слой поверхностных загрязнений. Это подтверждается тем, что постоянные распада, отвечающие разным областям спектра, имеют одно и то же значение (в пределах ошибок измерений). В работе [78] по этой методике были измерены постоянные распада для 18 переходных металлов 5 разных групп таблицы Менделеева. Была найдена корреляция измеренных постоянных распада с атомной плотностью материала подложки внутри каждой группы элементов (рис. 1.3). Это связывается с тем, что постоянная распада ^{235m}U в действительности зависит от концентрации свободных электронов, которая внутри каждой группы пропорциональна атомной плотности с коэффициентом, зависящим от валентности элемента. Общей закономерности не подчиняются только данные для Pd, что связывается [78] с возможной недостаточной очисткой поверхности и другими причинами. Для нас важно, что зависимости постоянной распада от атомной плотности группируются по валентностям атомов окружения. Однако видно, что здесь, возможно, на чисто химические эффекты накла-

дываются эффекты другого происхождения — именно, в каждой группе наблюдается зависимость постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$ от межатомного расстояния окружения. Не исключено, что это есть проявление интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ на соседних атомах (см. раздел 1.7).

На рис. 1.2 вместе с данными работы [77] приведены и точки, которые можно получить на основании данных работы [78]. Видно, что хотя общая тенденция в зависимости

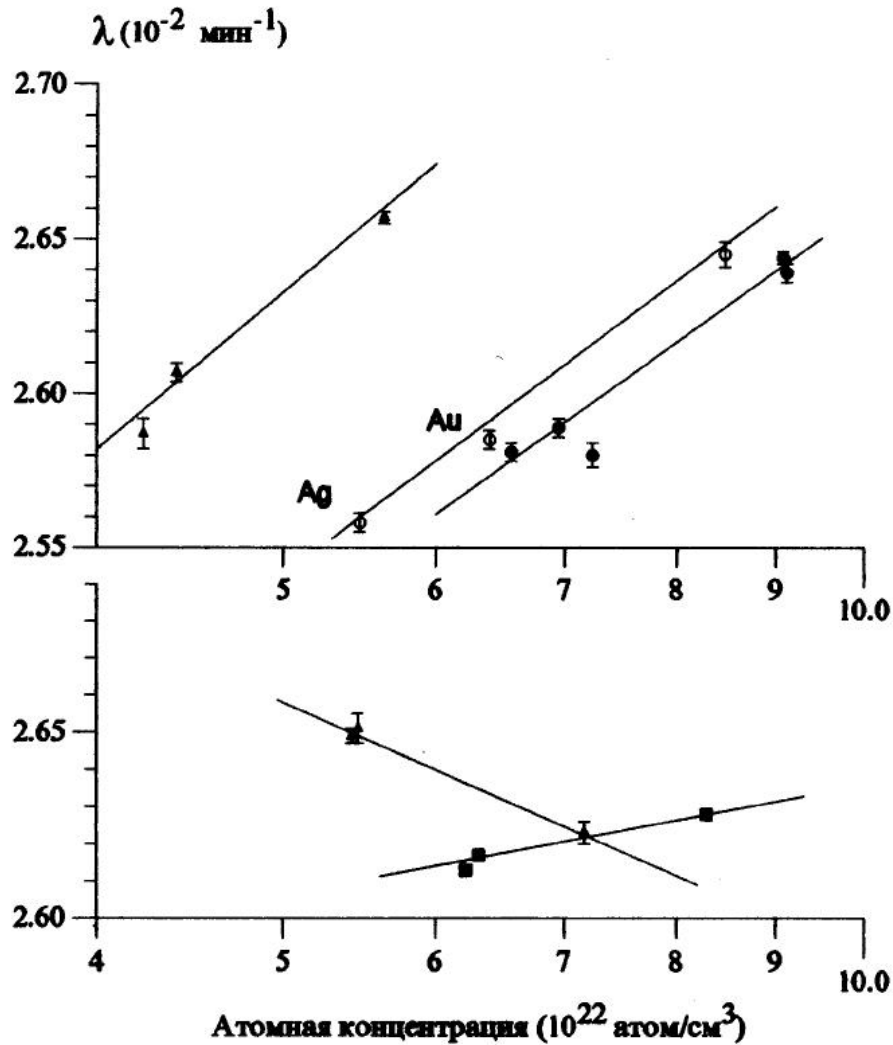


Рис. 1.3: Зависимости постоянных распада $^{235\text{m}}\text{U}$, имплантированного в переходные металлы, от атомной плотности матрицы. Пустые кружки — группа 1b (одновалентные элементы); заполненные кружки — группа 8b (двухвалентные и трехвалентные элементы); пустые треугольники — группа 4b (четыревалентные элементы); заполненные треугольники — группа 5b (пятивалентные элементы); квадратики — группа 6b (шестивалентные элементы). В случае Au и Ag по оси абсцисс отложена не атомная концентрация, а концентрация электронов проводимости, найденная по эффекту Холла.

Таблица 1.4: Зависимость постоянной распада ($T_{1/2}$) изомера ^{235}U от природы металлической матрицы [76–78]. N -атомный номер.

| Элемент | N | Группа | Плотность 10^{22}см^{-3} | $T_{1/2}$ | | |
|---------|-----|--------|--------------------------------------|-----------|-------------|-------------|
| | | | | [76] | [77] | [78] |
| Ti | 22 | | 5.64 | | | 26.09(0.02) |
| Zr | 40 | 4b | 4.23 | | | 26.79(0.05) |
| Hf | 72 | | 4.40 | | | 26.59(0.03) |
| Cu | 29 | | 8.47 | 25.5(0.1) | 25.82(0.28) | 26.21(0.04) |
| Ag | 47 | 1b | 5.79(5.48) ^a | | | 27.09(0.03) |
| Au | 79 | | 5.80(6.40) ^a | | 26.98(0.22) | 26.81(0.03) |
| Co | 27 | | 9.08 | | | 26.22(0.02) |
| Ni | 28 | | 9.12 | | 25.66(0.14) | 26.26(0.03) |
| Rh | 45 | 8b | 7.24 | | | 26.87(0.04) |
| Pd | 46 | | 6.76 | | | 27.44(0.03) |
| Ir | 77 | | 6.92 | | | 26.77(0.03) |
| Pt | 78 | | 6.57 | 26.5(0.2) | 26.51(0.10) | 26.86(0.03) |
| V | 23 | | 7.17 | | 25.52(0.23) | 26.43(0.03) |
| Nb | 41 | 5b | 5.47 | | | 26.15(0.04) |
| Ta | 73 | | 5.43 | | | 26.17(0.02) |
| Cr | 24 | | 8.29 | | | 26.38(0.02) |
| Mo | 42 | 6b | 6.32 | | | 26.48(0.02) |
| W | 74 | | 6.22 | | | 26.53(0.02) |
| U | 92 | | 4.68 | | | 26.06(0.12) |

^aВ скобках приведены концентрации электронов проводимости.

постоянной распада от электроотрицательности сохранилась, но она стала менее ярко выраженной, и хорошей повторяемости данных нет.

В табл. 1.4 приведены основные результаты работ [76–78] по постоянным распада в металлических матрицах. Из работ [76, 77] приводятся результаты для самых низкоэнергетических компонент распадных кривых, полученных при вакуумном сборе изомера урана.

В работе [80] проведено измерение периодов полураспада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в составе химически приготовленных соединений $^{235\text{m}}\text{UO}_2$, $^{235\text{m}}\text{U}_3\text{O}_8$ и $^{235\text{m}}\text{UO}_3$, а так же при имплантации ядер отдачи $^{235\text{m}}\text{U}$ в вакууме в слои UO_2 , U_3O_8 и UO_3 . Эти данные важны для сравнения с результатами нашей работы, так как мы определяли аналогичные величины другим способом. Полученные в работе [80] периоды полураспада $^{235\text{m}}\text{U}$ приведены в табл. 1.5. Видно, что периоды полураспада $^{235\text{m}}\text{U}$, найденные для химически пригото-

Таблица 1.5: Периоды полураспада $^{235\text{m}}\text{U}$ (в минутах) в оксидах урана [80].

| Соединение | Химически приготовленный источник | Вакуумная имплантация |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| UO_2 | 24.68(0.26) | 25.87(0.05) |
| U_3O_8 | 25.90(0.13) | 26.22(0.04) |
| $\gamma\text{-UO}_3$ | 26.06(0.08) | 26.62(0.06) |

ленных образцов оксидов урана, не совпадают с результатами для образцов, полученных вакуумной имплантацией изомера в субстраты того же состава, что говорит о различии химического состояния изомера урана при использовании этих методик. Видимо при приготовлении образцов $^{235\text{m}}\text{U}$ для достижения требуемого химического состояния, вообще говоря, нельзя полностью полагаться на изотопный обмен между естественным ураном образца и изомером $^{235\text{m}}\text{U}$.

Важные результаты были получены де Мевернье в работе [79], где было обнаружено, что при сборе атомов отдачи $^{235\text{m}}\text{U}$ в газе и последующем измерении кривой распада в вакууме, нарушается экспоненциальность кривой распада — к нормальной кривой с периодом полураспада около 26 мин подмешивается быстрая компонента. Предположено, что наличие быстрой компоненты связано с десорбцией части атомов $^{235\text{m}}\text{U}$ в вакуум. Удалось (довольно грубо) измерить интегральный конверсионный электронный спектр для той части атомов $^{235\text{m}}\text{U}$, которая подвержена десорбции, и было показано, что этот спектр имеет гораздо менее интенсивный нулевой пик, чем обычные конверсионные спектры изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, что и следовало ожидать для атомов, располагающихся близко к поверхности. Усредненный по нескольким типам подложек период полураспада, отвечающий быстрой (десорбционной) компоненте, составляет 10.7 ± 3.2 мин (ошибка здесь означает стандартное отклонение экспериментальных значений от среднего). Для изомера на подложке из Pt был оценен также период полураспада, характеризующий среднее время удержания на поверхности атомов изомера, подверженных десорбции: 12.8 ± 1.7 мин. Так как начальная интенсивность быстрой компоненты распадной кривой составляет обычно $\sim 30\%$ от интенсивности нормальной компоненты (в высокоэнергетической части конверсионного спектра), то можно сделать вывод, что для корректного измерения периода полураспада атомов изомера, находящихся вблизи поверхности образцов при измерениях в вакууме, необходимо перед началом измерений выдержать образец в вакууме в течение 15–20 мин.

Изучение изменений периода полураспада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ обусловленного различным химическим окружением, было продолжено в работах [81, 19]. В работе [81] были из-

мерены периоды полураспада ^{235}mU при сборе на поверхность Au, UO_2 и UF_4 в He и в вакууме и получены значения $T_{1/2}(\text{Au}) = 25.0 \pm 0.5$ мин, $T_{1/2}(\text{UO}_2) = 26.8 \pm 0.7$ мин, $T_{1/2}(\text{UF}_4) = 26.5 \pm 0.7$ мин. В работе [19] изучался распад изомера при вакуумной имплантации изомера ^{235}mU в субстраты UO_2 , U_3O_8 и UO_3 , при этом целью работы была проверка предположения — имеет ли период полураспада ^{235}mU в составе U_3O_8 такое значение, какое он имел бы, если бы U_3O_8 представлял собой механическую смесь UO_2 и UO_3 в соотношении 1 : 2. Результаты измерений подтвердили это предположение; при этом были получены следующие периоды полураспада: $T_{1/2}(\text{UO}_2) = 25.90 \pm 0.16$ мин; $T_{1/2}(\text{UO}_3) = 26.22 \pm 0.09$ мин (период полураспада $T_{1/2}(\text{U}_3\text{O}_8)$ явно не определялся). Важным выводом из работы [19] вместе с [80] (см. табл. 1.5) является то, что в оксидах, точно так же как и в окружении переходных металлов [77, 78], постоянная распада изомера урана показывает закономерную зависимость от химического состояния урана.

Поскольку удобно иметь некоторую итоговую оценку изменчивости постоянной распада ^{235}mU , то можно вычислить среднее по всем значениям периода полураспада, измеренным в работах [76–78, 80, 81, 19], величина которого составила $\langle T_{1/2}^{gen} \rangle = 26.47$ мин и стандартное отклонение $\sigma T_{1/2}^{gen} = 0.73$ мин. Отсюда можно получить оценку относительной средней изменчивости постоянной распада ^{235}mU :

$$\langle (\Delta\lambda/\lambda)^{gen} \rangle = 0.028 (= 2.8\%). \quad (1.3)$$

В эту величину могут вносить вклад и систематические ошибки. Для того, чтобы дать оценку изменчивости, свободную от этого фактора, аналогичным образом можно обработать данные только работы [78] (18 разных переходных металлов). В этом случае $\langle T_{1/2}^{met} \rangle = 26.56$ мин, $\sigma T_{1/2}^{met} = 0.37$ мин,

$$\langle (\Delta\lambda/\lambda)^{met} \rangle = 0.014 (= 1.4\%). \quad (1.4)$$

Минимальное измеренное значение периода полураспада ^{235}mU составляет $T_{1/2}^{min} = 24.68 \pm 0.26$ мин (химически приготовленный $^{235}\text{mUO}_2$ [80]), максимальное значение $T_{1/2}^{max} = 29.0 \pm 0.4$ мин (высокоэнергетическая часть конверсионного спектра при сборе изомера на Pt в вакууме [76]). Таким образом, максимальное обнаруженное отклонение от среднего значения $\langle T_{1/2}^{gen} \rangle$ составляет 9.5% и

$$(\lambda^{max} - \lambda^{min})/\langle \lambda^{gen} \rangle = 0.16 (= 16\%). \quad (1.5)$$

1.4 Конверсия перехода изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в изолированном атоме и с учетом образования молекулярных орбиталей (теория).

1.4.1 Основные характеристики конверсионного перехода $^{235\text{m}}\text{U}$.

Первые результаты расчетов вероятностей конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ на внешних электронах изолированного атома урана были приведены в работе де Мевернье [71] со ссылкой на неопубликованный отчет О. Драгоуна и др. [82]. Модель, использованная в расчете, описана в работе [83]. В расчете [82] предполагалось, что энергия конверсионного перехода $^{235\text{m}}\text{U}$ составляет 10 кэВ. В этом расчете было получено следующее отношение одноэлектронных вероятностей конверсии:

$$\begin{aligned} w(6s) : w(6p_{1/2}) : w(6p_{3/2}) : w(6d) : w(5f) : w(7s) = \\ 0.02 : 1.00 : 0.52 : 0.05 : 0.001 : 0.002 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Из данных [71] следует, что в конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ доминируют $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электроны урана (примерно 98% от полной вероятности конверсии).

Основой интерпретации данных конверсионной спектроскопии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ являются результаты систематического теоретического исследования конверсии изомера урана, проведенного Д. П. Гречухиным и А. А. Солдатовым в серии работ [62, 84–86]. Одноэлектронные факторы конверсии вычислялись с релятивистскими волновыми функциями Хартри-Фока-Слэтера, а в работе [62] также с функциями в потенциале Томаса-Ферми-Дирака для контроля модельной зависимости результата. В табл. 1.6 приведены рассчитанные одноэлектронные факторы конверсии для основной валентной электронной конфигурации атома урана $(5f_{5/2})^3, (6d_{3/2})^1, (7s_{1/2})^2$ [62] (для энергии перехода принято $\hbar\omega = 81.6$ эВ). Сравнение факторов конверсии в потенциалах ТФД и ХФС показывает, что хотя абсолютные величины факторов конверсии заметно меняются в зависимости от способа вычисления атомных волновых функций, но отношения факторов устойчивы, особенно для атомных оболочек, дающих основной вклад в конверсию ($6p$ и $6d$). Согласно данным табл. 1.6 с вероятностью 97.5% конверсия идет на $U6p_{1/2}$ и $U6p_{3/2}$ -электронах, почти все оставшиеся 2.5% дают $6d$ -электроны, причем вклад $6d$ -электронов может иметь значение только в области валентной зоны (энергии связи в диапазоне 0–10 эВ).

В работах [62, 84, 86] была оценена локальность процесса конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$. Согласно результатам [86] для серии орбит $np_{1/2}, np_{3/2}, nd_{3/2}, nd_{5/2}$ ($n = 6-9$ — главное кванто-

Таблица 1.6: Факторы конверсии w_e и собственные энергии ε изолированного атома $^{235\text{m}}\text{U}$, найденные в приближении ТФД и ХФС [62].

| nlj | ТФД | | ХФС | | $\frac{w_e(\text{ТФД})}{w_e(\text{ХФС})}$ |
|------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---|
| | ε , эВ | w_e | ε , эВ | w_e | |
| $6s_{1/2}$ | 45.85 | $8.49 \cdot 10^2$ | 52.02 | $6.50 \cdot 10^2$ | 1.30 |
| $6p_{1/2}$ | 36.01 | $5.29 \cdot 10^5$ | 33.89 | $4.32 \cdot 10^5$ | 1.22 |
| $6p_{3/2}$ | 25.43 | $2.33 \cdot 10^5$ | 24.37 | $1.99 \cdot 10^5$ | 1.17 |
| $6d_{3/2}$ | 4.35 | $4.76 \cdot 10^4$ | 4.63 | $4.05 \cdot 10^4$ | 1.16 |
| $6d_{5/2}$ | 3.67 | $5.23 \cdot 10^4$ | 4.01 | $4.50 \cdot 10^4$ | 1.15 |
| $7s_{1/2}$ | 5.41 | $8.34 \cdot 10^1$ | 5.74 | $7.09 \cdot 10^1$ | 1.16 |
| $5f_{5/2}$ | 12.13 | $8.99 \cdot 10^2$ | 8.53 | $6.30 \cdot 10^2$ | 1.41 |
| $5f_{7/2}$ | 10.86 | $4.16 \cdot 10^2$ | 7.44 | $3.07 \cdot 10^2$ | 1.35 |

ное число) наблюдается практически единая картина накопления фактора конверсии в зависимости от радиуса сферы, внутри которой вычисляется матричный элемент конверсионного перехода: точность 1% достигается внутри сферы радиуса $r_{\text{эф}} = 0.1a_0$, а точность 0.1% — внутри сферы $r_{\text{эф}} = 0.13a_0$. Таким образом, конверсионный переход $^{235\text{m}}\text{U}$ локализован в ближайшей окрестности ядра.

В работе [62] было изучено, насколько сильно влияют на вероятности конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ краевые эффекты. Было показано, что электронные факторы конверсии w_e слабо зависят от энергии перехода $\hbar\omega$ уже чуть выше порога конверсии. Область резкого нарастания фактора конверсии приходится на диапазон 0–15 эВ выше порога, а при энергиях более 40 эВ выше порога величины факторов конверсии выходят на устойчивое плато, где относительные изменения $w_e(6p_{1/2})$ и $w_e(6p_{3/2})$ не превышают 0.2% (до энергий по крайней мере 160 эВ). Так как энергия связи $6p_{1/2}$ -электронов в соединениях урана составляет обычно около 30 эВ, а $6p_{3/2}$ -электронов около 20 эВ [87, 88], то кинетическая энергия соответствующих конверсионных электронов оказывается больше 45 эВ и попадает в область устойчивого плато. Слабостью пороговых эффектов и устойчивостью факторов конверсии в зависимости от энергии объясняется качественное согласие результатов работ [71, 82] (формула (1.6)) и [62] (табл. 1.6). Из слабости пороговых эффектов следует, что вероятности конверсии не зависят *явно* от энергии связи электронов в атоме урана. Например, химический сдвиг энергий связи $6p$ -электронов не может явиться *прямой* причиной изменения соответствующих вероятностей конверсии.

1.4.2 Пропорциональность вероятности конверсии и электронной плотности на ядре и конверсия на молекулярной орбитали.

Один из важных вопросов, исследованных в работах [84, 86], состоит в том, пропорциональны ли парциальные вероятности конверсии изомера урана соответствующим парциальным электронным плотностям на ядре (как это предполагалось в работах [44, 45], см. раздел 1.1), и, следовательно, каков характер той информации об электронной структуре соединений, которую можно извлечь из соотношения интенсивностей конверсионных линий $^{235\text{m}}\text{U}$. Этот вопрос распадается на два: а) какой смысл можно придать амплитуде волновой функции атомных электронов вблизи ядра; б) пропорциональна ли вероятность конверсии квадрату амплитуды волновой функции в нуле. Рассмотрим эти вопросы согласно работам [84, 86].

Строго говоря, вероятность конверсии определяется не амплитудой волновой функции в нуле, а всем ее поведением в области конверсии $r < r_{\text{ЭФ}}$. Однако на расстоянии $r < r_{\text{ЭФ}} = 0.1a_0$ среднее поле атома в основном формируется кулоновским полем ядра и электронами, находящимися на глубоких орбитах, которые слабо меняются при образовании химической связи. Поэтому в окрестности ядра $r < r_{\text{ЭФ}}$ для радиальных компонент волновых функций состояний с фиксированными числами (l, j) следует ожидать стандартную функциональную зависимость от радиуса, весьма устойчивую к изменениям химического окружения атома, то есть возможно соотношение вида

$$R_{\varepsilon lj}(r) \Big|_{r < r_{\text{ЭФ}}} = A(\varepsilon lj) F_{lj}(r), \quad (1.7)$$

где $F_{lj}(r)$ — практически универсальная функция для заданных (l, j) , ε — собственная энергия орбиты. Соотношение (1.7) проверялось путем сравнения численных ХФС-функций $R_{nlj}(r)$ для серии состояний атома урана $np_{1/2}, np_{3/2}, nd_{3/2}, nd_{5/2}$, где $n = 6-9$, и показано, что волновые функции в каждой серии состояний действительно пропорциональны друг другу с точностью $\sim 1\%$ в области $r < r_{\text{ЭФ}} = 0.1a_0$. Если скоро выбран стандартный набор функций $F_{lj}(r)$, то под квадратом волновой функции в нуле, или под соответствующей электронной плотностью, можно понимать величины, пропорциональные $|A(\varepsilon lj)|^2$.

Для проверки пропорциональности вероятностей конверсии электронным плотностям на ядре для той же серии состояний, для которой проверялось соотношение (1.7), вычислялись величины

$$Q_{nlj} = \frac{w_e(nlj)}{|A(nlj)|^2}. \quad (1.8)$$

Таблица 1.7: Пропорциональность факторов конверсии и электронных плотностей [84]. ε_{nlj} — Собственные энергии атомных орбиталей, w_e — электронные факторы конверсии, $|A_{nlj}|^2$ — квадраты амплитуд волновых функций вблизи ядра (уравнение (1.7)), Q_{nlj} — коэффициент пропорциональности электронного фактора конверсии и соответствующего квадрата амплитуды волновой функции (уравнение (1.8))

| Орбита (nlj) | ε_{nlj} , эВ (ХФС) | w_e | $ A_{nlj} ^2$ | Q_{nlj} |
|------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| $6p_{1/2}$ | 33.9 | $4.27 \cdot 10^5$ | 1.00 | $4.27 \cdot 10^5$ |
| $7p_{1/2}$ | 3.12 | $2.31 \cdot 10^4$ | $5.36 \cdot 10^{-2}$ | $4.31 \cdot 10^5$ |
| $8p_{1/2}$ | 1.39 | $5.90 \cdot 10^3$ | $1.37 \cdot 10^{-2}$ | $4.32 \cdot 10^5$ |
| $9p_{1/2}$ | 0.793 | $2.45 \cdot 10^3$ | $5.67 \cdot 10^{-3}$ | $4.32 \cdot 10^5$ |

Было показано, что отношения Q_{nlj} при изменении n от 6 до 9 в случае конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ меняются на 1–2%, что характеризует точность соблюдения пропорциональности парциальных вероятностей конверсии и электронных плотностей на ядре. Результаты расчетов для серии $np_{1/2}$ -состояний приведены в табл. 1.7 (изменена нормировка величин $|A_{nlj}|^2$ и Q_{nlj} по сравнению с работой [84]).

Полученные результаты позволили в работах [84, 86] получить выражения для вероятности конверсии электронов с молекулярной орбитали. Постоянство Q_{nlj} позволяет для $E3$ -перехода урана-235 в области конверсии ввести стандартные волновые функции $\tilde{\Psi}_{lj\mu}(\mathbf{r})$ ($lj\mu$ -состояний (μ — магнитное квантовое число), не зависящие от энергии перехода. Например, для p - и d -орбит удобно ввести в качестве стандартных атомные $6p$ - и $6d$ -функции. Для таких функций можно построить систему стандартных факторов конверсии $\tilde{w}_e(lj)$, не зависящих от энергии. Пусть в молекуле, зафиксированной относительно лабораторной системы координат тройкой векторов $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$, жестко связанной с молекулой, имеется определенная конфигурация атомов около ядра-изомера. Состояние электронов в такой системе описывается молекулярными орбиталями ϕ_ν , которые в области конверсии могут быть (приближенно) представлены суперпозициями по стандартным функциям $\tilde{\Psi}_{lj\mu}(\mathbf{r})$:

$$\phi_\nu(\mathbf{r}|\mathbf{e}_i) = \sum_{lj\mu} a_{lj\mu}^\nu(\mathbf{e}_i) \tilde{\Psi}_{lj\mu}(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Вероятность конверсии электронов с МО вида (1.9) обладает анизотропией в пространстве. Парциальная вероятность конверсии в расчете на 1 электрон с орбитали ϕ_ν получается интегрированием по всем возможным направлениям импульса улетающего конвер-

сионного электрона и дается выражением

$$\begin{aligned}
 P_{\phi\nu}^1 &= \frac{2I_2 + 1}{2I_1 + 1} \frac{e^4 m}{\hbar^3} \left(\frac{R_0}{a_0} \right)^{2L} |\langle I_2 || \Lambda L || I_1 \rangle|^2 \sum_{lj\mu} |a_{lj\mu}^\nu|^2 \tilde{w}_e(lj) \\
 &= \sum_{lj\mu} |a_{lj\mu}^\nu|^2 P_{lj},
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

где P_{lj} обозначает одноэлектронную вероятность конверсии для стандартной орбитали $\tilde{\Psi}_{lj\mu}$ (не зависит от μ).

Вводятся “меры наполнения” состояний (lj) для данной МО в области конверсии согласно определению

$$B_{lj}^\nu = \sum_{\mu} |a_{lj\mu}^\nu(\mathbf{e}_i)|^2, \tag{1.11}$$

при этом B_{lj}^ν уже не зависят от ориентации молекулы. С использованием величин B_{lj}^ν формула (1.10) переписывается в терминах наполнения стандартных центральных состояний

$$P_{\phi\nu}^1 = \sum_{lj} B_{lj}^\nu P_{lj}. \tag{1.12}$$

Надо иметь в виду, что формулы (1.10) и (1.12) можно использовать для интерпретации данных такого эксперимента, в котором имеет место интегрирование по всем возможным направлениям вылета конверсионного электрона. Это будет в том случае, если источник представляет собой конгломерат хаотически ориентированных молекул, или информация о первоначальном направлении вылета электрона теряется из-за перерассеяний, или измерения ведутся в очень широком телесном угле (или имеет место сочетание этих факторов). Все реальные эксперименты до настоящего времени хорошо удовлетворяли этим требованиям.

Выражения (1.10) и (1.12) позволяют провести интерпретацию конверсионного спектра, но не совсем удобны для сравнения с имеющимися расчетами электронной структуры молекул и кластеров. Часто расчеты электронной структуры молекул проводятся с использованием метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) [89], и с использованием специфической терминологии метода МО ЛКАО представляются полученные результаты. Для интерпретации экспериментальных данных настоящей диссертации потребуется связь между формализмом “наполнения стандартных центральных состояний” (формулы (1.9)–(1.12)) и терминологией МО ЛКАО.

Будем для определенности иметь в виду какой-нибудь оксид урана. Пусть некоторая

МО ϕ_ν в представлении метода МО ЛКАО имеет вид

$$\phi_\nu = \sum_l c_l^U \chi_l^U + \sum_m c_m^O \chi_m^O, \quad (1.13)$$

где χ_l^U — атомные волновые функции урана, χ_m^O — атомные волновые функции кислорода, c_l^U и c_m^O — коэффициенты в линейной комбинации. Так как вероятность конверсии на атоме-соседе пренебрежимо мала [84, 86], то для описания конверсии в выражении (1.13) достаточно сохранить члены, относящиеся к АО урана. Тогда мы получим разложение того же вида, что и (1.9). С помощью формулы (1.10) тогда получим

$$P_{\phi_\nu}^1 = \sum_l |c_l^U|^2 P_l^U, \quad (1.14)$$

где P_l^U — одноэлектронные вероятности конверсии для АО урана. С другой стороны, если N — полная заселенность данной МО (для всех ВМО $N = 2$), то величина

$$N_l = |c_l^U|^2 N \quad (1.15)$$

есть так называемая чистая заселенность МО ϕ_ν электронами χ_l^U в классификации заселенностей по Малликену [90]. С использованием формул (1.15) и (1.14) полную вероятность конверсии с МО ϕ_ν можно записать как

$$P_{\phi_\nu} = \sum_l N_l P_l^U. \quad (1.16)$$

Недостатком описания вероятностей конверсии в терминах МО ЛКАО является то, что изменения парциальных вероятностей конверсии, связанные с деформацией (растяжением или сжатием) атомных орбиталей, будут ошибочно интерпретированы как изменения заселенностей молекулярных орбиталей. В связи с этим встает вопрос о границах применимости выражения (1.16). В работе [85] методом ХФС были вычислены самосогласованные волновые функции атома урана ряда различных валентных конфигураций атома и отвечающие этим функциям электронные факторы конверсии. Оказалось, что факторы конверсии, энергии связи атомных орбит и средние квадраты радиусов орбит могут изменяться в широких пределах в зависимости от валентной электронной конфигурации (главным образом из-за эффекта экранировки $U6p$ -электронов $U5f$ -электронами). При этом было показано, что имеется жесткая корреляция между факторами конверсии и средними квадратами радиусов орбит $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -оболочек урана. Помимо этого, из расчетов [85] следует, что имеется корреляция между средним квадратом радиуса орбиты и энергией орбиты (рис. 1.4). На основании этого можно предположить, что если срав-

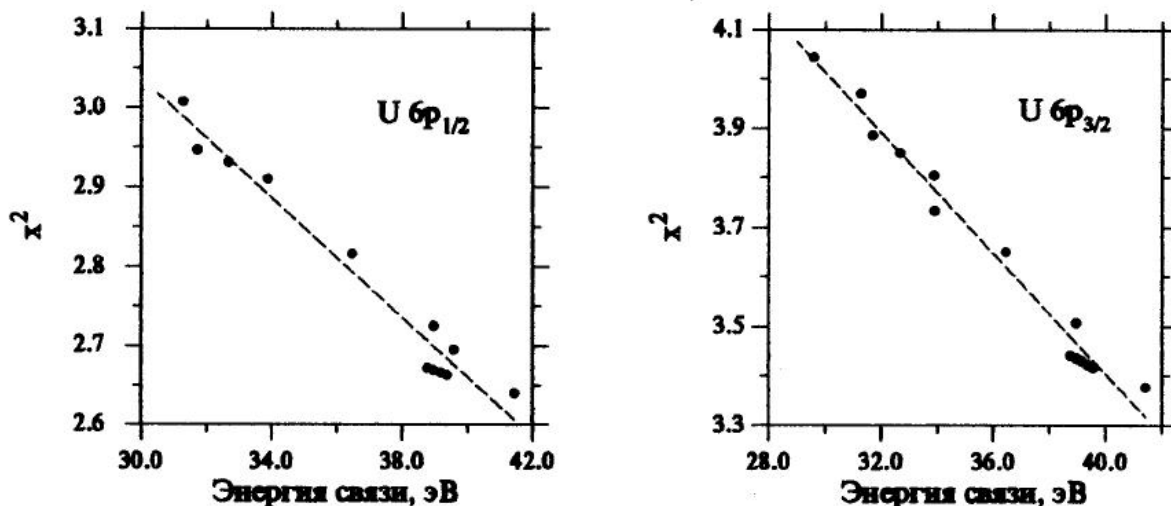


Рис. 1.4: Зависимость средних квадратов радиусов x^2 атомных орбит урана от энергии связи ($x = r/a_0$).

нивать интенсивности конверсионных линий при близких энергиях связи, то им будут соответствовать атомные компоненты молекулярных орбиталей с близкими радиусами, и разница в интенсивностях таких линий действительно будет связана с отличием в парциальных заселенностях. Таким образом, можно ожидать, что приближение МО ЛКАО будет достаточно разумным при сравнении близких ($\Delta\varepsilon \sim 5\text{эВ}$) конверсионных линий, но сравнение линий из более удаленных участков спектра обосновано слабее.

1.4.3 Паразитные эффекты.

В конверсионном спектре изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ появляются линии, приблизительно соответствующие энергиям связи некоторых атомных орбит соседних атомов, например энергии связи Os -электронов в оксидах урана. Этот эффект объясняется образованием МО с участием $6p$ -электронов урана и АО соседних атомов [91]. Однако наряду с этим явлением имеются процессы, также ведущие к появлению в конверсионном спектре линий, соответствующих уровням орбит в оболочке атомов-соседей [84, 86]: 1) конверсия мягкого ядерного мультиполя непосредственно на орбите, локализованной в объеме атома-соседа (конверсия “на соседе”); 2) эффект ионизации атома-соседа по каналу электронного мостика, когда электрон, выброшенный полем перехода ядра-изомера из собственной оболочки атома, садится обратно в дырку, передавая энергию электрону атома-соседа (через виртуальный или реальный фотон). В работе [84] была дана приближенная оценка этих факторов, и показано, что для $^{235\text{m}}\text{U}$ вероятность конверсии “на соседе” меньше вероят-

ности конверсии “на себе ” в 10^6 – 10^{10} раз, а канал электронного мостика более чем в 10^3 раз слабее конверсии “на себе”. Таким образом, конверсия “на соседе” вообще не играет практически никакой роли, а канал электронного мостика следует учитывать лишь для очень слабых линий.

1.4.4 Изменения постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$ (расчеты).

В работах [62, 84–86] был качественно исследован характер возможного влияния химической связи на постоянную распада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$. Это исследование проводилось в предположении, что качественного понимания здесь можно достигнуть путем имитации эффектов химической связи с помощью изменения валентной электронной конфигурации изолированного атома. В работе [62] такой анализ был проведен очень упрощенно, путем несамосогласованного изменения чисел заполнения электронов валентной электронной конфигурации. В работах [84–86] изменение чисел заполнения сопровождалось пересчетом самосогласованного поля атома урана. Это позволило учесть изменение средних радиусов $6p$ -орбит урана за счет изменения экранировки $6p$ -электронов валентными электронами.

Были рассчитаны изменения постоянной распада $\Delta\lambda/\lambda$ по отношению к постоянной распада λ нормальной валентной электронной конфигурации $(7s_{1/2})^2, (6d_{3/2})^1, (5f_{5/2})^3$ в следующей серии валентных конфигураций атома урана:

$$\begin{aligned}
 (a) & \quad \{(7s_{1/2})^n(6d_{3/2})^{3-n}(5f_{5/2})^3\}; \quad n = 0, 1, 2 \\
 (b) & \quad \{(7s_{1/2})^2(6d_{3/2})^n(5f_{5/2})^{4-n}\}; \quad n = 0, 1, 2, 3, 4 \\
 (c) & \quad \{(6d_{3/2})^n(6d_{5/2})^{6-n}\}; \quad n = 0, 1, 2, 3, 4 \\
 (d) & \quad \{(6d_j)^{6-n}(5f_{5/2})^n\}; \quad j = 3/2, 5/2; \quad n = 0, 2, 3, 4
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Результаты графически представлены на рис. 1.5. Видно, что при изменении заселенности $6d$ оболочек на 1 электрон λ изменяется на характерную величину $\sim 0.8\%$, а при изменении заселенности $5f$ -оболочки на 1 электрон λ меняется очень сильно: $\sim 10\%$. Столь большие величины $\Delta\lambda/\lambda$ связаны с тем, что $5f$ -орбитали весьма компактны (компактнее $6p$ -орбит), поэтому изменение числа $5f$ -электронов сильно меняет экранировку $6p$ -электронов, что, в свою очередь, влечет изменение среднего квадрата радиуса $6p$ -орбит, и, наконец — изменение “наполнения” центральных $6p$ -амплитуд в области конверсии. Об этом говорят результаты расчетов средних квадратов радиусов атомных орбит и корреляций среднего квадрата радиуса с факторами конверсии [85].

Величины $\Delta\lambda/\lambda$, связанные с изменением заселенностей только $6d$ -валентных оболочек, оказываются несколько меньше характерных экспериментальных величин (или надо

предполагать большое изменение чисел заполнения $6d$ -оболочек). Напротив, если предположить, что изменение заселенности $5f$ -оболочек может сильно меняться, то характерные значения $\Delta\lambda/\lambda$ будут превосходить экспериментальные величины. Можно предположить, что реально полные заселенности $5f$ -оболочек изменяются, но не очень сильно, что и дает наблюдаемый масштаб изменений $\Delta\lambda/\lambda$ (соотношения (1.3), (1.4), (1.5)). Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые в эксперименте изменения постоянной распада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ разумно согласуются с ожидаемыми теоретически величинами [84, 85, 86].

1.5 Конверсионные электронные спектры высокого разрешения изомера $^{235\text{m}}\text{U}$.

Экспериментальное наблюдение существенных изменений постоянной распада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ [74–78, 80] (1968–74 гг.) и первые успехи в теоретическом описании наблюдаемых явлений [62] (1976 г.) показали перспективность конверсионной спектроскопии $^{235\text{m}}\text{U}$ в исследовании электронной структуры соединений урана, и определили актуальность измерения конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$, разрешенного на отдельные линии, отвечающие электронам атомных или молекулярных орбиталей. Неоднократные попытки решить эту задачу с помощью интегральных электростатических спектрометров не принесли успеха [8, 69–71]. Впервые конверсионный спектр изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, разрешенный на отдельные

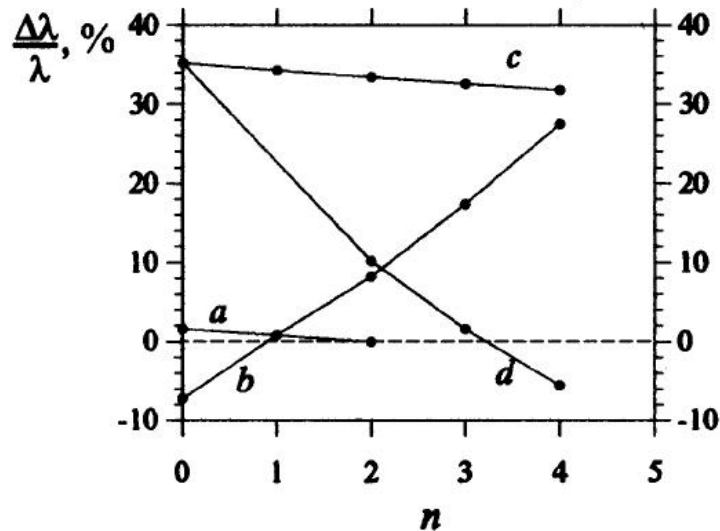


Рис. 1.5: Изменение постоянной распада $(\Delta\lambda/\lambda)$ $^{235\text{m}}\text{U}$ в зависимости от валентной конфигурации атома урана [85]. Обозначения a, b, c, d и параметр n соответствует формуле (1.17)

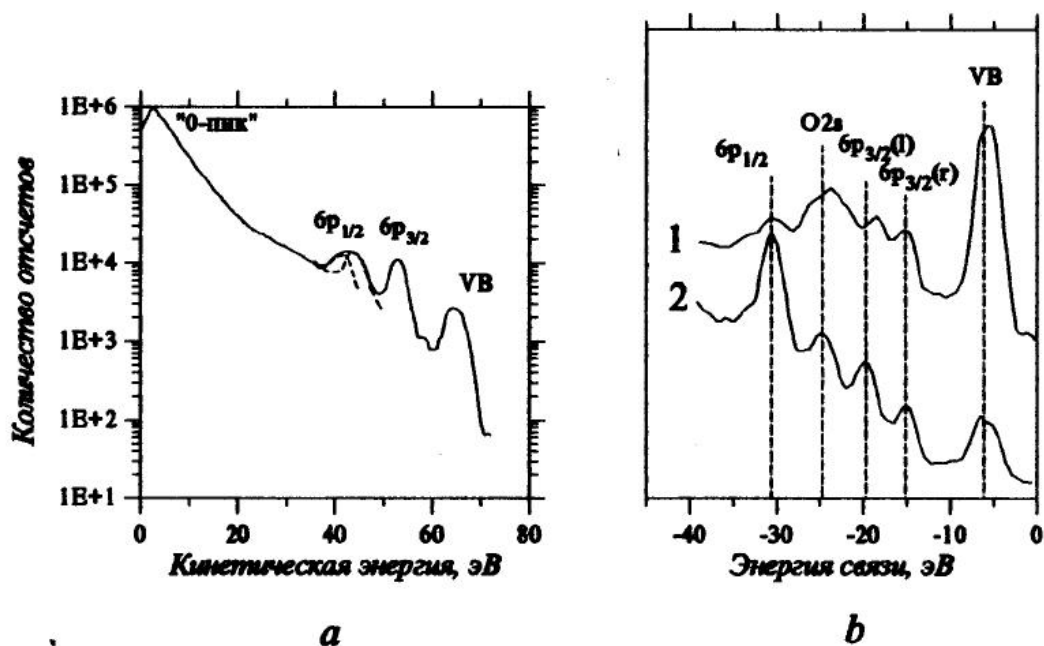


Рис. 1.6: Конверсионный спектр $^{235m}\text{UF}_4$ [6] (a) и " γ - $^{235m}\text{UO}_3$ " (b) [91]. На рис. b для сравнения с конверсионным спектром (2) приведен рентгеноэлектронный спектр γ - UO_3 (1).

линии, был измерен в работах В. И. Жудова и др. [6, 73] в 1979 г. В этих работах для измерения конверсионных спектров ^{235m}U был применен дифференциальный электростатический спектрометр и усовершенствована методика сбора изомера ^{235m}U электрическим полем, что позволило приготовить существенно более интенсивные источники ^{235m}U , чем это было возможно раньше. Методика, развитая в этих работах, в основном использовалась и в данной диссертации, она будет детально описана в Гл. 2.

В работах [6, 73] изомер ^{235m}U собирался электрическим полем в атмосфере He на поверхность UF_4 . Полученный экспериментальный конверсионный электронный спектр (результат суммирования пяти отдельных измерений и сглаживания) показан на рис. 1.6a [6]. Ожидалось, что дрейф атомов изомера вглубь слоя UF_4 и дальнейший изотопный обмен будут способствовать образованию соединения $^{235m}\text{UF}_4$. Полученный спектр был сопоставлен с рентгеноэлектронным спектром поликристаллического UF_4 , и обнаружено хорошее совпадение относительных положений линий, что подтверждает образование фторида изомера урана. Сопоставление кинетических энергий конверсионных и рентгеноэлектронных линий позволило (в предположении, что изотопный обмен между изомером и ураном матрицы тетрафторида имел место) определить энергию конверсионного

перехода $^{235\text{m}}\text{U}$: (76 ± 2) эВ [73] и затем (76.8 ± 0.5) эВ [6].

На рис. 1.6a видны основные детали конверсионного электронного спектра изомера $^{235\text{m}}\text{U}$. Линия, помеченная как "VB" отвечает валентной зоне урана, пики " $6p_{1/2}$ " и " $6p_{3/2}$ " отвечают² атомным оболочкам или молекулярным орбиталям, образованным с участием $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронов урана, интенсивный пик вблизи нуля кинетической энергии представляет собой пик вторичных электронов, выбиваемых в веществе конверсионными электронами изомера урана в процессе неупругого рассеяния (см. раздел 3.4). Замечательной особенностью спектра " $^{235\text{m}}\text{UF}_4$ " является двойная структура в области « $6p_{1/2}$ »-линии. Эта особенность впервые нашла адекватное объяснение в работе [92], которое затем было более детально обосновано в работе [91] (см. ниже).

По поводу спектра на рис. 1.6a следует сделать два замечания. Во-первых, форма спектра искажена неизвестной зависимостью светосилы спектрометра HP 5950A от энергии (*функцией трансмиссии спектрометра*), на котором проводилось измерение конверсионных электронных спектров, поэтому, вообще говоря, невозможно достаточно корректно сравнивать между собой интенсивности различных участков спектра, особенно если эти участки разнесены далеко друг от друга по энергии. Исключение составляют близко стоящие линии, например две компоненты « $6p_{1/2}$ »-дублета. Во-вторых, конверсионные пики находятся над интенсивным фоном сложной формы, который образован неупруго рассеянными конверсионными и вторичными электронами. Таким образом, для корректной оценки интенсивностей конверсионных линий (для проведения *количественного исследования* структуры конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$) должны быть решены две задачи — определена функция трансмиссии спектрометра и вычтен неупругий фон.

В работах [92, 91] по методике, аналогичной использованной в работах [73, 6], проводился сбор изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ на подложки из $\gamma\text{-UO}_3$ в атмосфере кислорода с целью измерения конверсионного спектра $\gamma\text{-}^{235\text{m}}\text{UO}_3$. Полученный в этой работе спектр (рис. 1.6b) имеет структуру, радикально отличающуюся от спектра фторида изомера урана (рис. 1.6a). Вместо трех основных конверсионных пиков в UF_4 , в спектре с подложки UO_3 наблюдается пять пиков (нулевой пик "0-пик" на рис. 1.6b не показан). Структура конверсионного электронного спектра " $^{235\text{m}}\text{UO}_3$ " качественно согласуется с рентгеноэлектронным спектром $\gamma\text{-UO}_3$. На основании этого сходства линии " $6p_{1/2}$ ", " $6p_{3/2}(l)$ " и " $6p_{3/2}(r)$ " конверсионного спектра были связаны с участием в конверсии $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронов урана, а пик

²Будем брать в кавычки обозначения линий спектра типа " $6p_{1/2}$ " так как линии спектра отвечают не чистым атомным электронам, а молекулярным орбиталям.

"O2s" проинтерпретирован как отражающий электроны молекулярных орбиталей, обусловленных взаимодействием U6p- и O2s-орбиталей. Аналогичным образом в работах [91, 92] проинтерпретирована и дублетная структура «6p_{1/2}»-пика фторида изомера урана-235 (рис. 1.6a). Тем самым впервые было получено прямое экспериментальное подтверждение образования молекулярных орбиталей с участием глубоколежащих заполненных оболочек атомов в соединениях урана.

После первых работ [6, 73, 91, 92] исследования в области КЭС изомера ^{235m}U были продолжены в нескольких направлениях. В работе [93] была предпринята попытка обнаружить конверсию ^{235m}U на молекулярных орбиталях, образованных с участием атомов второй координационной сферы урана. Объектом исследования явились двойные соли урана Cs₂UCl₆ и Cs₂UO₂Cl₄ (Cs во второй координационной сфере урана). Ожидалось, что в конверсионном спектре изомера ^{235m}U появится линия с энергией связи около 12 эВ, что отвечает энергии связи Cs 5p-оболочки. Действительно, такая линия была найдена для обеих двойных солей, однако позже [24] было обнаружено, что очень похожая линия иногда возникает и в конверсионных спектрах ^{235m}U, никак не связанных с Cs, поэтому интерпретация результатов работы [93] не является однозначной.

Известно, что узкая и интенсивная линия U5f-электронов с энергией связи около 2 эВ отчетливо проявляется в рентгеноэлектронных спектрах UO₂ и отсутствует в спектрах γ-UO₃ [88]. Конверсионные электронные спектры изомера урана при сборе изомера на металлические подложки в некоторых случаях оказываются рядом своих деталей подобными рентгеноэлектронным спектрам UO₂, а в других случаях — спектрам γ-UO₃. Возникает предположение, что это связано с тем, что изотоп ^{235m}U образует в пленке углеводородных загрязнений на поверхности металла связи с кислородом в одном случае подобные связям урана с кислородом в кристалле UO₂, а в другом — γ-UO₃. Для того, чтобы проверить это предположение, было бы полезно в UO₂-подобных конверсионных спектрах обнаружить пик 5f-электронов, и показать, что этот пик отсутствует в UO₃-подобных спектрах. Трудность такого поиска заключается в том, что относительная интенсивность линии 5f-электронов согласно оценкам факторов конверсии [62] должна быть очень мала ($P_{5f}(theor) \approx 0.9 \cdot 10^{-3}$ от полной вероятности распада). Однако успеху может способствовать то, что линия должна располагаться на самом высокоэнергетическом (в смысле кинетических энергий электронов) краю спектра, свободном как от других конверсионных пиков, так и от неупругого фона. Попытка обнаружить 5f-линию в конверсионных спектрах ^{235m}U была предпринята в работах [94, 23]. Их результаты подтвердили предпо-

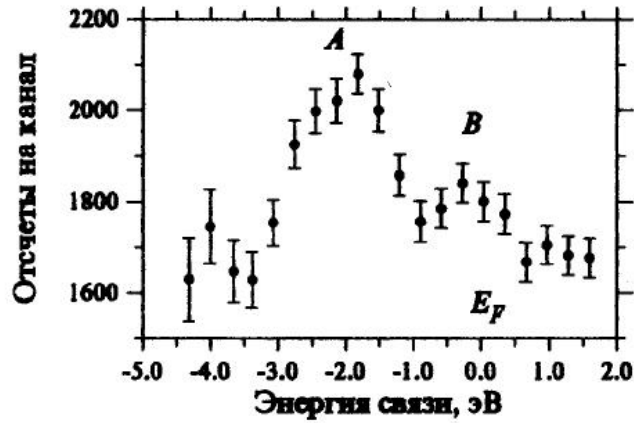


Рис. 1.7: $5f$ -Особенность в конверсионном электронном спектре ^{235m}U на титановой подложке.

ложение о существовании $5f$ -линии в UO_2 -подобном конверсионном электронном спектре и ее отсутствие в UO_3 -подобном спектре. Ожидаемая $5f$ -особенность впервые была обнаружена в работе [94] в конверсионном спектре ^{235m}U , измеренном при сборе изомера на поверхности Ti, когда конверсионный спектр стабильно имеет UO_2 -подобный характер. Была найдена относительная интенсивность « $5f$ »-линии: $P_{5f} = (4.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-3}$, что по порядку величины согласуется с $P_{5f}(\text{theor})$. В работе [23] статистика была улучшена, и результаты были уточнены. В работе [23] сравнивались конверсионные спектры ^{235m}U , измеренные при сборе изомера на поверхности Ti и Cu. При сборе изомера на поверхности Cu, в отличие от Ti, спектр стабильно имеет UO_3 -подобный вид. $5f$ -особенность была обнаружена в конверсионном спектре " UO_2 " (рис. 1.7) и никаких ее следов не найдено в спектре " UO_3 ". Неожиданно $5f$ -особенность оказалась представлена двумя пиками (A и B на рис. 1.7) вместо одного. Для пиков A и B были найдены следующие относительные интенсивности, энергии связи и ширины:

$$P_A = (0.98 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}, \quad E_A = 1.7 \pm 0.4 \text{ эВ}, \quad \Delta\Gamma_A \approx 1.4 \text{ эВ};$$

$$P_B = (0.26 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}, \quad E_B = 0.0 \pm 0.4 \text{ эВ}, \quad \Delta\Gamma_B \approx 1.0 \text{ эВ}.$$

Интенсивность, положение и ширина компоненты A хорошо согласуется с величинами, которые следовало бы ожидать для $5f$ -линии, компонента B, возможно, связана с электронами орбитали, имеющей небольшую примесь $6p$ -электронной плотности.

В работе [24] впервые опубликованы UO_2 -подобные конверсионные спектры ^{235m}U при сборе изомера на поверхности металлических подложек Zr, Ti и U. Основное внимание уделяется обнаруженной в этой работе двойной структуре пика валентной зоны (не пу-

тать с двойной структурой $5f$ -особенности), которая, по крайней мере отчетливо, не проявляется в рентгено-электронных спектрах кристаллического UO_2 . Однако, как отмечается в работе [24], в He[II]-фотоэлектронном спектре UO_2 [95] такая структура разрешена, поэтому наличие двойной структуры в области валентной зоны согласуется с интерпретацией конверсионных электронных спектров как спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в состоянии, характерном для UO_2 .

Параллельно с накоплением экспериментальных результатов в КЭС $^{235\text{m}}\text{U}$ шло развитие методики количественного исследования структуры конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ (которая в завершённом виде представлена в данной диссертации). В частности, в работах [96, 20] нами была введена методика вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов из конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, но пока без достаточно последовательного обоснования и без оценок методических ошибок. В работах [97, 98] развитая методика была применена к анализу двойной структуры « $6p_{1/2}$ »-пика в конверсионных спектрах фторида изомера урана, полученных ранее в работах [6, 73].левой (низкоэнергетической) компоненте отвечает энергия связи 31.3 ± 0.2 эВ, правой — 28.3 ± 0.2 эВ, отношение интенсивности правой компоненты к интенсивности левой компоненты составляет 1.5 ± 0.2 . Сопоставимые интенсивности компонент указывают на очень высокую степень взаимодействия $U6p_{1/2}$ - и $F2s$ -электронов, что ведет к образованию внутренних валентных МО.

Основной вывод, который можно сделать из обзора экспериментальных работ данного раздела, состоит в том, что в настоящее время удастся надежно измерять конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$, разрешенные на отдельные линии, и структуры таких спектров сильно зависит от химического состояния изомера урана, причем наиболее сильные эффекты *качественно* интерпретируются как обусловленные взаимодействием электронов заполненных оболочек соседних атомов с образованием внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВМО). В связи с этим актуальным является переход к регулярному *количественному* исследованию этих эффектов, чему, главным образом, и посвящена данная диссертация. Как отмечается в работе [86]: “На данном этапе задача сводится к развитию экспериментальной методики количественной оценки наблюдаемых конверсионных линий в существующих фоновых условиях”.

1.6 Сравнение КЭС изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ с другими методами исследования ВМО тяжелых элементов

Конверсионная электронная спектроскопия изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ может быть использована для анализа электронной структуры соединений урана в диапазоне энергий связи электронов приблизительно от 40 эВ до уровня Ферми, но, видимо, наиболее полезной она может оказаться в изучении структуры ВМО в диапазоне энергий связи электронов $\sim 35\text{--}10$ эВ. Поэтому мы ограничимся сравнением КЭС изомера урана с другими методами в исследовании этой задачи. Вопрос состоит в том, насколько та информация, которую может дать КЭС $^{235\text{m}}\text{U}$, доступна для других методов исследования электронной структуры вещества. В исследовании этого вопроса мы будем исходить из предположения, что парциальные вероятности конверсии пропорциональны электронной плотности на ядре [84, 86] и имеется методика количественного исследования структуры конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ (которая развита в настоящей диссертации).

В работе [84] метод КЭС кратко сравнивается с девятью другими методами или явлениями, которые можно использовать в анализе электронной структуры соединений. Мы остановимся только на трех методах, дающих информацию, наиболее близкую по характеру к информации, получаемой методом КЭС — это рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС), рентгеновская эмиссионная (или просто рентгеновская) спектроскопия и Оже-спектроскопия.

1.6.1 Рентгеноэлектронная спектроскопия

Методу РЭС посвящен ряд монографий [99–104]. Спектры РЭС соединений урана широко изучались, упомянем только те, которые особенно важны для данной диссертации [87, 88, 91, 105–108].

Кинетическая энергия фотоэлектронов, выбиваемых рентгеновскими квантами из атома или молекулы, определяется уравнением, совершенно аналогичным уравнению (1.1) для энергии конверсионного электрона. Разница состоит лишь в том, что в случае фотоэффекта $\hbar\omega$ должно означать энергию рентгеновского кванта. Таким образом, распределение интенсивностей электронных пиков в спектрах РЭС определяется распределением электронной плотности по энергиям связи, и в этом смысле между спектрами РЭС и КЭС имеется глубокая аналогия.

Интенсивность линии спектра РЭС, отвечающей электронам некоторой молекулярной

орбитали ϕ_ν , в первом приближении пропорциональна сечению фотоионизации данной орбитали, которое, в свою очередь, может быть записано в приближении МО ЛКАО как [101, Гл. 2, ф-ла (55)]

$$\sigma(\phi_\nu) = N_\nu \sum_j P_j^\nu \sigma_j, \quad (1.18)$$

где N_ν — полная заселенность МО ϕ_ν , P_j^ν — вклад j -й атомной орбитали в ϕ_ν -орбиталь, σ_j — одноэлектронное сечение фотоионизации³ j -й атомной оболочки в изолированном атоме (j пробегает атомные оболочки разных атомов, входящих в молекулу). Как следует из формулы (1.18), интенсивности линий спектра РЭС, вообще говоря, дают интегральную характеристику МО ϕ_ν (по крайней мере, если не интересоваться угловым распределением фотоэлектронов). Информация о структуре МО, то есть о величинах P_j^ν , может быть получена только в том случае, если одно из сечений фотоионизации σ_j сильно преобладает над остальными. Такие случаи встречаются. Например, в валентной зоне оксидов урана выделяется вклад $5f$ -электронов урана, так как $U5f$ -электроны имеют во много раз большее сечение фотоионизации, чем $U6d$ -, $U6s$ - и $O2p$ -электроны. Однако в области ВВМО соединений урана, и, в частности — оксидов, ситуация иная. Согласно [109] одноэлектронные сечения фотоионизации $6p$ -электронов урана и $2s$ -электронов кислорода следующие:

$$\sigma(U6p_{1/2}) = 0.1006; \quad \sigma(U6p_{3/2}) = 0.1505; \quad \sigma(O2s) = 0.1345,$$

где в качестве единицы измерения сечения используется одноэлектронное сечение $\sigma(C1s)$. Видно, что все сечения $\sigma(U6p_{1/2})$, $\sigma(U6p_{3/2})$ и $\sigma(O2s)$ имеют один порядок величины. Поэтому, рассматривая некоторую линию или группу линий спектра РЭС в области ВВМО, например группу " $O2s$ " соединения γ - UO_3 , (рис. 1.6b(1)), нет простой возможности сказать, с чем она связана: с атомными ли электронами $O2s$, с МО, образованными смесью $U6p$ и $O2s$ -электронов, и если эти линии связаны с молекулярными орбиталями, то каков вклад в нее $O2s$ -электронов, а каков — $U6p$ -электронов. С использованием одних только данных спектроскопии РЭС эти линии не могут быть однозначно идентифицированы. Сложную структуру спектров РЭС можно связать с образованием ВВМО только благодаря привлечению квантово-химических расчетов электронной структуры соединений и тщательному сопоставлению таких расчетов с экспериментальными спектрами РЭС [88, 110].

³Сечение, отнесенное к одному электрону на атомной орбите, аналог одноэлектронной вероятности конверсии.

Принципиально иная ситуация имеет место для спектров КЭС изомера $^{235\text{m}}\text{U}$. В то время как энергетическая структура спектров КЭС подобна спектрам РЭС, интенсивности линий спектра КЭС формируются совсем по-другому. Согласно интерпретации спектров КЭС $^{235\text{m}}\text{U}$ в терминах заполнения центральных амплитуд (формула (1.12)) или в терминах чистых заселенностей по Малликену (формула (1.16)), процесс конверсии избирательно выделяет вклад $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронов из гибридных молекулярных орбиталей соединения, в которое входит уран. В частности, коль скоро в области "O2s" конверсионного спектра имеет место интенсивная линия, то можно заключить, что в этой области энергий имеется гибридная МО, которая частично заселена $6p$ -электронами урана.

Если сравнивать между собой конверсионные спектры изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ входящего в состав различных соединений, то можно проследить за изменением интенсивности некоторых характерных линий конверсионного спектра, и на этом основании сделать заключения об изменении парциальных заселенностей соответствующих МО электронами урана. Из-за невозможности разделения вклада $6p$ -электронов урана и $2s$ -электронов кислорода в интенсивностях линий обычных спектров РЭС, такая информация не может быть получена в спектроскопии РЭС.

В РЭС существует принципиальная возможность выделения парциальных вкладов орбиталей урана, если изучать угловые распределения фотоэлектронов. Однако такие исследования сложны, и пока, насколько известно автору, не проводились. В обычном варианте спектроскопии РЭС невозможно получить информацию о структуре ВМО соединений урана, доступную методу КЭС.

1.6.2 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия

В отличие от спектроскопии РЭС и КЭС рентгеновская эмиссионная спектроскопия [111–114] не дает информации об абсолютных величинах энергий связи электронов на атомных или молекулярных орбиталях. Из рентгеновских спектров можно получить только величины, приблизительно соответствующие разностям энергий связи. Это, конечно, является недостатком метода. Однако этот недостаток является второстепенным по сравнению с достоинством метода, которое заключается в том, что подобно спектроскопии КЭС рентгеновская спектроскопия чувствительна к парциальным вкладам атомных электронов в молекулярные орбитали. Действительно, процесс излучательного рентгеновского перехода локализован в объеме одного атома, поэтому в серию рентге-

новских линий, которая образуется при заполнении вакансии в одной из внутренних оболочек некоторого атома, дают вклад атомные электроны этого же атома. Интенсивности рентгеновских линий оказываются пропорциональными парциальным заселенностям МО атомными электронами, и к тому же подобно спектрам КЭС имеется избирательность к вкладам АО определенного типа из-за дипольного правила отбора $\Delta l = \pm 1$. Особенно просты для изучения рентгеновские K -серии легких элементов. Они напоминают своей простотой спектры КЭС, и дают ясную картину распределения p -парциальных заселенностей по молекулярным орбиталям. Однако по мере увеличения атомного номера элемента растет естественная ширина K -оболочки атома, поэтому в рентгеновских K -спектрах начинает падать разрешение. Помимо этого нарастают трудности с возбуждением K -оболочки. Для более тяжелых атомов приходится переходить к анализу L -серий, которые, однако, имеют более сложную структуру, затем M -серий и т. д. В результате при изучении структуры валентных оболочек для тяжелых элементов приходится иметь дело с очень сложными рентгеновскими спектрами.

По-видимому в связи со сложностью интерпретации, имеется лишь очень немного работ, в которых исследуются рентгеновские эмиссионные спектры валентных электронов урана. В работах [115, 116] исследовались $M_V(3d_{5/2})$ рентгеновские эмиссионные полосы. В работе [115] были обнаружены изменения формы спектра для переходов типа (валентная полоса) $\rightarrow 3d_{5/2}$ в оксидах UO_2 , U_3O_8 и UO_3 , но ввиду слабого разрешения структуры не предпринимались попытки дать интерпретацию наблюдаемому явлению. В работе [116] в спектрах металлического урана и UO_2 была выделена слаборазрешенная линия, соответствующая переходу $5f \rightarrow 3d_{5/2}$, переходы вида $6p \rightarrow 3d_{5/2}$ не идентифицированы.

В работах [117, 118] проводилось исследование ультрамягких рентгеновских $O_{4,5}(5d_{3/2,5/2})$ -спектров урана (диапазон энергий $65 < h\nu < 120$ эВ) в оксидах UO_2 и γ - UO_3 . В работе [117], несмотря на высокое аппаратное разрешение (0.5 эВ), не удалось получить спектр, разрешенный на линии, отвечающие отдельным атомным или молекулярным орбиталям и дать адекватную интерпретацию изменениям формы спектров UO_2 и γ - UO_3 .

В работе [118] измерения проводились с аппаратным разрешением 0.3 эВ. В этой работе впервые удалось выделить особенности спектра, которые были связаны с рентгеновскими переходами с отдельных молекулярных орбиталей на вакансии в оболочках $5d_{3/2}$ и $5d_{5/2}$. Энергии, при которых появляются особенности рентгеновских спектров,

были сопоставлены с разностями энергий связи $5d_{3/2,5/2}$ -электронов и различных пиков в области энергий связи 35–0 эВ оксидов UO_2 и $\gamma-UO_3$ по данным РЭС. Было найдено разумное соответствие тех и других, тем самым удалось дать адекватное объяснение основным деталям рентгеновских спектров. В частности, было показано, что структура рентгеновских спектров UO_2 и $\gamma-UO_3$ не может быть понята, если не принимать во внимание образование ВВМО при гибридизации $6p$ -электронов урана и $2s$ -электронов кислорода. Это является прямым доказательством образования ВВМО в соединениях урана наряду с результатами КЭС [91, 92].

Если бы было возможно определить относительные интенсивности рентгеновских линий в таких спектрах, какие были измерены в работе [118], то можно было бы приступить к изучению парциальных заселенностей молекулярных орбиталей электронами урана с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Однако структура этих спектров сложна, так что пока трудно ставить вопрос об ее количественном исследовании.

1.6.3 Оже-спектроскопия

Оже-переход с внешних оболочек атома на внутренние оболочки или между внутренними оболочками атома локализован в объеме атома, совершающего переход, поэтому интенсивности Оже-линий, подобно линиям спектра КЭС или рентгеновского эмиссионного спектра, чувствительны к парциальным заселенностям молекулярных орбиталей атомными электронами. Однако из-за того, что в формирование Оже-спектра вовлечено большое количество переходов, Оже-спектры часто имеют очень сложную структуру и поэтому трудны для интерпретации. Видимо по этой причине имеется очень мало измерений Оже-спектров актиноидов [119]. С другой стороны, например в отношении оксидов урана, в принципе имеется интересная возможность изучить с помощью Оже-спектроскопии парциальные заселенности ВВМО электронами $O2s$, то есть посмотреть на те же орбитали, которые формируют конверсионный спектр изомера урана, не со стороны урана, а со стороны кислорода [120].

Оже-спектр кислорода состоит из трех частично накладывающихся друг на друга Оже-полос: KL_1L_1 , KL_1L_{23} и $KL_{23}L_{23}$ [121]. Информация о заселенностях ВВМО оксидов урана $2s$ -электронами кислорода содержится в полосах KL_1L_1 , KL_1L_{23} . Пусть $S(E)$ — плотность распределения $O2s$ -состояний по энергиям связи, а $P(E)$ — плотность распределения $O2p$ -состояний. Тогда (с точностью до сдвига по энергии и в нерелятивистском приближении) форма спектров KL_1L_1 - и KL_1L_{23} -полос, соответственно, имеет вид

$S(E) \circ S(E)$ и $S(E) \circ P(E)$, где символ (\circ) обозначает свертку. Так как ширина $2p$ -зоны кислорода составляет по крайней мере несколько электрон-Вольт, то спектр KL_1L_{23} -полосы, фактически, представляет собой спектр распределения $O2s$ -плотности, измеренный с плохим разрешением, а спектр KL_1L_1 -полосы будет иметь достаточно сложный вид, если только $O2s$ -электронная плотность не представлена одной-единственной узкой зоной. Если все три полосы Оже-спектра кислорода измерены достаточно аккуратно (имеется в виду, прежде всего, адекватное вычитание неупругого и других фонов) и с достаточно хорошей статистикой, то можно выполнить операции обратной свертки и определить вид функции $S(E)$.

Насколько нам известно, такая программа в отношении оксидов урана еще не выполнена в полной мере. Однако в работе [120] уже было показано, что вид полос KL_1L_1 и KL_1L_{23} не согласуется с предположением о квазиатомном характере распределения $O2s$ -электронной плотности в кристалле UO_2 , что, с одной стороны, является еще одним прямым подтверждением формирования ВВМО, а с другой — показывает перспективность данной методики.

Таким образом, РЭС, рентгеновская эмиссионная и Оже-спектроскопия не могут (пока) дать экспериментальную информацию, которая доступна методу КЭС изомера ^{235m}U . Оже-спектры кислорода в соединениях с ураном в принципе могут дать информацию лишь дополнительную к данным КЭС ^{235m}U (надо, впрочем, заметить, что данные КЭС гораздо проще интерпретировать). В то же время, информация о парциальных вкладах атомных электронов урана в ВВМО весьма важна для проверки вычислительных моделей квантовой химии и для развития теоретических представлений о природе химической связи тяжелых элементов. В этом заключается ценность КЭС изомера ^{235m}U как метода исследования электронной структуры вещества. Следует отметить, что для исследования электронной структуры соединений необходимо использовать информацию всей совокупности методов (РЭС, рентгеновская и Оже-спектроскопия) и спектроскопия КЭС является важным дополнением к этим методам.

1.7 Трудности КЭС изомера урана-235

К середине 80-х годов в конверсионной спектроскопии изомера урана сложилась ситуация, которая казалась вполне благополучной. С одной стороны, теория и экспери-

менты по изменениям постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$ находились в разумном согласии (см. раздел 1.4.4), что давало основу для интерпретации конверсионных спектров изомера урана в терминах распределения электронных плотностей. С другой стороны, были получены разрешенные на отдельные линии конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ (см. раздел 1.5), и была понята ценность метода КЭС в изучении структуры ВМО соединений урана (см. разделы 1.5 и 1.6). Актуальным стало развитие основ метода КЭС изомера урана как регулярного количественного метода исследования электронной структуры вещества, для чего представлялось достаточным развить методику количественного исследования структуры конверсионных спектров. Ситуация осложнилась в 1989 г. после результатов работы В. В. Кольцова и А. А. Римского-Корсакова [122, 123] и последовавшей за ними работы В. Ю. Добрецова [124].

1.7.1 Торможение распада изомера урана в серебре

До 1989 г. экспериментальные работы, в которых изучалась конверсия $^{235\text{m}}\text{U}$, так или иначе были основаны на непосредственной регистрации конверсионных электронов. При этом вклад в наблюдаемую электронную активность дают только самые верхние слои вещества, в которое имплантирован изомер (не более нескольких десятков ангстрем). Целью работы [122] было изучение распада изомера урана при внедрении атомов в вещество на большую глубину (более 1000 \AA). Для исследования была выбрана хорошо проводящая среда (серебро), так как авторы имели в виду обнаружить влияние подавления резонансной переходу моды нулевых колебаний электромагнитного поля проводящим окружением на вероятность конверсионного перехода.

Идея проведенных экспериментов состоит в следующем. 1) Приготавливаются два идентичных образца в виде слоев серебра на несущей подложке (вольфрам), внутри которых находятся отдельные атомы $^{235\text{m}}\text{U}$. 2) В образце 1 производится удаление серебра так, что атомы урана оказываются на поверхности несущей подложки (термическое распыление серебра в вакууме). С этого момента измеряется кривая распада образца 1 (в вакууме, с помощью канального электронного умножителя ВЭУ-6), а изомер урана в образце 2 по-прежнему “похоронен” в слое серебра. 3) Через некоторое время серебро удаляется и в образце 2, после чего для него так же регистрируется кривая распада. Если внутри слоя серебра переход *не* подавляется, то кривая 2 будет продолжением кривой распада 1. Если же подавление имеет место, то между этими кривыми образуется ступенька, вызванная разным для образцов временем пребывания урана в серебре.

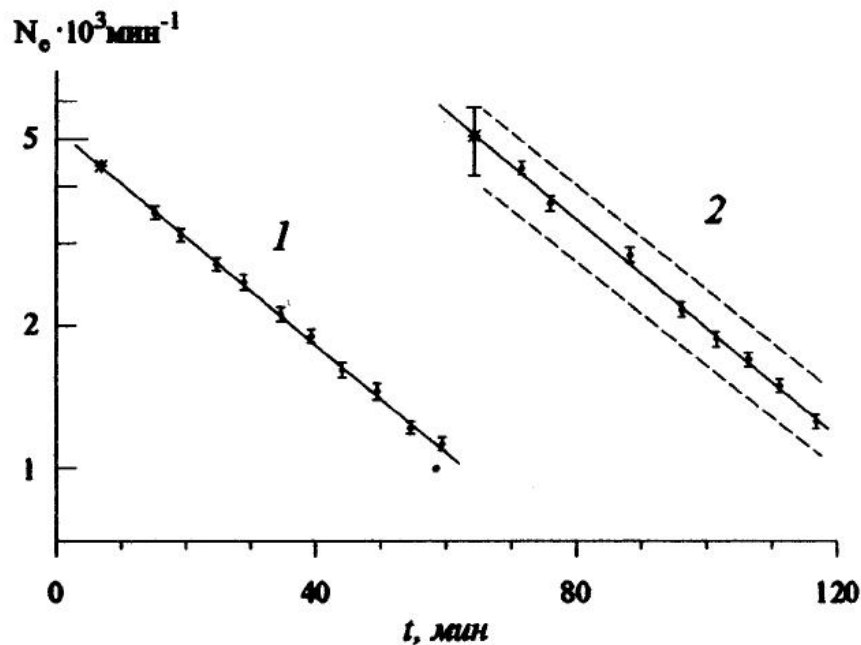


Рис. 1.8: "Эффект ступеньки" [122]. Зависимость скорости счета электронов N_e от времени для первого и второго образца. Разница во времени выдержки образцов 1 и 2 в серебре 58 мин. Звездочки на экстраполированных участках кривых — моменты удаления серебра с образцов.

Для приготовления образцов на вольфрамовую подложку вакуумным напылением наносился слой серебра ($\sim 1000 \text{ \AA}$), затем на него электрическим полем собирался изотоп ^{235m}U от слоя ^{239}Pu (в аргоне, 1 атм), а полученный препарат снова запылялся серебром ($\sim 1000 \text{ \AA}$). Для контроля количества изотопа ^{235m}U вместе с изотопом ^{235m}U тем же способом в образец вводился ^{237}U (получается при α -распаде ^{241}Pu), контроль количества осуществлялся по γ -линиям ^{237}U γ_{59} и γ_{208} .

В работе [122] было проведено 15 измерений. Был обнаружен искомый разностный эффект, но величина его оказалась плохо воспроизводимой, она колеблется от максимально возможной, что соответствует полной остановке распада ^{235m}U в серебре (в пределах ошибок измерений) до отсутствия эффекта ступеньки. На рис. 1.8 показан эффект ступеньки для одного из удачных экспериментов [122].

В работе [123] методика была модифицирована. Эксперименты теперь проводились с тремя или четырьмя идентичными образцами, причем один из образцов использовался для проведения рентгеноструктурного анализа пленки серебра. Помимо распадных кривых измерялись интегральные спектры энергий электронов, покидающих образец. Это делалось с целью контроля идентичности структуры поверхностных слоев содержащих

Таблица 1.8: Величина R эффекта ступеньки, полученная при времени T выдержки ^{235}mU в серебре и относительная (в процентах) интенсивность J рефлексов от различных атомных плоскостей решетки серебра. Интенсивность наиболее сильного рефлекса принята за 100%.

| $J(111)$ | $J(200)$ | $J(220)$ | $J(311)$ | $J(420)$ | $T_{\text{мин}}$ | R |
|----------|----------|----------|----------|----------|------------------|----------|
| 14 | 65 | 100 | 10 | 41 | 60 | 1.1(0.1) |
| 18 | 100 | 10 | 4 | 21 | 8 | 1.0(0.1) |
| 18 | 100 | 10 | 5 | 44 | 62 | 1.1(0.1) |
| 15 | 100 | 16 | 7 | 60 | 65 | 1.1(0.1) |
| 10 | 100 | 19 | 6 | 28 | 62 | 1.0(0.1) |
| 10 | 100 | 6 | 5 | 30 | 75 | 0.9(0.2) |
| 5 | 100 | 35 | 4 | 100 | 61 | 1.1(0.2) |
| 5 | 100 | 17 | 2 | — | 61 | 0.8(0.1) |
| 2 | 100 | 9 | — | 9 | 61 | 1.4(0.3) |
| 1 | 100 | 2 | — | — | 60 | 1.0(0.1) |
| — | 100 | 7 | — | 8 | 75 | 2.0(0.3) |
| — | 100 | 12 | — | 12 | 61 | 1.0(0.1) |
| — | 100 | 3 | — | 8 | 62 | 1.8(0.5) |

изомер в образцах 1, 2, 3.

Выяснилось, что структура слоя серебра плохо воспроизводится в экспериментах, при этом величина эффекта ступеньки имеет тенденцию коррелировать с ориентацией кристаллитов в серебре (табл. 1.8). Величина эффекта ступеньки не нарастает экспоненциально по мере выдержки изомера урана в серебре, как это должно было бы быть (табл. 1.9). Последнее означает, что если распад изомера урана действительно тормозится в серебре, то только на начальном этапе выдержки, а спустя некоторое время (20–60 мин) возобновляется с нормальной скоростью.

Авторы [122, 123] высказали предположение, что источником невоспроизводимости эффекта и “нежелания” ступеньки нарастать экспоненциально во времени являются процессы диффузии изомера урана к границам зерен серебра или на поверхность образца (последнее было подтверждено экспериментально). В результате трактовка результатов экспериментов остается не вполне однозначной, и авторы вынуждены констатировать [123], что “нет несомненного экспериментального доказательства наличия задержки распада”. Надо отметить, что обоснованных предложений других эффектов, которые могли бы эмулировать наблюдаемые явления (эффект ступеньки плюс результаты многих контрольных экспериментов, выполненных авторами [122, 123]), тоже пока нет.

Таблица 1.9: Величина R эффекта ступеньки, полученная при времени T_1 и T_2 выдержки $^{235\text{m}}\text{U}$ в серебре в экспериментах с тремя одновременно приготовленными образцами, и относительная интенсивность J рефлексов от разных атомных плоскостей серебра.

| $J(111)$ | $J(200)$ | $J(220)$ | $J(311)$ | $J(420)$ | T_1 мин | R | T_2 мин | R |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 100 | 12 | — | 1 | 3 | 63 | 1.0(0.2) | 128 | 0.9(0.2) |
| 8 | 29 | 100 | 10 | 73 | 15 | 1.0(0.1) | 66 | 1.3(0.2) |
| 3 | 5 | 100 | 8 | 18 | 15 | 1.4(0.3) | 30 | 1.3(0.2) |
| 18 | 100 | 45 | 18 | 33 | 15 | 1.2(0.2) | 63 | 1.6(0.3) |
| 16 | 100 | 29 | 6 | 40 | 62 | 1.3(0.1) | 123 | 1.3(0.2) |
| 11 | 100 | 12 | 13 | 25 | 43 | 1.1(0.2) | 90 | 1.0(0.1) |
| 9 | 100 | 27 | 13 | 40 | 46 | 1.0(0.2) | 112 | 1.0(0.2) |
| 7 | 100 | 4 | 2 | 25 | 49 | 1.2(0.1) | 117 | 1.1(0.1) |
| 3 | 100 | 3 | — | 3 | 60 | 2.7(0.6) | 108 | 3.5(0.3) |

Таблица 1.10: Величина R эффекта ступеньки в зависимости от времени T выдержки $^{235\text{m}}\text{U}$ в NaCl.

| T , мин | R | T , мин | R |
|-----------|----------|-----------|----------|
| 35 | 1.1(0.2) | 69 | 1.2(0.2) |
| 44 | 1.0(0.2) | 74 | 1.2(0.1) |
| 64 | 1.2(0.2) | | |

В работе [123] были также проведены эксперименты с NaCl вместо Ag в качестве среды для имплантации изомера урана (табл. 1.10). Авторы трактуют результаты этих экспериментов как свидетельство отсутствия эффекта задержки распада в NaCl.

Итак, в работах [122, 123] экспериментально получено указание на возможность глубокого торможения, вплоть до полной остановки, распада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в матрице серебра, хотя полученные результаты имеют косвенный характер и их нельзя считать экспериментальным доказательством существования эффекта.

1.7.2 Некоторые попытки объяснения торможения распада $^{235\text{m}}\text{U}$ в серебре.

Предполагаемое глубокое торможение распада $^{235\text{m}}\text{U}$ [122, 123] не укладывается в рамки развитой к моменту проведения этих работ теории [62, 84–86]. Вслед за публикацией [122, 123] вышел ряд работ, в которых предпринимались попытки объяснить это явление [29, 35, 124–128].

В работе [125] была рассмотрена возможность объяснения торможения распада чисто химической перестройкой оболочки атома урана. В отличие от работ [62, 85] при определении изменений постоянной распада учитывался эффект участия $6p$ -оболочек атома урана в химической связи. Для этого был произведен расчет электронной структуры $U-Ag$ кластеров UAg_4 (тетраэдр), UAg_6 (октаэдр), UAg_8 (куб), UAg_{12} (кубооктаэдр) в релятивистском варианте кластерной модели muffin-tin [129]. Электронные факторы конверсии были вычислены для muffin-tin-волновых функций урана. Для этого ряда конфигураций окружения изомера урана было найдено, что происходит не замедление, а ускорение распада, максимально — на величину 14%. Таким образом, глубокое подавление распада вследствие химической перестройки оболочки урана не подтверждается результатами теоретических расчетов.

В работе [128] для объяснения торможения было предложено гипотетическое изменение формы фотонного пропагатора в проводящей среде. Следствием предложенной теории является явление внутренней конверсии, стимулированной резонансным энергией перехода электромагнитным излучением, которое не наблюдалось в эксперименте. Поэтому пока трудно оценить предположения работы [128]. Мы не будем останавливаться на работах [126, 127], так как по утверждению одного из авторов (Е. В. Ткаля, частное сообщение) результаты этих работ нуждаются в существенном уточнении.

В работах [29, 35] эффект торможения связывается с очень интенсивным *неупругим* рассеянием конверсионных электронов ^{235m}U в металлах. Действительно, характерной кинетической энергии конверсионных электронов изомера урана 45–60 эВ соответствует де’Бройлевская длина волны 1.5–2 Å. В то же время длина пробега электронов с этой энергией до неупругого рассеяния в металлах очень мала — 3–5 Å в соответствии с расчетами [130] и до ~ 1 Å в соответствии с экспериментами [131, 132]. Длина неупругого пробега оказывается порядка де’Бройлевской длины волны электрона, и в этом смысле конечное состояние конверсионного перехода (конверсионный электрон в непрерывном спектре) является плохо определенным, что, в сущности, является причиной торможения распада. Точная количественная оценка величины подавления вероятности перехода в работах [29, 35] не дается.

Общепризнанного убедительного объяснения предполагаемый эффект глубокого торможения распада изомера ^{235m}U в серебре до сих пор не нашел.

1.7.3 Интерференционные эффекты при упругом рассеянии конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ на атомах окружения

В работах [84, 86] отмечалось, что на вероятностях конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ может сказаться упругое рассеяние конверсионных электронов на атомах окружения, но количественных оценок величины эффекта дано не было. Эффект аналогичен хорошо известному явлению EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [133, 134] в энергетических зависимостях сечений фотоионизации атомных оболочек рентгеновскими квантами. Упрощенно, суть эффекта (применительно к ядерной конверсии) сводится к следующему⁴ [133]. Волна де'Бройля электрона, испускаемого в процессе конверсии, доходит до соседних атомов, упруго отражается от них, возвращается к конвертирующему ядру и там интерферирует сама с собой, изменяя свою амплитуду на ядре. Изменение амплитуды состояний непрерывного спектра влечет изменение соответствующих матричных элементов перехода, и вместе с ними — вероятностей конверсии. Добавку к интерференционному эффекту дают вклады и от многократных рассеяний электрона.

Количественные оценки величины интерференционных эффектов в вероятностях конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ впервые были даны в работе В. Ю. Добрецова [124]. Так как одной из целей работы [124] было исследование возможности связи торможения распада [122, 123] с интерференционными эффектами, то объектом исследования был выбран уран в окружении серебра. Вычисления проводились для того же набора кластеров U-Ag, что и в работе [125]. Строился muffin-tin-потенциал в модели изолированной примеси урана в решетке серебра, и в этом потенциале прямо вычислялись релятивистские волновые функции непрерывного спектра конверсионных электронов. Фактически это означает, что было учтено не только однократное отражение электрона от потенциалов атомов-соседей, но и все возможные перерассеяния (непертурбативное описание). Было найдено, что интерференционные эффекты имеют весьма заметную амплитуду и очень чувствительны как к энергии ядерного перехода (или, что то же — к энергиям связи электронных оболочек), так и к расстоянию от ядра изомера до атомов окружения. На рис. 1.9а показана зависимость электронных факторов конверсии $w(6p_{1/2})$ и $w(6p_{3/2})$ и их парциальной суммы

$$w(6p) = \frac{n(6p_{1/2})w(6p_{1/2}) + n(6p_{3/2})w(6p_{3/2})}{n(6p_{1/2}) + n(6p_{3/2})},$$

⁴Рассматриваемая картина, фактически, соответствует пертурбативному описанию в первом порядке теории возмущений.

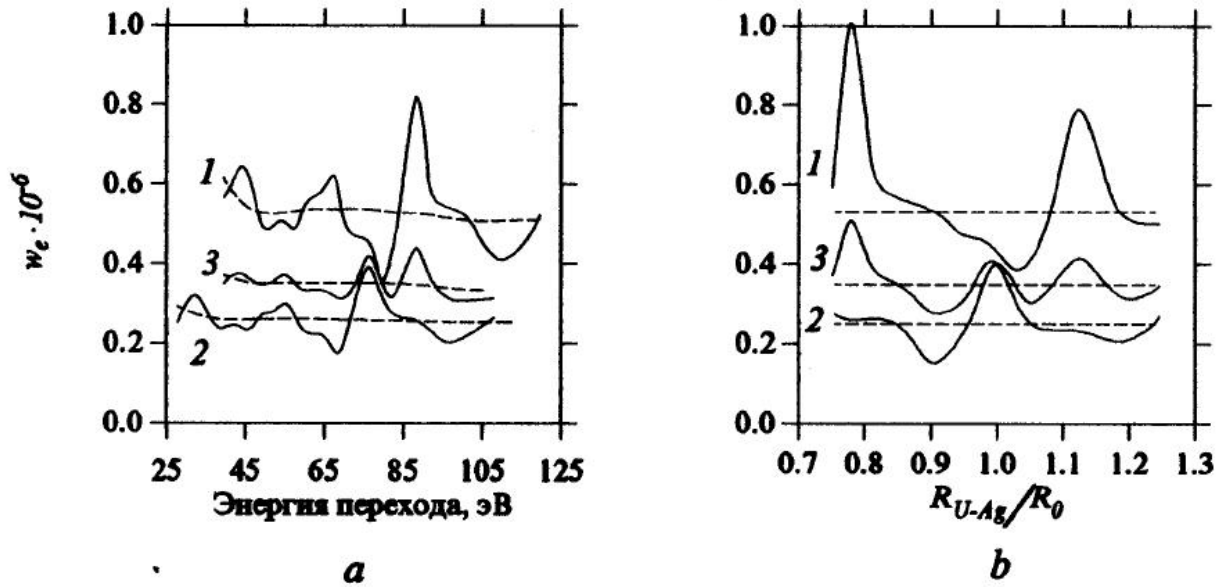


Рис. 1.9: Зависимость факторов конверсии изомера ^{235m}U в кластере UAg_{12} от энергии перехода (a) и расстояния $R_{\text{U-Ag}}$ (b).

где $n(6p_{1/2})=2$, $n(6p_{3/2})=4$, от энергии конверсионного перехода E для кластера UAg_{12} , что соответствует замещению ураном одного из атомов ГЦК-решетки серебра с параметром решетки $7.7217a_0$ (расстояние между ураном и серебром $R_0 = 5.4601a_0$). На рис. 1.9b показана зависимость $w(6p_{1/2})$, $w(6p_{3/2})$ и $w(6p)$ от расстояния между ураном и серебром $R_{\text{U-Ag}}$ в том же кластере UAg_{12} при фиксированной энергии ядерного перехода $E = 76.8$ эВ. Пунктиром показаны те же факторы конверсии для изолированного атома урана. Видно, что характерная амплитуда флуктуаций факторов конверсии $w(6p_{1/2})$ и $w(6p_{3/2})$ составляет около 50% невозмущенной величины в изолированном атоме, а парциальной суммы $w(6p)$ — около 25%. Для максимальных отклонений от невозмущенных величин были найдены значения:

$$\Delta_{6p_{1/2}} = \begin{pmatrix} +89 \\ -41 \end{pmatrix} \%, \quad \Delta_{6p_{3/2}} = \begin{pmatrix} +60 \\ -44 \end{pmatrix} \%, \quad \Delta_{6p} = \begin{pmatrix} +47 \\ -21 \end{pmatrix} \%$$

С появлением работы [124] ситуация в конверсионной спектроскопии ^{235m}U еще более усложнилась. С одной стороны, интерференционных эффектов, видимо, недостаточно для объяснения торможения распада изомера ^{235m}U в серебре. С другой стороны, в свете результатов работы [124] не совсем понятной становится стабильность постоянной распада изомера урана при сборе изомера на поверхность различных кристаллических субстратов.

Действительно, хотя работа [124] относится только к распаду изомера урана в окружении серебра, нет оснований сомневаться, что предсказанный интерференционный эффект

должен проявлять себя и во многих других случаях. Следовало бы ожидать, прежде всего, зависимости постоянной распада изомера от расстояния до атомов-соседей, или, что то же, от атомарной концентрации вещества субстрата. Можно ожидать, что характерные изменения постоянной распада изомера урана, связанные с этим фактором, будут иметь масштаб 10–20%, и химические изменения не будут заметны на этом фоне. Однако в действительности характерный масштаб изменений постоянной распада существенно меньше. Особенно показательна в этом смысле работа [78] (см. табл. 1.4), где изомер внедрялся в различные переходные металлы. Характерные флуктуации составили всего 1.4% (формула (1.4)), в то время как использованные материалы обладают большим разнообразием межатомных расстояний. Более того, хорошо видно, что наблюдаемые изменения постоянной распада связаны в значительной степени с химическими свойствами атомного окружения (см. рис. 1.2 и рис. 1.3), а не с чем-то еще. Экспериментально наблюдаемые изменения постоянной распада изомера урана скорее имеют преимущественно химическое происхождение, а интерференционные эффекты, видимо, проявляют себя по крайней мере в несколько раз слабее, чем можно ожидать.

Заметим, что в соответствии с работой [124] утрачивается прямая связь между интенсивностями линий конверсионного спектра и электронными плотностями на ядре, установленная ранее в работах [84, 86]. Тем самым, осложняется использование КЭС изомера урана для количественного исследования электронной структуры соединений, так как связь между электронной структурой и конверсионным спектром оказывается опосредованной сильными интерференционными эффектами, точный учет которых очень сложен.

Таким образом, современная ситуация в конверсионной спектроскопии изомера урана-235 выглядит следующим образом. С одной стороны, имеются косвенные указания на возможность глубокого торможения постоянной распада ^{235m}U , объяснение которого невозможно в рамках существующих представлений, и которое может указывать на неполноту существующей теории. С другой стороны, имеется широкий круг экспериментов (с распадом изомера урана вблизи поверхности образцов), в которых эти эффекты торможения, видимо, не проявляются. Более того, результаты этих экспериментов демонстрируют столь высокую стабильность постоянной распада, что это, видимо, входит в противоречие с оценкой величины интерференционных эффектов [124] при упругом рассеянии конверсионных электронов. Та же оценка величины интерференционных эффектов делает не совсем ясной степень обоснованности КЭС изомера урана как количественного метода

исследования электронной структуры соединений.

1.8 Постановка задачи работы

Остановимся на несоответствии ожидаемых масштабов интерференционных эффектов [124] с масштабом реально наблюдаемых изменений постоянной распада изомера урана при сборе изомера на поверхности кристаллических субстратов. Надо отметить, что изменения постоянной распада являются в данном случае не очень хорошим тестом для проверки теории. В работе [124] отмечалось, что экспериментально наблюдаемые интерференционные изменения постоянной распада изомера урана могут подавляться структурным разупорядочиванием атомного окружения урана. Нельзя также исключить возможность, что интерференция дает большие вклады в парциальные вероятности конверсии, относящиеся к отдельным АО, но эти вклады имеют противоположные знаки и взаимно уничтожаются. Гораздо более детальные данные дали бы наблюдения интенсивностей отдельных линий конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$ вместе с оценкой степени структурного разупорядочивания атомного окружения изомера урана в образцах. Эти соображения приводят к следующему уточнению постановки задачи в данной работе.

Прежде всего необходимо развить методику, позволяющую экспериментально измерять *абсолютные значения* парциальных вероятностей конверсии, относящихся к отдельным линиям конверсионного спектра изомера урана (для того, чтобы сравнивать интенсивности линий разных спектров), то есть развить методику количественного исследования структуры конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$. Основные задачи, которые необходимо для этого решить — это учет аппаратных и неупругих искажений конверсионных спектров. Затем с помощью новых количественных методов надо, прежде всего, исследовать собственно конверсионный процесс для $^{235\text{m}}\text{U}$. Для этого следует соотношения между интенсивностями конверсионных электронных линий сравнить с соответствующими ожидаемыми (на основании некоторых теоретических моделей) соотношениями электронных плотностей на ядре, и выяснить, насколько экспериментальные данные согласуются с предположением о пропорциональности вероятностей конверсии и электронных плотностей [84, 86]. Для решения этой задачи необходимо развить методику приготовления образцов с изомером урана в определенном химическом состоянии. В случае, если будут получены данные в пользу наличия пропорциональности, потребуется ответить на вопрос, почему предсказанные в работе [124] интерференционные эффекты не проявляются

в эксперименте. Только после этого КЭС изомера урана-235 можно будет практически применить к исследованию распределения электронной плотности в соединениях.

Глава 2

Экспериментальные методики и образцы

В данном разделе описаны основные экспериментальные методики, использованные в настоящей работе. В разделе 4.2 будут рассмотрены экспериментальные методики, связанные с измерением конверсионных электронных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ в определенном химическом состоянии.

2.1 Образцы

Для приготовления образцов, содержащих изомер $^{235\text{m}}\text{U}$, в настоящей работе использовалась методика, развитая в работах [73, 6], с небольшими модификациями и дополнениями. Изомер $^{235\text{m}}\text{U}$ получается как продукт α -распада ^{239}Pu , входящего в состав $^{239}\text{PuO}_2$, нанесенного тонким слоем (~ 20 мкг/см²) на внутреннюю поверхность платиновой полусферы радиусом 40 мм [64]. Атомы отдачи $^{235\text{m}}\text{U}$ в специальной камере приготовления образцов (рис. 2.1) электрическим полем собирались на металлические подложки, помещаемые вблизи центра полусферы.

Сбор изомера урана проводился в газовой атмосфере при давлении $7 \cdot 10^3$ Па. В качестве газа использовались кислород, азот, смеси кислорода и азота в разных пропорциях, воздух, аргон и гелий. Оказалось, что химическое состояние атомов изомера урана на поверхности металлов слабо зависит от состава газа в камере накопления, о чем можно судить по структуре получаемых конверсионных спектров, а определяется, главным образом, материалом подложки и, в некоторых случаях, током разряда в камере накопления (см. разделы 4.1 и 4.2). Все экспериментальные результаты, представленные в

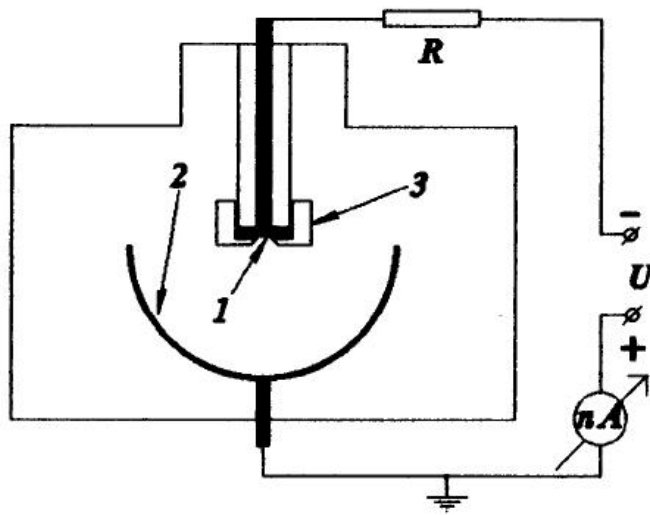


Рис. 2.1: Схема камеры приготовления образцов [73, 6]: 1 — образец; 2 — платиновая сфера со слоем ^{239}Pu ; 3 — тефлоновая маска; R — ограничивающее сопротивление 1–10 ГОм; nA — наноамперметр; U — источник постоянного напряжения. Не показаны патрубки насоса, напуска газа и манометр.

данной работе, получены при сборе изомера в атмосфере воздуха. Размер рабочей части образцов ограничивался маской из тефлона с прямоугольной щелью размером $0.5 \times 5 \text{ мм}^2$ или $1.5 \times 5 \text{ мм}^2$. Типичное время сбора атомов изомера составляет 40 мин, ток разряда в камере накопления мог регулироваться в пределах 1–5 нА за счет изменения разности потенциалов U между образцом и сферой с ^{239}Pu , при этом разность потенциалов регулировались вблизи 1 кВ (минус на образце). Перед каждым циклом сбора изомера урана поверхность металлических образцов стандартно обрабатывалась — сначала обезжиривалась ацетоном и спиртом, а затем механически чистилась лезвием из инструментальной стали. Так как в данной работе использовались подложки из мягких металлов (Cu и In), следов железа от стального лезвия на образцах не оставалось. Существенно, что после такой обработки поверхность образцов остается шероховатой. Этот факт учитывался при анализе экспериментального материала (см. приложение А и раздел 3.4). Состав поверхности образцов после сбора изомера контролировался методом рентгеноэлектронной спектроскопии (на спектрометре HP 5950A [135] с возбуждением фотоэлектронов монохроматизированным $\text{Al } K_{\alpha}$ -излучением) и по α -активности ^{239}Pu . Загрязнение поверхности плутонием, продуктами разложения тефлона или следами железа (на уровне 1 ат.%) не обнаружено. Полная активность образца сразу после окончания сбора изомера составляла обычно величину порядка 10^5 конверсионных распадов изомера урана в секунду. В электронный спектрометр образцы переносились по воздуху после разгерметизации ка-

меры накопления.

В описанных условиях сбора оценим, с какой характерной энергией атомы изомера достигают поверхности образца. Нетрудно показать, что эта энергия по порядку величины равна

$$\mathcal{E} \sim e \cdot E_{spec} \cdot l \cdot \delta^{-1}, \quad (2.1)$$

где e — заряд электрона, E_{spec} — напряженность электрического поля вблизи поверхности образца, l — средняя длина свободного пробега атомов изомера в газовой атмосфере камеры накопления, а δ — средняя доля энергии, которую теряет атом урана при столкновении с молекулами газа. В формуле (2.1) предполагается, что изомер достигает поверхности в виде одиночных однократно заряженных ионов. Поле вблизи поверхности образца можно оценить как поле вблизи внутреннего электрода сферического конденсатора с радиусами обкладок $R_1 = 1$ мм и $R_2 \gg R_1$ и разностью потенциалов между ними $\Delta U = 1$ кВ. Тогда нетрудно найти, что $E_{spec} \sim \Delta U/R_1 = 10^4$ В·см⁻¹. Для приблизительной оценки l воспользуемся длиной пробега атомов Ag в атмосфере N₂. Эту величину можно получить через известный коэффициент диффузии Ag в N₂ [136]. Для давления $7 \cdot 10^3$ Па нетрудно получить $l \sim 5 \cdot 10^{-4}$ см. Предполагая $\delta \sim 0.1$ с помощью формулы (2.1) получим $\mathcal{E} \sim 50$ эВ.

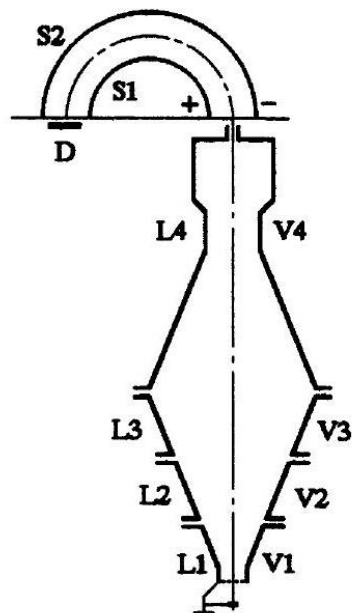
Рассмотрим структуру образцов, приготовленных по описанной выше методике. При сборе изомера урана на поверхности металлического образца атомы изомера в первую очередь достигают не поверхности металла, а сорбированной на поверхности металла пленки углеводородных загрязнений. В приложении А описана разработанная специально для данной работы методика анализа поверхностных пленок на кристаллических субстратах с плоской и шероховатой поверхностью методом РЭС и результаты исследования с помощью этой методики характеристик пленок углеводородных загрязнений для образцов из меди, прошедших типичный 40-минутный цикл накопления изомера урана. Толщина сорбированной пленки составляет около 15 Å (с методической ошибкой, выражаемой мультипликативным фактором порядка 2), суммарная атомарная плотность атомов кислорода и углерода примерно равна атомарной плотности медной подложки ($8.5 \cdot 10^{22}$ см⁻³), при этом атомы кислорода и углерода в пленке присутствуют в равных концентрациях (в пределах статистической ошибки). Кроме углерода и кислорода в пленке присутствует водород, но его количество неизвестно, так как водород практически не дает характеристических линий в РЭС-спектре. Таким образом, толщина сорбированного слоя оказывается 5–10 моноатомных слоев. Уран обладает крайне высокой активностью

по отношению к связыванию с кислородом. Например, при давлении O_2 $2.5 \cdot 10^{-5}$ Торр чистая металлическая поверхность урана покрывается слоем UO_2 толщиной в несколько моноатомных слоев за 1 сек [105]. Учитывая, что атомы урана достигают поверхности углеводородной пленки с энергией всего порядка 50 эВ, можно ожидать, что в описанных условиях атомы изомера с большой вероятностью окажутся связанными с кислородом, который присутствует в сорбированной пленке. Это предположение вполне подтверждается структурой конверсионных спектров (см. раздел 4.2), которая говорит о химической связи урана с кислородом и не содержит никаких признаков наличия изомера урана в состоянии, близком к металлическому. Таким образом, мы предполагаем, что используемые нами образцы представляют собой некоторую смесь оксидов урана, локализованную в углеводородной пленке на поверхности образца или на границе металла и адсорбата.

2.2 Измерение конверсионных спектров

Для измерения конверсионных спектров изомера урана применялись две разные методики. Одну будем называть *основной*, она идентична методике, введенной в работах [6, 73], другую — *вспомогательной*. Эта методика является оригинальной и используется впервые. В основной методике для измерения конверсионных спектров использовался серийный электронный спектрометр НР 5950А с двойной фокусировкой [135], во вспомогательной методике использовался опытный электронный спектрометр РФС-2, созданный в Горьковском Научно Исследовательском Приборостроительном Институте, конструкция электронно-оптической части которого аналогична спектрометру НР 5950А и приведена на рис. 2.2.

Спектрометр НР 5950А имеет сферический электростатический анализатор энергий электронов и предварительную тормозящую и фокусирующую систему из четырех электронных линз. Собственно анализ энергий электронов проводится с помощью сферического анализатора, имеющего постоянную разность потенциалов между электродами, вблизи энергии 115 эВ одновременно в окне шириной около 10 эВ. Спектры регистрируются в режиме счета отдельных электронов с помощью позиционно-чувствительного детектора на основе микроканальных пластин в сочетании с резистивным анодом. В рабочее энергетическое окно сферического анализатора нужный участок энергий электронного спектра вводится с помощью предварительной тормозящей системы. Если требуется измерить участок спектра шириной более 10 эВ, то сканирование спектра осуществляется



| Геометрия системы L1-L4 | | |
|-------------------------|----------------|----------------|
| Линза | $r(\text{мм})$ | $z(\text{мм})$ |
| L1 | 5.0 | 0.0 |
| | 5.0 | 5.5 |
| | 11.8 | 28.6 |
| L2 | 12.0 | 30.6 |
| | 23.0 | 77.6 |
| L3 | 24.0 | 79.6 |
| | 50.0 | 179.4 |
| L4 | 50.0 | 181.4 |
| | 24.0 | 281.4 |
| | 24.0 | 310.4 |
| | 28.0 | 328.4 |
| | 28.0 | 381.6 |

Рис. 2.2: Электростатический анализатор электронного спектрометра РФС-2. Начало координат находится на входе в линзу L1, ось Z направлена вверх.

путем изменения тормозящего потенциала. Номинальным рабочим диапазоном спектрометра НР 5950А является участок кинетических энергий электронов 300–1500 эВ. Для того, чтобы ввести конверсионный спектр изомера урана (который простирается от 0 до примерно 75 эВ) в рабочий энергетический диапазон спектрометра, на образец подается ускоряющее напряжение -500 В относительно входа в первую (заземленную) электронную линзу тормозящей системы. В измерительную камеру спектрометра с рабочим вакуумом порядка 10^{-9} Торр образцы вводятся через шлюз с дифференциальной откачкой. Процедура ввода образца в спектрометр занимает 1–2 мин. Энергетическое разрешение спектрометра лучше 1 эВ [6].

Конверсионные спектры измерялись в окнах 20, 50 и 100 эВ и записывались в 256-канальный анализатор спектрометра НР 5950А, после чего выводились на перфоленту. Затем с помощью системы перекачки информации с перфолент в память ИМВ РС-совместимых компьютеров [137] спектры переписывались в дисковые файлы и обрабатывались с помощью разработанного для данного исследования пакета программ SPRO с встроенным языком программирования SL [138] (см. приложение Б).

Хотя конструкция спектрометра РФС-2 в основном аналогична конструкции спектрометра НР 5950А, но благодаря некоторым конструктивным отличиям удалось рабочий диапазон спектрометра РФС-2 довести до 0–1500 эВ, и проводить измерения кон-

версионных спектров изомера урана без предускорения. Функционирование электронно-оптической системы спектрометра РФС-2 детально рассмотрено в разделе 3.2. В качестве координатно-чувствительного детектора в спектрометре РФС-2 используется система на основе микроканальных пластин в сочетании с видеокамерой, информация записывается в память ЭВМ СОУ-1, которая соединена в локальную сеть с ЭВМ IBM PC AT-80286 [137]. Для проведения данного исследования была разработана система сбора, представления и первичной обработки информации для спектрометра РФС-2 [139]. Рабочий вакуум в измерительной камере спектрометра РФС-2 составлял 10^{-7} – 10^{-8} Торр, разрешение (около 2 эВ) и светосила в режиме без предускорения заметно ниже, чем у спектрометра НР 5950А с предускорением. Назначение вспомогательной методики измерения конверсионных спектров ясно из разделов 3.2 и 3.4 настоящей работы.

Для данной работы точная абсолютная калибровка энергетической шкалы спектрометров не имеет значения, поэтому мы не будем подробно обсуждать связанные с этим вопросы. Способ абсолютной калибровки основан на том, что начало кинетических энергий связывается со специально выбираемой точкой вблизи левого (низкоэнергетического) среза нулевого пика. Детали этой процедуры обсуждаются в нашей работе [31]. Способ введения относительной калибровки для энергий связи описан в разделе 4.2, стр. 119.

2.3 Совместные измерения конверсионного спектра и постоянной распада

Основными величинами, используемыми при анализе экспериментальных данных в настоящей работе, являются *абсолютные значения парциальных вероятностей конверсии* изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, относящиеся к отдельным линиям конверсионного электронного спектра. Эти величины определяются как соответствующие относительные вероятности конверсии, умноженные на полную вероятность конверсии в единицу времени. В случае изомера урана полная вероятность конверсии в единицу времени совпадает с постоянной распада изомерного уровня, так как коэффициент конверсии очень велик, и различна для различных химических состояний изомера урана (см. раздел 1.3).

Для определения абсолютных величин парциальных вероятностей конверсии измерения конверсионного электронного спектра и постоянной распада должны проводиться совместно. При этом важно, чтобы в измерении постоянной распада участвовали электроны с энергиями, не выходящими за границы диапазона спектра, где располагаются

истинные конверсионные пики (ИДС). Причина этого заключается в том, что в низко-энергетическую часть спектра могут давать вклад глубоко залегающие атомы изомера, которые дают малый вклад в формирование структуры ИДС и могут находиться в химическом состоянии, отличном от того, которое определяет вид спектра. Последовательное измерение сначала спектра, а потом постоянной распада, или наоборот, не гарантирует, что спектр и постоянная распада относятся к одному химическому состоянию, так как образец, вообще говоря, может деградировать со временем. Мы ввели методику, которая позволяет избежать этих трудностей.

Конверсионный спектр одного образца измеряется дважды, в два следующие друг за другом промежутка времени $(0, T_1)$ и $(T_1 + \Delta t, T_1 + \Delta t + T_2)$. Если I_1 и I_2 — интегралы по ИДС первого и второго набора (за вычетом постоянного аппаратного фона), то постоянную распада изомера λ можно найти решая уравнение

$$\frac{1 - \exp(-\lambda T_1)}{I_1} - \exp[-\lambda(T_1 + \Delta t)] \frac{1 - \exp(-\lambda T_2)}{I_2} = 0. \quad (2.2)$$

Потенциальную ошибку $\sigma\lambda$ (стандартное отклонение) можно искать по стандартной формуле

$$\sigma\lambda = \sqrt{\left(\frac{\partial\lambda}{\partial I_1}\sigma I_1\right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial I_2}\sigma I_2\right)^2},$$

где $\partial\lambda/\partial I_1$ и $\partial\lambda/\partial I_2$ легко определяются как производные неявной функции $\lambda(I_1, I_2)$, заданной уравнением (2.2), а стандартные отклонения σI_1 и σI_2 определяются пуассоновским характером статистики отсчетов. Было проведено исследование зависимости величины потенциальной статистической ошибки $\sigma\lambda$ (стандартного отклонения) от соотношения $T_1 : T_2$ [140], и было найдено, что оптимум достигается вблизи соотношения $T_1 : T_2 = 1 : 2$, если полное время измерения составляет около часа, поэтому в эксперименте первый спектр измерялся 20 минут, второй — 40 минут. Перед началом измерения спектра первого набора образец выдерживается в камере спектрометра не менее 15 мин, для того, чтобы завершились процессы десорбции, которые могут исказить значение постоянной распада (см. раздел 1.3).

Наиболее серьезной трудностью, которую пришлось преодолеть в методике совместных измерений спектра и постоянной распада, оказался учет временного дрейфа энергетической шкалы прибора. Даже небольшие расхождения спектров первого и второго набора могут заметно исказить определяемое значение постоянной распада.

Задача учета дрейфа была решена следующим образом. Перед началом измерения первого спектра, в промежутке между измерением первого и второго спектра, и после

измерения второго спектра измерялся узкий участок спектра, захватывающий "нулевой пик" (см. рис. 1.6a). Для каждого из трех наборов нулевого пика определялось его энергетическое положение на шкале спектрометра: E_1^* , E_2^* , E_3^* . Так как интенсивность нулевого пика очень велика, на его измерение тратится мало времени, и практически значения E_1^* , E_2^* , E_3^* можно отнести к определенным моментам времени t_1^* , t_2^* , t_3^* . Полученная зависимость положения нулевого пика от времени дает представление о временном дрейфе шкалы спектрометра. На участках (t_1^*, t_2^*) и (t_2^*, t_3^*) эта зависимость интерполировалась линейными функциями, с учетом которых корректировалось положение спектров первого и второго набора. Как показала обработка результатов измерений, в экспериментальных значениях измеряемой таким образом постоянной распада практически отсутствует какой-либо источник ошибок, кроме естественных флуктуаций статистики отсчетов (см. раздел 4.2).

Глава 3

Количественное исследование структуры конверсионных электронных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$

3.1 Искажения конверсионных спектров

На рис. 3.1 приведены два экспериментальных конверсионных электронных спектра изомера урана, полученные с использованием спектрометра HP 5950A, которые типичны для экспериментов со сбором изомера урана на поверхности металлических подложек. Экспериментальные спектры не передают точно истинную форму конверсионного спектра, а содержат искажения различного происхождения. Для проведения корректного количественного определения интенсивностей конверсионных линий прежде всего необходимо учесть эти искажения.

Первый тип искажений связан с неупругим рассеянием конверсионных электронов в веществе образца. Каждый конверсионный пик порождает низкоэнергетический фон, состоящий из неупруго рассеянных и вторичных электронов. Эти парциальные фоны, складываясь, приводят к появлению общего интенсивного фона сложной формы, над которым наблюдаются собственно конверсионные пики (см. рис. 3.1). Другим искажающим фактором являются различные аппаратные эффекты. Введем формализм, описывающий искажающие факторы и позволяющий сформулировать задачу коррекции конверсионных электронных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$.

Обозначим через $I(E)$ истинный конверсионный спектр, через $Q(E)$ — наблюдаемый спектр (E — кинетическая энергия электронов). Под спектрами (истинным, наблюдае-

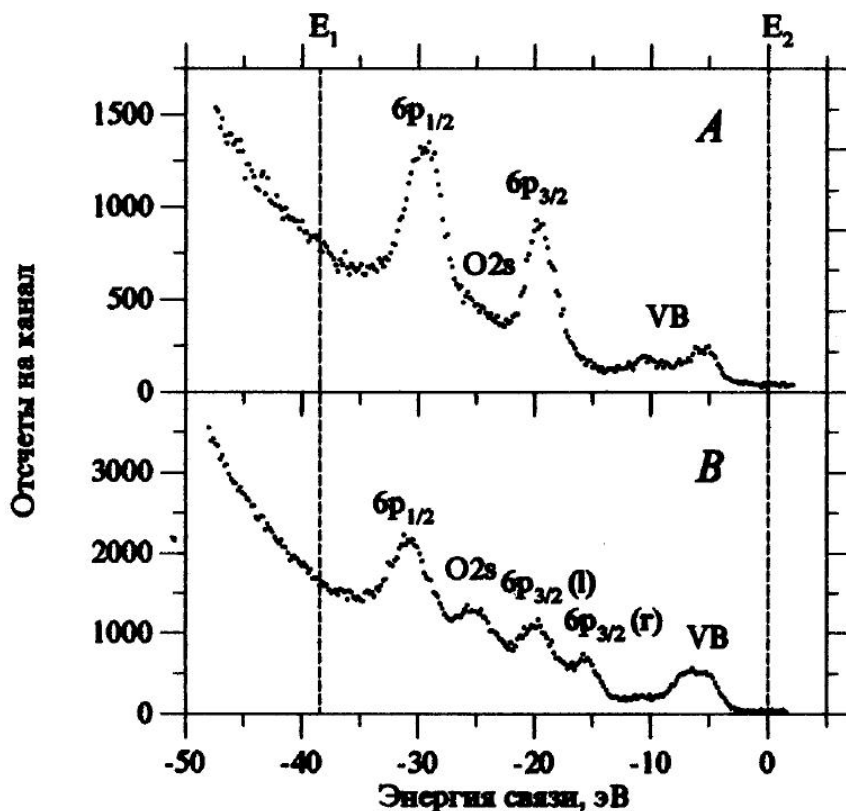


Рис. 3.1: Исходные экспериментальные спектры изомера урана при сборе изомера на поверхности индия (до математической обработки). Спектры отвечают двум различным окисным состояниям изомера урана, которые получаются при различных токах разряда в камере сбора изомера (см. раздел 4.2). По оси абсцисс отложена энергия связи электронов, отвечающих конверсионным пикам, кинетическая энергия растет слева направо. (E_1, E_2) — информативный диапазон спектра.

мым и т. д.) в настоящем разделе мы будем понимать соответствующие распределения вероятностей, нормированные любым удобным способом¹. Таким образом, во-первых, мы отвлекаемся от статистических флуктуаций амплитуд в реальном спектре, и, во-вторых, все приводимые ниже равенства надо понимать с точностью до некоторых постоянных множителей. Химическое состояние изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ может быть неоднородным по толщине образца, поэтому под истинным конверсионным спектром надо понимать спектр, усредненный по всем глубинам. Истинный конверсионный спектр $I(E)$ сначала искажается за счет неупругих процессов в образце, а затем аппаратурой спектрометра. Если эти два сорта искажений изобразить операторами \hat{R} и \hat{S} соответственно, то связь между

¹В данном разделе основное внимание уделяется определению *относительных* величин интенсивностей конверсионных линий, поэтому способ нормировки спектров не играет роли.

$Q(E)$ и $I(E)$ может быть записана в виде:

$$Q(E) = \widehat{S}\widehat{R}I(E). \quad (3.1)$$

Процедуру коррекции экспериментального спектра можно формально записать как решение уравнения (3.1):

$$I(E) = \widehat{R}^{-1}\widehat{S}^{-1}Q(E). \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) показывает, что в первую очередь нужно избавиться от аппаратных искажений (\widehat{S}^{-1}), а затем — от искажений неупругого рассеяния (\widehat{R}^{-1}). Рассмотрим задачи именно в этом порядке.

Обозначим спектр, который получается на выходе из образца и перед входом в спектрометр через $Y(E)$, т. е. $Y(E) = \widehat{R}I(E)$. Можно выделить два основных типа аппаратных искажений спектра $Y(E)$. Сначала спектр умножается на некоторый коэффициент $T(E)$, зависящий от энергии электронов, который мы будем называть *функцией трансмиссии* спектрометра. Непостоянство функции трансмиссии связано с тем, что разным энергиям электронов вообще говоря отвечает разная эффективная величина светосилы спектрометра (эффективность регистрации). Затем спектр размывается конечным аппаратным уширением. Будем считать, что разрешение спектрометра не зависит от энергии электронов. Как показано в разделе 3.2, это хорошо оправдано для всего существенного в нашем случае диапазона энергий, включающего информативный диапазон спектра (ИДС) и начальный участок низкоэнергетического фона, примыкающего к нему. ИДС помечен на рис. 3.1 как (E_1, E_2) . Тогда размывание спектра изобразится сверткой спектра с аппаратной функцией $a(\xi)$, нормированной на единицу. С учетом обоих факторов действие оператора \widehat{S} принимает вид:

$$Q(E) = \widehat{S}Y(E) = \int a(E - E')T(E')Y(E') dE'. \quad (3.3)$$

Будем считать, что $T(E)$ меняется медленно по сравнению с шириной аппаратной функции $a(\xi)$. Это предположение тоже хорошо оправдано для существенного диапазона энергий (см. раздел 3.2). Тогда при вычислении интеграла (3.3) имеет значение только область вблизи энергии E , внутри которой $T(E')$ меняется очень мало, поэтому функцию $T(E')$ можно вынести за знак интеграла с аргументом $E' = E$:

$$Q(E) = T(E) \int a(E - E')Y(E') dE' = T(E)\widehat{A}Y(E), \quad (3.4)$$

где мы ввели оператор \widehat{A} , отвечающий за аппаратное размывание спектра. Введем спектр

$$\widetilde{Y}(E) = \widehat{A}Y(E) = Q(E)/T(E). \quad (3.5)$$

Видно, спектр $\tilde{Y}(E)$ легко найти по экспериментальному спектру $Q(E)$ (уравнение (3.5)), если только известна функция трансмиссии $T(E)$. Напротив, восстановить спектр $Y(E)$ по спектру $\tilde{Y}(E)$ довольно сложно, так как оператор \hat{A}^{-1} оказывается плохо обусловленным, и задача попадает в разряд некорректно поставленных. Таким образом, коррекцией аппаратных искажений мы можем найти спектр $\tilde{Y}(E)$ (3.5).

Рассмотрим теперь как формируется спектр $Y(E)$ из спектра $I(E)$, т. е. структуру оператора \hat{R} . Очевидно оператор \hat{R} обладает всеми свойствами линейности. Для определения его вида представим себе, что спектр $I(E)$ имеет δ -образную форму с центром при энергии E' . В самых общих предположениях оператор \hat{R} будет преобразовывать δ -функцию следующим образом:

$$\hat{R}\delta(E - E') = k(E')\delta(E - E') + R(E', E - E'). \quad (3.6)$$

Здесь $k(E') \leq 1$ — коэффициент, соответствующий уменьшению интенсивности исходного пика за счет ухода из него электронов при неупругом рассеянии, а $R(E', E - E')$ — низкоэнергетический фон из вторичных и неупруго рассеянных электронов, отвечающий δ -образному исходному спектру с максимумом в точке E' . Непрерывный спектр $I(E)$ можно представить в виде линейной суперпозиции по δ -функциям, откуда с учетом линейности оператора \hat{R} и с помощью формулы (3.6) найдем:

$$Y(E) = \hat{R}I(E) = k(E)I(E) + \int_E^{E_2} I(E')R(E', E - E') dE', \quad (3.7)$$

где E_2 — правая граница ИДС. Введем новые функции:

$$F(E) = k(E)I(E); \quad P(E', E - E') = [k(E')]^{-1}R(E', E - E').$$

Формула (3.7) в новых обозначениях принимает вид:

$$Y(E) = F(E) + \int_E^{E_2} F(E')P(E', E - E') dE' = F(E) + \hat{B}F(E). \quad (3.8)$$

Функция $F(E)$ представляет собой спектр тех конверсионных электронов, которые покинули образец без потерь энергии — *упругий сигнал*. В разделе 3.4 будет аргументирован вывод, согласно которому функция $k(E)$, которая характеризует вероятность выхода конверсионного электрона без потерь энергии, довольно слабо меняется на протяжении ИДС. Поэтому спектр $F(E)$ является хорошим приближением к истинному конверсионному спектру. Уравнение (3.8) имеет простой физический смысл: спектр $Y(E)$ на выходе из образца есть сумма упругого сигнала и неупругого фона (интеграл). В этом уравнении мы ввели также оператор \hat{B} , преобразующий упругий сигнал в соответствующий неупругий фон. Функцию $P(E', E - E')$ будем называть *функцией рассеяния*.

Если только известна функция рассеяния, то уравнение (3.8) устойчиво решается относительно $F(E)$, что дает возможность по спектру $Y(E)$ найти упругий сигнал. Однако, как мы видели выше, после коррекции аппаратурных искажений удастся получить лишь спектр $\tilde{Y}(E) = \hat{A}Y(E)$. Рассмотрим, какую информацию мы сможем получить в этом случае.

Подействовав на уравнение (3.8) оператором \hat{A} найдем:

$$\tilde{Y}(E) = \hat{A}F(E) + \hat{A}\hat{B}F(E). \quad (3.9)$$

Покажем теперь, что с достаточной точностью

$$\hat{A}\hat{B}F(E) = \hat{B}\hat{A}F(E). \quad (3.10)$$

Так как операторы $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$ — линейные, а любая функция $F(E)$ представляется линейной суперпозицией δ -функций, то достаточно доказать, что \hat{A} и \hat{B} коммутируют при действии на δ -образный спектр. Пусть $F(E) = \delta(E - E^*)$, $E^* \in (E_1, E_2)$. Легко получить:

$$\hat{A}\hat{B}\delta(E - E^*) = \int_{-\infty}^{E^*} a(E - E')P(E^*, E' - E^*)dE', \quad (3.11)$$

$$\hat{B}\hat{A}\delta(E - E^*) = \int_E^{E_2} a(E' - E^*)P(E', E - E')dE'. \quad (3.12)$$

В интеграле (3.12) введем новую переменную E'' : $E' = E^* + E - E''$, и найдем:

$$\hat{B}\hat{A}\delta(E - E^*) = \int_{E^* - (E_2 - E)}^{E^*} a(E - E'')P(E^* + E - E'', E'' - E^*)dE''. \quad (3.13)$$

Будем считать, что зависимость функции рассеяния P от первого аргумента медленная по сравнению с шириной аппаратурной функции $a(\xi)$, что хорошо оправдано (см. раздел 3.4). Тогда, во-первых, аргумент $E^* + E - E''$ функции P в интеграле (3.13) можно заменить на E^* , и, во-вторых, нижний предел интегрирования можно заменить на $-\infty$. После этого интеграл (3.13) совпадает с интегралом (3.11), и мы получим, что равенство (3.10) выполнено для δ -образного спектра. Но, тем самым, оно выполнено и в общем случае.

С учетом (3.10) уравнение (3.9) можно переписать в виде

$$\tilde{Y}(E) = \tilde{F}(E) + \int_E^{E_2} \tilde{F}(E')P(E', E - E')dE', \quad (3.14)$$

где $\tilde{F}(E) = \hat{A}F(E)$. Уравнение (3.14) имеет точно такой же вид, как уравнение (3.8), лишь с заменой функций Y и F на функции \tilde{Y} и \tilde{F} и легко решается относительно $\tilde{F}(E)$. Функция $\tilde{F}(E)$ имеет очевидный физический смысл: это упругий сигнал на выходе из

образца, размытый аппаратурным разрешением. Это именно та информация, которую можно получить по "сырому" экспериментальному спектру после коррекции присущих ему искажений. Так как аппаратурная ширина линии (не более 1 эВ для основного режима) заметно меньше, чем естественные ширины конверсионных линий (не менее 2 эВ для наиболее интенсивных линий), то спектр $\tilde{F}(E)$ является очень хорошим приближением к спектру упругого сигнала $F(E)$, который, в свою очередь, хорошо приближает истинный спектр $I(E)$. Для проведения коррекции нужно найти функции $T(E)$ и $P(E', E - E')$, и обосновать сделанные выше приближения.

3.2 Функция трансмиссии спектрометров

Функция трансмиссии $T(E)$ может быть либо определена экспериментальным путем, либо вычислена. Для экспериментального определения функции трансмиссии требуется создание монохроматического источника электронов с регулируемой энергией, геометрией, воспроизводящей геометрию реальных образцов изомера урана, угловым распределением, близким к сферически симметричному и высокостабильной интенсивностью, не зависящей от энергии. Это является сложной технической задачей, поэтому в данной работе за основу был выбран второй путь (метод вычислений). Однако в приложении к основной методике измерения конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ (на спектрометре НР 5950А с предускорением, см. раздел 2.2), вычисления функции трансмиссии тоже наталкиваются на большие трудности. Для того, чтобы конверсионный электронный спектр ввести в энергетический рабочий диапазон спектрометра, между образцом и входом спектрометра подается ускоряющее напряжение 500 В. Для того, чтобы найти функцию трансмиссии спектрометра в этих условиях, прежде всего необходимо рассчитать траектории электронов в этом ускоряющем промежутке. Однако это очень сложно сделать, так как, с одной стороны, кривизна траекторий электронов в этой области велика, а с другой — проводящие поверхности вблизи этого промежутка имеют весьма сложную геометрию, поэтому для вычисления электрического поля нужно решать полную трехмерную задачу для потенциала в области, лишенной простой симметрии, к тому же с очень мелким шагом.

Главным образом для преодоления этой сложности была введена вспомогательная методика измерения конверсионных спектров (на спектрометре РФС-2 без предускорения). В этом режиме расчет траекторий не встречает принципиальных затруднений (см.

раздел 3.2.1) и соответствующая функция трансмиссии $T_{spl}(E)$ может быть вычислена (индекс "spl" указывает на вспомогательный режим, от supplement). С использованием вычисленной функции трансмиссии для вспомогательной методики, функция трансмиссии для основной методики может быть найдена следующим образом. Один и тот же конверсионный спектр изомера урана должен быть измерен дважды: в основном и вспомогательном режиме. Спектр вспомогательного режима корректируется на соответствующую (вычисленную) функцию трансмиссии $T_{spl}(E)$, что дает исправленный спектр $\tilde{Y}_{spl}(E)$ (уравнение (3.5)). Теперь, сравнив спектр $\tilde{Y}_{spl}(E)$ с "сырым" спектром основного режима $Q_{mjr}(E)$ (индекс "mjr" указывает на основной режим, от major), нетрудно найти и функцию трансмиссии основного режима:

$$T_{mjr}(E) \approx Q_{mjr}(E)/\tilde{Y}_{spl}(E). \quad (3.15)$$

Приближенный характер равенства обусловлен тем, что в точном равенстве вместо спектра $\tilde{Y}_{spl}(E)$ должен фигурировать спектр $\tilde{Y}_{mjr}(E)$, который отличается от спектра $\tilde{Y}_{spl}(E)$ степенью аппаратного размывания. Как мы увидим, это приводит к некоторым трудностям, которые, однако, преодолеваются.

3.2.1 Вычисление функции трансмиссии и аппаратурной функции спектрометра РФС-2

На рис. 2.2 приведена схема электронно-оптической системы спектрометра РФС-2. Образец располагается горизонтально, на 10.5 мм ниже входа в электронную линзу L1. Вход в линзу L1 перегорожен проводящей сеткой (размер ячейки 1 мм, пропускание около 90%). В расчете поверхность сетки аппроксимировалась эквипотенциальной плоскостью с потенциалом 0. Линза L1, сетка и образец заземлены, поэтому между образцом и входом в спектрометр образуется эквипотенциальное пространство, которое электроны пролетают по прямой. Контактная разность потенциалов (масштаба 1 В) слишком мала, чтобы оказать заметное влияние на движение электронов, принадлежащих ИДС (энергия электронов более 30 эВ). Из эквипотенциального промежутка электроны попадают в систему линз L1–L4, которая обеспечивает дополнительное ускорение электронов и фокусировку пучка на входе в полусферический электростатический анализатор S1–S2. Между обкладками S1 и S2 поддерживается постоянное напряжение 100 В. Радиусы сфер S1 и S2 составляют 128.6 мм и 195.0 мм, расстояние от точки входа электронного пучка до центра сфер $R_0 = 155$ мм. Энергия настройки сферического анализатора составляет

$E_0 = 121.88 \text{ эВ}$. Это означает, что электроны, вошедшие в анализатор с импульсом, направленным перпендикулярно вверх, с энергией E_0 и на расстоянии R_0 от центра сфер, описывают точную окружность радиуса R_0 . Сканирование спектра осуществляется путем изменения потенциала V4. Для настройки системы на измерение спектра вблизи кинетической энергии электронов E_k , значение V4 определяется выражением $V4 = E_0 - E_k$ (если E_0 и E_k выразить в электрон-Вольтах, а V4 — в Вольтах). Потенциал V2 поддерживается постоянным и равным

$$V2 = +1250 \text{ В}, \quad (3.16)$$

а потенциал V3 определяется алгоритмом

$$V3 = 0.8 \times (V4 + 100 \text{ В}), \quad (3.17)$$

заложенным в конструкцию спектрометра разработчиком. На выходе линзы L4 имеется прямоугольная диафрагма размером $24 \times 5.2 \text{ мм}^2$, большая сторона которой расположена перпендикулярно радиусу сферического анализатора, проведенному через середину этой щели. Расстояние от верхней точки линзы L4 до входа в сферический анализатор составляет 7.8 мм. Рабочая область образца ($1.5 \times 5 \text{ мм}^2$) располагается соосно с диафрагмой на выходе L4.

Для вычисления функции трансмиссии спектрометра надо разработать алгоритмы для вычисления электрического поля внутри электронно-оптической системы электростатического анализатора, для вычисления траекторий электронов в этом поле, и с использованием этих программ смоделировать процесс измерения конверсионного спектра.

Для вычисления поля надо решить уравнение Лапласа для потенциала электрического поля U :

$$\nabla^2 U = 0 \quad (3.18)$$

с граничными условиями, определяемыми геометрией электронных линз (рис. 2.2) и заданными на них потенциалами и найти напряженность электрического поля $\mathbf{E} = -\nabla U$. Поле можно считать отдельно для двух областей: для области сферического анализатора S1-S2 и для фокусирующей системы L1-L4, так как обе системы хорошо изолированы друг от друга, хотя промежуток между ними и мал. Для сферического анализатора задача решается аналитически, что дает:

$$U(R) = V_0 - \frac{1/R - 1/R_1}{1/R_1 - 1/R_2} \Delta V_{sph},$$

где V_0 — потенциал на внутренней обкладке сферического конденсатора, ΔV_{sph} — разность потенциалов между обкладками, R — расстояние от центра анализатора.

Для фокусирующей системы L1–L4 задача может быть решена только численно. Так как поле в этом случае обладает аксиальной симметрией, то после перехода к цилиндрическим координатам (r, ϕ, z) задача (3.18) сводится к двумерной (нет зависимости от ϕ). Область, в которой она должна быть решена, с одной стороны ограничена осью системы, с другой — образующими внутренних конических поверхностей электронных линз. Граничные условия на оси являются условиями второго рода и имеют вид $\partial U/\partial r = 0$, граничные условия на электродах являются условиями первого рода и определяются заданными на линзы потенциалами. Для решения задачи (3.18) вводится прямоугольная сетка с равномерными шагами h_r и h_z по осям r и z . Так как граничные узлы сетки должны лежать точно на электродах, то вблизи этих границ равномерный шаг сетки искажается. После дискретизации уравнение (3.18) может быть переписано в виде системы линейных уравнений следующего вида:

$$\left. \begin{aligned} C_0 \mathbf{Y}_0 - B_0 \mathbf{Y}_1 &= \mathbf{F}_0 \\ -A_j \mathbf{Y}_{j-1} + C_j \mathbf{Y}_j - B_j \mathbf{Y}_{j+1} &= \mathbf{F}_j, \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \\ -A_N \mathbf{Y}_{N-1} + C_N \mathbf{Y}_N &= \mathbf{F}_N \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

В уравнении (3.19) \mathbf{Y}_j — вектор-столбцы, представляющие собой наборы значений поля в j -м горизонтальном слое сетки; векторы \mathbf{F}_j определяются граничными условиями; A_j , B_j и C_j представляют собой прямоугольные матрицы, выражающиеся через коэффициенты, возникающие при аппроксимации оператора Лапласа на конечной сетке. Размерность векторов и матриц меняется от слоя к слою. Система уравнений (3.19) решалась методом матричной прогонки [141]. Это прямой метод решения линейных систем (т.е. без итераций), он дает точное (в пределах машинной арифметики) и устойчивое решение за конечное число шагов. Трудностью метода является необходимость запоминания очень большого количества коэффициентов для обратного хода прогонки (для сетки $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$ в нашей задаче потребовался временный файл объемом 23 Мбайт).

Напряженность электрического поля считается отдельно внутри каждой ячейки сетки. Для этого сначала поле вычисляется в каждой вершине ячейки как градиент потенциала, а затем полученные четыре значения поля интерполируются внутрь ячейки по формулам:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\Delta r, \Delta z) &= \frac{h_r - \Delta r}{h_r} \frac{h_z - \Delta z}{h_z} \mathbf{E}(0, 0) + \frac{\Delta r}{h_r} \frac{h_z - \Delta z}{h_z} \mathbf{E}(h_r, 0) + \\ &\quad \frac{h_r - \Delta r}{h_r} \frac{\Delta z}{h_z} \mathbf{E}(0, h_z) + \frac{\Delta r}{h_r} \frac{\Delta z}{h_z} \mathbf{E}(h_r, h_z), \end{aligned} \quad (3.20)$$

где Δr и Δz отсчитываются от левого нижнего узла рассматриваемой ячейки. Если часть ячейки выходит за пределы внутренней области линзы, то сначала в недостающих вер-

шинах ячейки значения поля получаются экстраполяцией из внутренних и граничных точек, а затем используется формула (3.20). Использованный прием довольно близок к методу, предложенному в работе [142].

Для определения траектории электронов решаются релятивистские трехмерные уравнения движения

$$\dot{\mathbf{p}} = -e\mathbf{E}.$$

Для решения используется метод Рунге-Кутты с четвертым порядком аппроксимации [143, §7]. Траектория электрона вычисляется отдельными отрезками для каждой тороидальной ячейки поля, которую пересекает электрон в своем движении. Для этого методом итераций ищутся точки пересечения траектории электрона с поверхностями тора. Сначала на основании начальных параметров движения при входе в очередную ячейку, в предположении о дальнейшем равномерном движении, ищется предполагаемая точка пересечения траектории с одной из поверхностей этой ячейки, и определяется соответствующая длина пути l_0 . Затем методом Рунге-Кутты проходится это расстояние. На это может потребоваться несколько отдельных шагов метода, длина шага уменьшается до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность решения уравнений движения. После этого проводится оценка, насколько точно электрон действительно попал на границу ячейки. Если заданная точность достигнута, процедура обрывается и начинается обработка следующей ячейки. Если нет, то оценивается расстояние, на которое электрон не дошел или проскочил границу, и методом Рунге-Кутты проходится уже только это расстояние. Затем процедура повторяется, пока не будет достигнута нужная точность выхода на границу ячейки. Процедура итераций в среднем примерно в полтора раза замедляет расчет, но с гарантией дает хорошее качество интерполяции значений поля для каждой точки траектории электрона.

Существенным моментом в решении задачи было тестирование программ, которое проводилось в два этапа. На первом этапе тестирования проводились расчеты для простых модельных конфигураций электродов линз или очень крупных сеток, так что расчет поля и (или) движения электронов мог быть выполнен до конца аналитически. Аналитические расчеты сравнивались с численными, проводимыми с помощью созданных программ. На втором этапе рассматривалась реальная геометрия электронно-оптической системы спектрометра РФС-2. При этом расчетная схема должна была, во-первых, обеспечить выполнение закона сохранения энергии, и, во-вторых, продемонстрировать способность системы L1–L4 создавать изображение источника на входе в сферический ана-

лизатор S1–S2, причем было известно, что система должна давать увеличение около 5 для диапазона энергий электронов 300–1500 эВ, если потенциалы V2 и V3 определяются “стандартными” выражениями (3.16) и (3.17)². Эти два момента и были проверены.

Мы нашли, что точность выполнения закона сохранения энергии зависит от шага сетки при вычислении поля. Так, для сетки $2 \times 2 \text{ мм}^2$ закон сохранения энергии выполняется с точностью лучше 2.5 эВ (для электронов на выходе системы L1–L4), для сетки $1 \times 1 \text{ мм}^2$ — с точностью лучше 0.5 эВ, для сетки $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$ — лучше 0.1 эВ. Таким образом, сетка $0.5 \times 0.5 \text{ мм}$ дает удовлетворительный результат, в то время как более крупные сетки могут вносить слишком большие искажения в вычисляемую аппаратурную функцию.

При исследовании способности линзы строить изображение источника было обнаружено, что изображение действительно создается. Для различных кинетических энергий электронов из диапазона 500–1500 эВ и для “стандартного” режима увеличение системы L1–L4 оказывается различным, но в диапазоне от -4 до -6 , как и ожидалось. Знак “ $-$ ” означает, что изображение обратное (перевернуто). Здесь же мы обнаружили, что при формировании изображения наблюдаются довольно сильные aberrации. Например, изображение отрезка длиной 4 мм, расположенного перпендикулярно оси системы L1–L4 на расстоянии 14 мм от входа в L1, при энергии электронов 1500 эВ, имеет форму подковы выпуклостью вверх шириной 22.6 мм (увеличение -5.5) и высотой 13.4 мм. Электроны, имеющие угол вылета относительно оси линзы 2° фокусируются на 11 мм ниже, чем электроны, имеющие угол вылета 0.1° , а имеющие угол вылета 3° — соответственно на 23 мм ниже. Таким образом, если образец не очень мал, и в анализ вовлечены электроны с углами вылета до 3° – 4° (что типично), то изображение источника будет и искаженным и размытым. Это обстоятельство существенным образом влияет на форму аппаратурной функции и трансмиссию электронно-оптической системы.

Поле в промежутке между системами S1–S2 и L1–L4 определялось линейной интерполяцией полей на границах систем S1–S2 и L1–L4.

Для определения трансмиссии и аппаратурной функции спектрометра в условиях, отвечающих измерению конверсионного спектра изомера урана, процесс регистрации спектра моделировался с использованием метода Монте-Карло. В данной реализации метода просто разыгрывалось большое число событий, моделирующих излучение и регистрацию

²Информация от разработчиков спектрометра (Горьковский Научно-Исследовательский Приборостроительный институт).

электрона. Для каждого электрона вычислялась траектория и определялась доля электронов, дошедших до регистрирующего устройства спектрометра. Эта величина и есть трансмиссия спектрометра с точностью до множителя, определяемого нормировкой. При генерации электронов разыгрываются случайные значения начальной энергии, направления вылета и начальных координат электрона.

Функция трансмиссии вычислялась с усреднением по энергетическим диапазонам шириной $\Delta E_c = 0.390625$ эВ, что соответствует 256 каналам на 100 эВ. Весь диапазон энергий, для которого нужно провести вычисления, разбивался на ячейки шириной ΔE_c начиная с 0 эВ. При вычислениях, соответствующих определенной ячейке (каналу), начальная энергия электрона разыгрывалась равномерно распределенной внутри этой ячейки. При вычислении траекторий электронов выбиралась конфигурация электрического поля системы L1–L4, соответствующая настройке спектрометра на энергию, отвечающую центру текущего канала. Направления вылета электронов разыгрывались в соответствии со сферически-симметричным угловым распределением в верхнем полупространстве над поверхностью образца. Сферически симметричное распределение не может точно соответствовать реальному угловому распределению электронов, но так как угловая апертура спектрометра для всех энергий невелика, то и отличием сферически симметричного распределения от реального в рамках этой апертуры можно пренебречь. Начальная координата электрона разыгрывалась равномерно распределенной в прямоугольнике размером 1.5×5 мм² на плоскости образца, что соответствует реальному размеру образцов, используемых в измерениях конверсионных спектров на спектрометре РФС-2.

На рис. 3.2 приведена вычисленная функция трансмиссии спектрометра РФС-2. По оси ординат отложены значения функции трансмиссии нормированные таким образом, что трансмиссия численно равна соответствующему эффективному геометрическому фактору (угловой апертуре) спектрометра, выраженному в стерadianах. На рис. 3.3 приведены вычисленные аппаратурные функции для нескольких начальных энергий электронов. Аппаратурные функции и функция трансмиссии вычислялись в виде гистограмм с шириной канала 0.390625 эВ. На рис. 3.3 аппаратурные функции нормированы таким образом, что значение функции в канале равно вероятности отклонения измеренной энергии электрона от истинной энергии на величину, отвечающую энергии этого канала. Рис. 3.3a, рис. 3.3b, и рис. 3.3c соответствуют первым трем каналам (центры каналов, соответственно, 0.195 эВ, 0.586 эВ и 0.977 эВ), а рис. 3.3d — 151-му каналу (58.398 эВ). Видно, что эффективная ширина аппаратурной функции везде около 2 эВ, причем уже

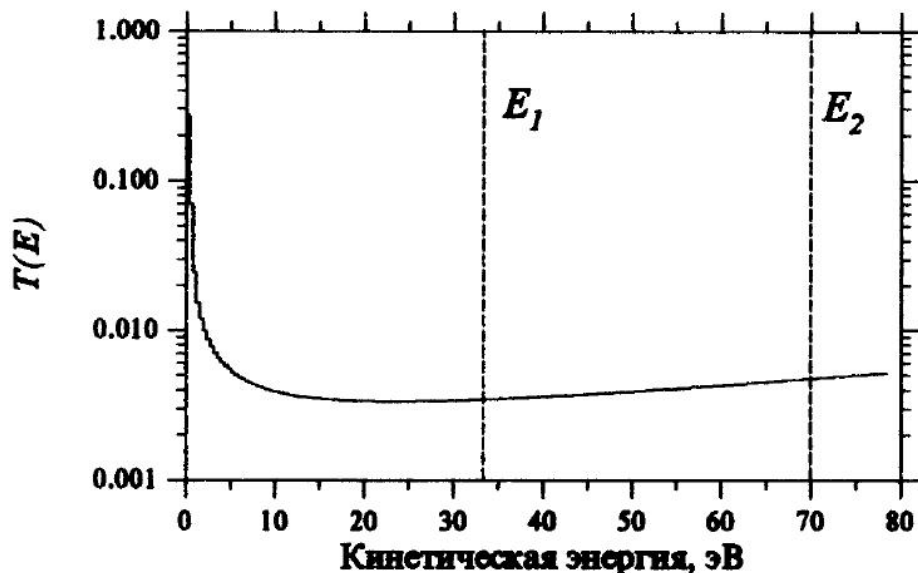


Рис. 3.2: Функция передачи $T(E)$ спектрометра РФС-2 при измерении конверсионных электронных спектров изомера урана без предускорения. (E_1, E_2) — информативный диапазон спектра.

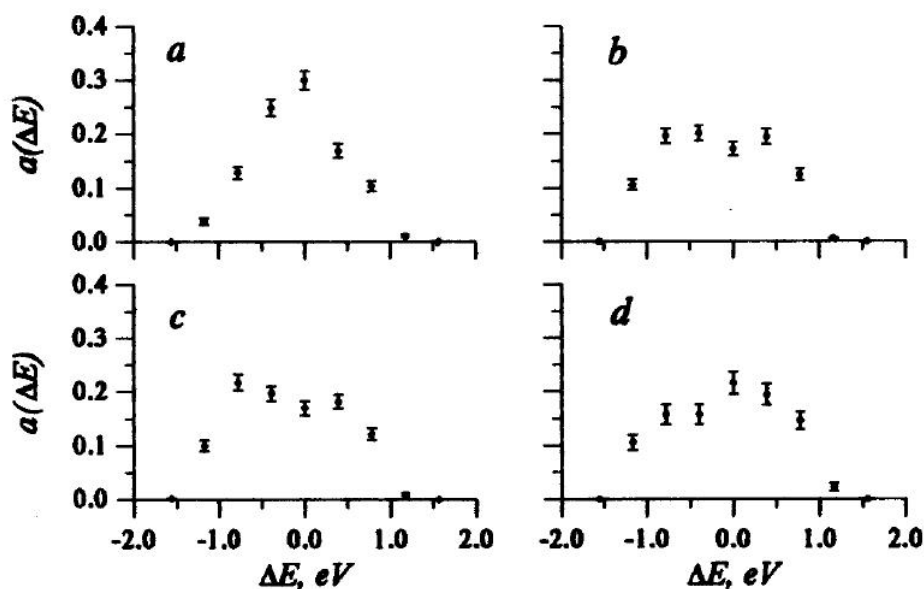


Рис. 3.3: Аппаратурные функции $a(\Delta E)$ спектрометра РФС-2 при измерении конверсионных спектров изомера урана без предускорения. ΔE — Отклонение измеренной энергии от истинной, амплитуда $a(\Delta E)$ пропорциональна вероятности отклонения. a, b, c — Первые три энергетических канала, d — 151-й канал.

начиная с 0.586 эВ и выше аппаратурная функция слабо меняет свою форму (предположение о неизменности аппаратурной функции было использовано в разделе 3.1). Рисунки 3.2 и 3.3 показывают, что в информативной области конверсионного спектра передача

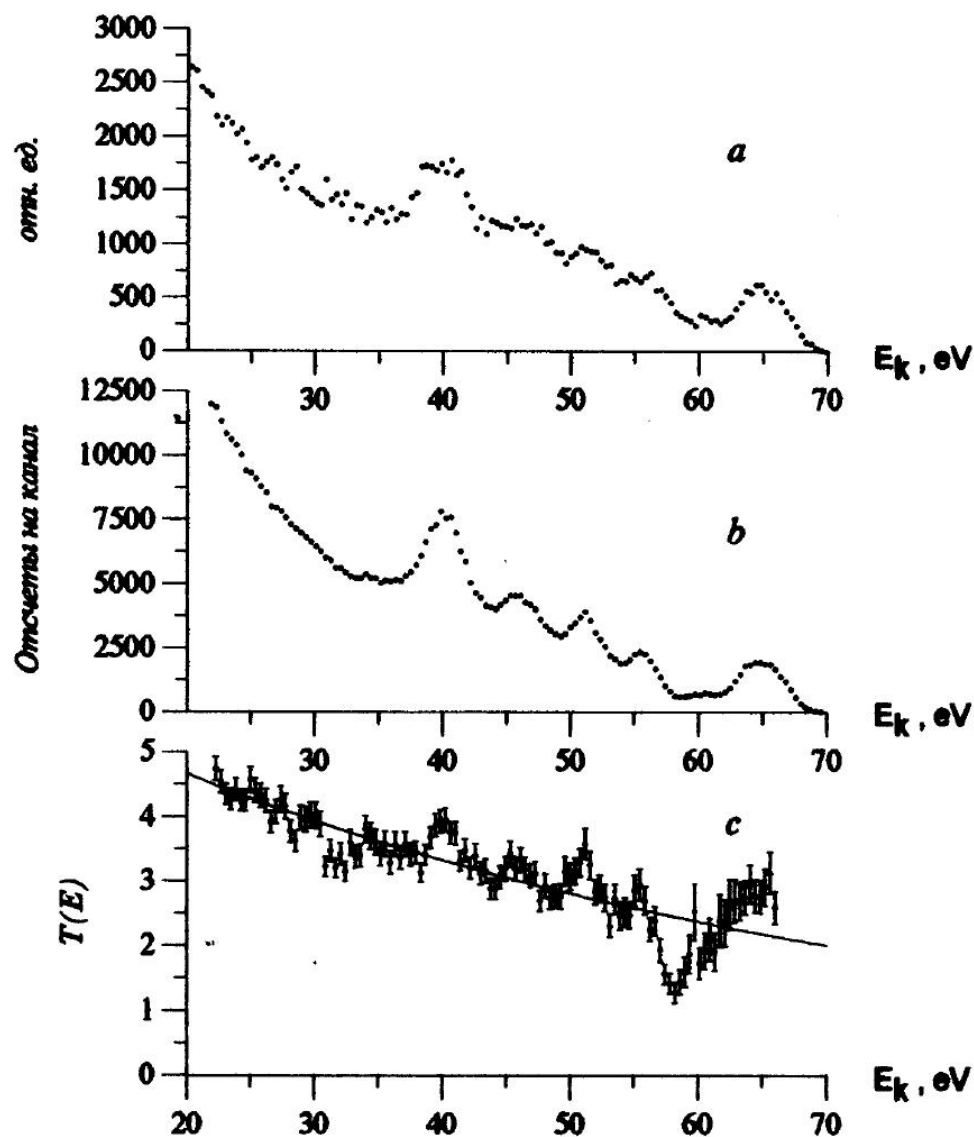


Рис. 3.4: К получению функции трансмиссии спектрометра HP 5950A с предускорением (см. текст). *a* — Корректированный спектр, измеренный с помощью спектрометра РФС-2, *b* — исходный спектр, измеренный с помощью спектрометра HP 5950A, *c* — функция трансмиссии спектрометра HP 5950A.

меняется медленно по сравнению с шириной аппаратурной функции, что подтверждает законность перехода от формулы (3.3) к формуле (3.4) в этой области.

3.2.2 Функция трансмиссии спектрометра HP 5950A

Для получения функции трансмиссии основного режима (спектрометр HP 5950A с предускорением электронов на 500 В) необходимо иметь возможность изготавливать такие образцы с изотопом урана-235, которые дают практически идеально воспроизводимый спектр конверсионных электронов. Действительно, такая возможность имеется.

Это, в частности, имеет место при сборе атомов изомера (по методике раздела 2.1) на поверхности меди (анализ этих спектров и статистическое обоснование воспроизводимости дано в разделе 4.1). На рис. 3.4*a* показан спектр, полученный при измерении конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$ с поверхности меди в вспомогательном режиме и откорректированный на вычисленную функцию трансмиссии $T_{spl}(E)$ (рис. 3.2), т. е. спектр $\tilde{Y}_{spl}(E)$. На рис. 3.4*b* показан спектр $Q_{mjr}(E)$, измеренный в основном режиме до проведения каких-либо коррекций (обратим внимание на заметно лучшее разрешение и статистику в спектре рис. 3.4*b* по сравнению со спектром рис. 3.4*a*, почему режим измерения спектров на спектрометре НР 5950А с предускорением и выбран в качестве основного). На рис. 3.4*c* показана функция трансмиссии $T_{mjr}(E)$, полученная по формуле (3.15) поканальным делением спектра рис. 3.4*b* на спектр рис. 3.4*a*. По аналогии с функцией трансмиссии спектрометра РФС-2 (рис. 3.2) следует ожидать, что функция трансмиссии основного режима будет достаточно гладкой. Однако, на рис. 3.4*c* отчетливо видны осцилляции. Нетрудно понять, что эти осцилляции связаны с различным аппаратным разрешением основного и вспомогательного режимов. Для того, чтобы получить реалистичную функцию трансмиссии, осцилляции требуется сгладить. Из рис. 3.4*c* видно, что в среднем $T_{mjr}(E)$ меняется медленно и имеет малую кривизну в исследованном диапазоне энергий. Ее можно сгладить, приблизив квадратичной или линейной функцией — результат будет практически одним и тем же. Функция хорошо ложится также и на экспоненциальную зависимость. Из соображений удобства мы остановились на экспоненциальной функции, так как в данном случае практическое значение имеет только один параметр — показатель экспоненты. Подгонка экспоненты по методу наименьших квадратов показана на рис. 3.4*c* сплошной линией. В аналитическом виде получено

$$T_{mjr}(E) \cong \exp(\alpha E), \quad \alpha = -1.69 \times 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}. \quad (3.21)$$

Статистическая ошибка в определении α составляет $0.05 \times 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, методическая — $0.17 \times 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, она связана с осцилляцией кривой рис. 3.4*c*. Методическая ошибка оценивалась следующим образом. Спектры рис. 3.4*a* и рис. 3.4*b* смещались друг относительно друга на 0.4 эВ в разные стороны и определялись новые кривые трансмиссии по формуле (3.15). При этом картина осцилляций резко менялась. Аппроксимируя эти новые кривые экспонентами можно увидеть, насколько флуктуируют их показатели. Максимальное отклонение показателя от центрального значения принято за методическую ошибку.

3.3 Алгоритм вычитания неупругого фона и мажоритарная оценка его точности

3.3.1 “Основной” алгоритм вычитания неупругого фона

В соответствии со смыслом уравнения (3.14), процедуру поиска упругого сигнала $\tilde{F}(E)$ по полному спектру на выходе из образца $\tilde{Y}(E)$ логично назвать вычитанием неупругого фона. Для удобства уравнение (3.14) удобно переписать в виде:

$$\tilde{Y}(E) = \tilde{F}(E) + \tilde{Y}(E_1) \cdot \frac{\int_{E_1}^{E_2} \tilde{F}(E') P(E', E - E') dE'}{\int_{E_1}^{E_2} \tilde{F}(E') P(E', E_1 - E') dE'}, \quad (3.22)$$

где E_1 и E_2 — границы информативного диапазона спектра (ИДС, рис. 3.1). Теперь функция рассеяния P может быть задана с точностью до произвольного постоянного множителя.

Вообще говоря, для определения функции рассеяния необходимо исследовать процесс рассеяния электронов в веществе в некоторой микроскопической модели. Однако надежные количественные вычисления такого типа очень сложны и вряд ли могут быть проведены в настоящее время. Вместо этого мы введем феноменологическую функцию рассеяния и получим оценки возможных методических ошибок, связанных с ее использованием. Микроскопические расчеты рассеяния электронов тоже будут полезны в обосновании процедуры вычитания неупругого фона (раздел 3.4), но для этого достаточно, чтобы расчеты имели *качественный*, а не количественный характер.

Предложить подходящую функцию рассеяния позволяет следующее обстоятельство. Оказалось, что с низкоэнергетической стороны к ИДС (E_1, E_2) (рис. 3.1) всегда примыкает участок неупругого фона, который растет в сторону низких кинетических энергий электронов по закону, весьма близкому к экспоненциальному³. Экспоненциальный рост неупругого фона хорошо виден на рис. 1.6а, воспроизведенному по работе [6]. Многочисленные измерения показали, что такое поведение фона в конверсионных спектрах изомера урана не зависит ни от матрицы, в которую имплантирован изотоп, ни от характера спектра, который определяется химическим состоянием атомов изомера в образце. Даже постоянная в показателе экспоненты изменяется весьма слабо (стандартное отклонение не превышает 5%). Это позволяет при поиске подходящей функции рассеяния исходить

³На это обстоятельство внимание автора обратил В. И. Жудов.

из следующего утверждения, которое можно рассматривать как обобщение экспериментальных фактов: *Функция рассеяния $P(E', E - E')$ такова, что независимо от вида функции $\tilde{F}(E)$, отличной от нуля в интервале (E_1, E_2) , и равной нулю вне этого интервала, функция $\tilde{Y}(E)$, определяемая уравнением (3.14), в области $E < E_1$ имеет вид $\alpha \exp(-\lambda E)$, где α может зависеть от $\tilde{F}(E)$, а λ — постоянная.* Это условие накладывает довольно жесткие ограничения на вид функции $P(E', E - E')$. Действительно, можно в качестве $F(E)$ выбрать δ -функции вида $F(E) = \delta(E - E^*)$, $E^* \in (E_1, E_2)$. Тогда для любого $E < E_1$

$$Y(E) = \int_{E_1}^{E_2} \delta(E' - E^*) P(E', E - E') dE' = P(E^*, E - E^*) = \alpha' e^{-\lambda E}, \quad (3.23)$$

где коэффициент α' может зависеть от E^* . Функцию $\alpha' e^{-\lambda E}$ можно переписать в виде

$$\alpha' e^{-\lambda E} = \alpha' e^{-\lambda E^*} e^{-\lambda(E-E^*)} = \alpha(E^*) e^{-\lambda(E-E^*)}.$$

Таким образом, для любых $E < E_1$ и $E' \in (E_1, E_2)$ находим

$$P(E', E - E') = \alpha(E') \exp[-\lambda(E - E')]. \quad (3.24)$$

Предположим теперь, что формула (3.24) справедлива не только для $E < E_1$, но и для всех $E \in (E_1, E_2)$. Тогда формула (3.24) задает функцию рассеяния во всей области, представляющей интерес при решении уравнения (3.22).

Константа λ однозначно определяется по наклону фона неупругого рассеяния левее нижней границы ИДС E_1 , однако о функции $\alpha(E')$ в формуле (3.24) априори ничего неизвестно, можно только предположить, что она изменяется в области (E_1, E_2) более или менее плавным образом. Для того, чтобы устранить эту неоднозначность мы предположим просто, что $\alpha = \alpha_0 = \text{const}$:

$$P(E - E') = \alpha_0 \exp[-\lambda(E - E')]. \quad (3.25)$$

Первый аргумент у функции рассеяния (см. уравнение (3.24)) теперь можно не писать. Так как точное численное значение α_0 не играет роли, задача вычитания фона (3.22) полностью определена. Фактически, уравнение (3.22) с функцией рассеяния (3.25) легко решается относительно $\tilde{F}(E)$ методом простых итераций. Процедуру выделения упругого сигнала, основанную на решении уравнения (3.22) с функцией рассеяния (3.25), назовем *основным алгоритмом* (ОА) вычитания неупругого фона. На рис. 3.5 показан результат вычисления формы неупругого фона для двух конверсионных спектров ^{235}mU после предварительной коррекции на функцию трансмиссии спектрометра. Необходимо исследовать устойчивость ОА по отношению к предположениям, лежащим в его основании.

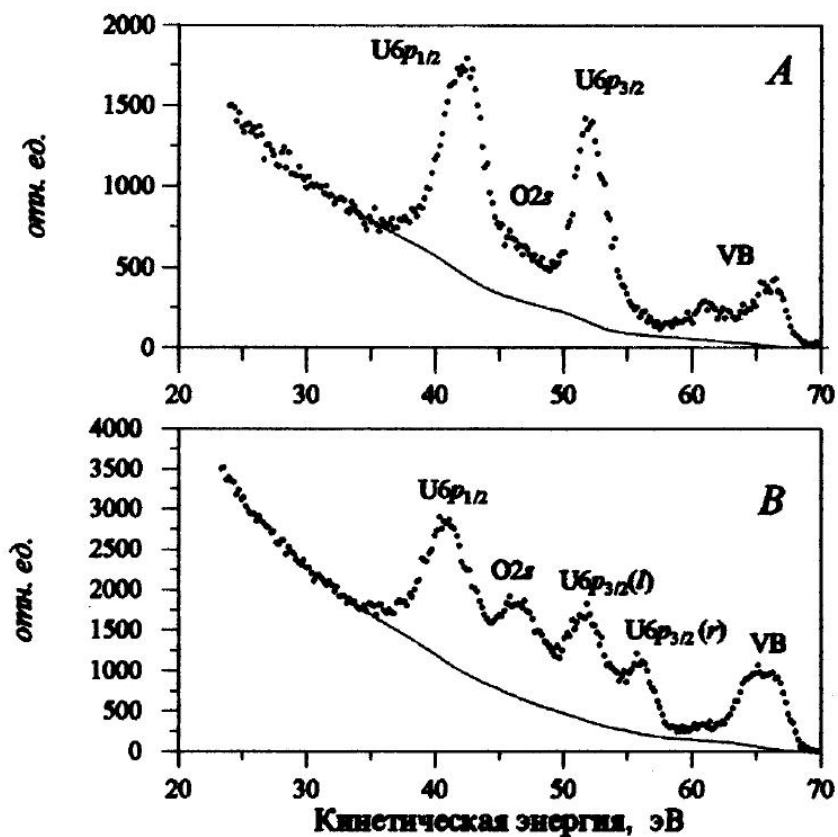


Рис. 3.5: Экспериментальные конверсионные электронные спектры изомера урана-235, полученные при сборе изомера урана на поверхности индия и откорректированные на функцию трансмиссии спектрометра. Сплошная линия — неупругий фон, найденный с помощью основного алгоритма вычитания неупругого фона (см. текст).

3.3.2 Устойчивость и точность основного алгоритма

Исследование устойчивости основного алгоритма вычитания фона (ОА) проводилось с использованием двух экспериментальных спектров *A* и *B*, приведенных на рис. 3.1 и рис. 3.5, после коррекции этих спектров на функцию трансмиссии спектрометра по методике разделов 3.1 и 3.2. Для спектров *A* и *B* изучалась устойчивость относительных интенсивностей линий к изменениям функции рассеяния относительно функции рассеяния, принятой в основном алгоритме. Под относительной интенсивностью будем понимать отношение площади под контуром линии к площади всего упругого спектра в процентах. Именно эта величина играет основную роль в количественном исследовании структуры конверсионных спектров изомера урана. Площади линий определялись путем разложения спектра (после вычитания неупругого фона) на гауссовские пики по методу максимального правдоподобия (см. раздел 3.6).

Основная идея оценки устойчивости ОА состоит в том, чтобы исследовать случаи пре-

Таблица 3.1: Устойчивость относительных интенсивностей линий к изменениям алгоритма вычитания неупругого фона. Изменения интенсивностей линий даны в процентах к полной площади спектра.

| Спектр | Линия | Базовая парциальная интенсивность, % | Вариации интенсивностей при вариации процедуры вычитания неупругого фона. | | |
|--------|---------------|---|---|-----------|----------|
| | | | α | λ | P лин. |
| A | $6p_{1/2}$ | 40.8 | 2.0 | 0.5 | 0.6 |
| | O2s | 10.1 | 1.7 | 0.7 | 0.6 |
| | $6p_{3/2}$ | 30.0 | 0.6 | 0.7 | 0.5 |
| | VB | 16.2 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| B | $6p_{1/2}$ | 32.0 | 1.7 | 1.5 | 0.1 |
| | O2s | 20.2 | 0.5 | 0.3 | 0.3 |
| | $6p_{3/2}(l)$ | 19.9 | 0.7 | 0.4 | 0.2 |
| | $6p_{3/2}(r)$ | 9.6 | 0.1 | 0.4 | 0.3 |
| | VB | 18.4 | 0.5 | 1.1 | 0.7 |

дельно сильного изменения функции рассеяния по сравнению с принятой в ОА (3.25), и, тем самым, получить *мажоритарные* оценки возможных систематических ошибок. Так как уравнение (3.22) получено без существенных модельных предположений, то мы фактически исследуем границы диапазона неопределенности в поведении неупругого фона.

Прежде всего необходимо исследовать устойчивость ОА к виду функции $\alpha(E)$, так как это наиболее неопределенная составляющая модели ОА. Было исследовано два предельных типа поведения $\alpha(E)$. В первом случае предполагалось, что $\alpha(E_1) = 0$, $\alpha(E_2) = 1$, во втором случае — наоборот, $\alpha(E_1) = 1$, $\alpha(E_2) = 0$, при этом функция $\alpha(E)$ предполагалась меняющейся линейно между E_1 и E_2 . Такое предположение соответствует тому, что электроны вовсе не рассеиваются на одном из концов ИДС (E_1, E_2). Вариации относительных интенсивностей линий спектров около значений, получаемых с помощью ОА, отвечающие этим предельным типам поведения $\alpha(E)$, приведены в табл. 3.1 в столбце, помеченным буквой α . Для каждой линии в таблице приведено максимальное по модулю отклонение интенсивности по обоим типам поведения $\alpha(E)$ от интенсивности ОА.

Две следующие проверки заключались в исследовании устойчивости ОА к нарушению экспоненциальности функции рассеяния. В первом случае вводилась явная зависимость λ от энергии E :

$$P(E', E - E') = \exp[-\lambda(E)(E - E')],$$

где $\lambda(E)$ бралась в виде линейной функции, растущей с уменьшением энергии. Снова исследован случай предельно грубого изменения λ , которое еще согласуется с общим видом конверсионного спектра, $\lambda(E^*) = \lambda_0$, $\lambda(E_2) = 0$, где λ_0 — показатель экспоненты, соответствующий реально наблюдаемому наклону неупругого фона экспериментального спектра, а E^* — середина промежутка (E_0, E_1) , $E_0 < E_1$, по которому было определено значение λ_0 . Соответствующие отклонения интенсивностей линий от интенсивностей ОА приведены в табл. 3.1, в столбце, озаглавленном λ . Во втором случае функция рассеяния была заменена на линейную:

$$P(E - E') = N \cdot (E - E'),$$

где N — некоторая константа. В этом случае вообще не получается экспоненциальный рост низкоэнергетического неупругого фона спектра, наблюдаемый в эксперименте, вместо этого имеется, очевидно, только линейный рост. Изменения интенсивностей в этом варианте процедуры вычитания фона по сравнению с ОА приведены в столбце « P лин.» табл. 3.1.

Из табл. 3.1 видно, что несмотря на весьма грубые нарушения вида функции рассеяния по сравнению с принятой в ОА, средние изменения относительных интенсивностей линий составляют всего 0.7%, а максимальная — 2%. Таким образом, основной алгоритм оказывается чрезвычайно устойчивой процедурой, и той точности, которую мы достигли в определении функции рассеяния, достаточно для практического вычитания неупругого фона из конверсионных спектров изомера урана.

3.4 Статистическое моделирование прохождения конверсионных электронов через вещество

Целью данного раздела является решение трех основных задач: а) исследование предположений, лежащих в основании основного алгоритма вычитания фона; б) оценка масштаба искажений конверсионных спектров изомера урана, связанных с различием эффективной длины свободного пробега электронов с разными начальными кинетическими энергиями (этот тип искажений мы будем называть *фактором длины пробега электронов*); в) получение реалистической оценки масштаба методических ошибок, связанных с применением основного алгоритма вычитания неупругого фона. Для этого мы исследуем численную модель прохождения конверсионных электронов через вещество, основанную

на привлечении микроскопических моделей упругого и неупругого рассеяния электронов и на применении метода Монте-Карло для описания траекторий электронов и развития лавины вторичных электронов. Учитывая структуру образцов, используемых при измерении конверсионных спектров изомера урана в данной работе, сосредоточимся на исследовании прохождения электронов через углеводородную пленку описанного в разделе 2.1 состава. При этом будем считать, что в углеводородной пленке присутствуют только атомы углерода и кислорода и пренебрежем наличием водорода, так как сечения как упругих, так и неупругих взаимодействий электронов с водородом значительно меньше, чем с кислородом или углеродом. Будем также считать, что углеводородная пленка адсорбирована на поверхности меди, так как для сравнения расчетов с экспериментом будут привлекаться экспериментальные конверсионные спектры изомера урана, измеренные после сбора изомера на поверхности меди на спектрометре РФС-2 без предускорения. Причина того, что для сравнения с расчетными спектрами мы будем использовать конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$, измеренные с помощью вспомогательной методики (спектрометр РФС-2), состоит в том, что при измерении спектров с помощью основной методики спектры оказываются искаженными в области нулевого пика из-за очень большой интенсивности спектров в этой области и перегрузки счетного тракта спектрометра. В то же время форма спектров в области нулевого пика важна для адекватного сравнения с расчетами. В качестве подложки для сбора изомера урана использовалась именно медь, так как конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ с поверхности меди обладают высокой воспроизводимостью (см. раздел 4.1).

3.4.1 Модель неупругого рассеяния электронов

Использованная модель неупругого рассеяния электронов определяется двумя функциями: зависимостью средней длины свободного пробега электронов до неупругого рассеяния от энергии $\lambda_{in}(E)$ и распределением вероятности потерь энергии при неупругом соударении $L(\delta E, E)$ (δE — величина потери энергии, E — энергия до соударения). В качестве $\lambda_{in}(E)$ мы используем параметризацию [132]

$$\lambda_{in}(E) = A(E - E_F)^{-2} + B(E - E_F)^{1/2}, \quad (3.26)$$

где E_F — энергия Ферми, а $E > E_F$ — энергия электрона. В данном разделе все энергии будем отсчитывать от дна зоны проводимости, если другое не оговорено особо. Тогда некоторой кинетической энергии электрона E_k относительно уровня вакуума будет отве-

чать энергия E относительно дна зоны проводимости, определяемая как

$$E = E_F + \Delta\phi + E_k, \quad (3.27)$$

где $\Delta\phi$ — работа выхода образца. Отождествим E_F с энергией Ферми меди, $E_F = 7$ эВ [144], а для работы выхода используем значение $\Delta\phi = 4.36$ эВ, отвечающее меди, покрытой углеводородной пленкой [145]. Так как кинетическая энергия конверсионных электронов определяется непосредственно по спектру, то и соответствующая энергия (3.27) всегда может быть найдена.

Коэффициенты A и B в формуле (3.26) однозначно определяются, если заданы средняя длина неупругого пробега λ_{in}^0 при некоторой фиксированной энергии электронов E_0 и положение E_{min} минимума зависимости $\lambda_{in}(E)$ (3.26). Для определения этих величин мы исходили из следующих соображений. Предположим, что неупругое рассеяние электронов в углеводородной пленке при энергиях больше или порядка 60 эВ (примерно положение центра конверсионного электронного спектра изомера урана относительно дна зоны проводимости меди) можно приближенно рассматривать как рассеяние на совокупности изолированных атомов углерода и кислорода. Тогда для таких электронов среднюю длину неупругого пробега можно определить через атомные неупругие сечения рассеяния:

$$\lambda_{in}(E) = [n_C \sigma_C^{in}(E) + n_O \sigma_O^{in}(E)]^{-1}, \quad (3.28)$$

где n_C и n_O — атомарная плотность углерода и кислорода, $n_C = n_O = 4.25 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (см. раздел 2.1). В качестве неупругих сечений рассеяния мы воспользовались экспериментальными сечениями ионизации углерода и кислорода медленными электронами [146]. Кривая (3.28) с сечениями из этой работы имеет минимум при энергии $E_{min} = 65$ эВ. Пробег λ_{in}^0 удобно найти для энергии, отвечающей центру тяжести конверсионного электронного спектра изомера урана: $E_c = 61.8$ эВ. С данными работы [146] по формуле (3.28) можно найти: $\lambda_{in}^0 = \lambda_{in}(E_c) = 6.63$ Å. Согласно нашему предположению кривые (3.28) и (3.26) должны совпадать при энергиях больших или порядка 60 эВ, поэтому найденные значения E_{min} и λ_{in}^0 позволяют найти коэффициенты в уравнении (3.26):

$$A = 4450 \text{ Å} \cdot \text{эВ}^2, \quad B = 0.695 \text{ Å} \cdot \text{эВ}^{-1/2}. \quad (3.29)$$

При разыгрывании длины пробега до неупругого рассеяния с помощью датчика случайных чисел использовалось экспоненциальное распределение вероятностей длин пробега: $p(\lambda) \propto \exp(-\lambda/\lambda_{in})$, со средним значением λ_{in} , определяемым формулой (3.26) с коэффициентами (3.29).

Если имеет место неупругое рассеяние электрона, то разыгрывается случайная величина потери энергии δE и считается, что вся эта энергия передается вторичному электрону. Мы испытали ряд функций распределения потерь энергии $L(\delta E, E)$ из множества так называемых степенных моделей [144] и нашли, что результат вычислений слабо зависит от точного вида этой функции. Поэтому был принят простейший вариант, когда δE равномерно распределено от 0 до $E - E_F$. Фактически это соответствует классической модели столкновения одинаковых упругих шаров, если только принять $E_F = 0$. Угол отклонения Θ исходного электрона от первоначальной траектории и полярный угол вылета вторичного электрона однозначно определяются законами сохранения энергии и импульса через величину потери энергии δE . Азимутальный угол ϕ отклонения электрона от первоначальной траектории разыгрывается равномерно распределенным в интервале $(0, 2\pi)$; соответствующий угол вылета вторичного электрона определяется как $\phi - \pi$. Можно ожидать, что принятая модель передачи энергии несколько переоценивает количество вторичных электронов. Главная причина этого заключается в том, что мы пренебрегаем энергией ионизации, которая может быть затрачена на освобождение вторичного электрона, поэтому реально энергия вторичного электрона в среднем может оказаться меньше, чем δE .

3.4.2 Модель упругого рассеяния электронов

При построении модели упругого рассеяния мы исходили из соображений, аналогичных использованным для модели неупругого рассеяния. Мы предполагали, что при энергии электронов, соответствующей центру тяжести конверсионного спектра, упругое рассеяние еще можно представить как рассеяние на совокупности изолированных атомов углерода и кислорода. Для получения атомных сечений рассеяния электронов при этой энергии мы использовали метод, введенный в работе [147].

В качестве дифференциальных сечений упругого рассеяния электронов на одиночных атомах углерода и кислорода были использованы данные работ [148] и [149] соответственно. Это расчетные данные, полученные численным решением уравнения Дирака в атомном потенциале, полученном релятивистским методом Хартри-Фока-Слэтера. В работе [147] отмечается, что эти расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными сечениями. По данным работ [148, 149] можно найти дифференциальные сечения рассеяния $d\sigma(\Theta)/d\Omega$ для энергий падающих электронов 100, 250, 500, 1000 и 1500 эВ. Мы

Таблица 3.2: Полные сечения упругого рассеяния электронов на атомах углерода и кислорода σ_{el} и параметры углового распределения K и $\bar{\Theta}^0$ в зависимости от энергии падающих электронов E .

| $E, \text{эВ}$ | $\sigma_{el}, \text{Å}^2$ | | K | | $\bar{\Theta}^0$ | |
|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|------------------|------|
| | C | O | C | O | C | O |
| 61.8 | 3.44 | 2.82 | 0.596 | 1.089 | 60.9 | 76.3 |
| 100 | 2.489 | 2.114 | 0.437 | 0.736 | 51.5 | 67.0 |
| 250 | 1.343 | 1.219 | 0.242 | 0.349 | 34.3 | 44.6 |
| 500 | 0.734 | 0.752 | 0.175 | 0.228 | 26.5 | 32.7 |
| 1000 | 0.327 | 0.405 | 0.147 | 0.167 | 22.8 | 25.5 |
| 1500 | 0.175 | 0.256 | 0.148 | 0.149 | 13.0 | 23.2 |

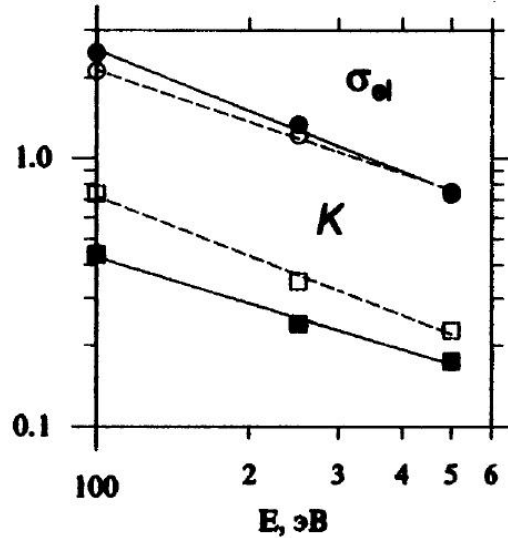


Рис. 3.6: Полные сечения и параметры углового распределения при упругом рассеянии электронов на атомах углерода и кислорода. По оси ординат отложены сечения в Å^2 и величины параметров углового распределения K (безразмерные). Прямые линии — подгонка степенных функций. Сплошные прямые соответствуют углероду, пунктирные — кислороду. Кружки — полные сечения, квадратики — параметры углового распределения.

нашли полные сечения рассеяния для этих энергий по формуле

$$\sigma_{el} = \int_0^\pi \frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} 2\pi \sin \Theta d\Theta. \quad (3.30)$$

Интеграл в формуле (3.30) определялся по табличным данным работ [148, 149] методом Симпсона, полученные величины сечений приведены в табл. 3.2. Полученные сечения экстраполировались к энергии $E_c = 61.8 \text{эВ}$ по степенному закону с использованием точек, отвечающих энергиям 100 и 250 эВ. Такая процедура обосновывается тем, что се-

чения при первых трех значениях энергии разумно ложатся на степенную зависимость (рис. 3.6). Результат экстраполяции приведен в табл. 3.2 в строке, относящейся к энергии 61.8 эВ. Средняя длина свободного пробега до упругого рассеяния для энергии E_c была определена по формуле, аналогичной формуле (3.28) с заменой неупругих сечений на упругие. Получено значение: $\lambda(E_c) = 3.76 \text{ \AA}$. Это значение упругой длины свободного пробега можно распространить на весь ИДС изомера урана, однако сразу неясно, как выбрать сечения упругого рассеяния для электронов с существенно меньшими энергиями.

Хорошо известно, что упругие сечения рассеяния электронов на изолированных атомах неограниченно растут по мере уменьшения энергии падающих электронов. Этот вывод, однако, совершенно неприменим к упругому рассеянию внутри конденсированных сред. Фактически, при низких энергиях электроны ведут себя почти как свободные. Существенным уже оказывается не упругое рассеяние на индивидуальных атомах, а почти упругое рассеяние на фонах (и, возможно, на дефектах). Такое рассеяние почти изотропно, а характерная длина свободного пробега вблизи поверхности Ферми составляет десятки ангстрем [150]. Не видно естественного способа связать фоновое рассеяние при низких энергиях с квазиатомным рассеянием вблизи центра тяжести конверсионного спектра. Для того, чтобы не вводить новых модельных функций мы просто предположили, что упругая длина свободного пробега электронов при всех энергиях пропорциональна длине неупругого свободного пробега (3.26). Такое предположение не противоречит экспериментальным данным по полным эффективным длинам свободного пробега электронов в веществе [132]. Для проверки устойчивости результатов расчета относительно произвола в выборе модели упругого рассеяния мы рассмотрели также альтернативную модель, в которой длина упругого свободного пробега считалась постоянной и равной $\lambda_{el}(E_c)$ для всех электронов до первого неупругого рассеяния, а для вторичных и неупруго рассеянных электронов упругим рассеянием вовсе пренебрегали. Оказалось, что обе модели дают почти одинаковые предсказания (см. раздел 3.4.4).

Для описания углового распределения упруго рассеянных электронов мы, следуя работе [147], использовали параметризацию:

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \sigma_{el} \cdot \frac{K^2(1 + K^2)}{[K^2 + \sin^2(\Theta/2)]^2}. \quad (3.31)$$

С помощью выражения (3.31) нетрудно найти связь между средним углом рассеяния $\bar{\Theta}$ и параметром K :

$$K = \bar{\Theta} \left(\pi \sqrt{1 - 2\bar{\Theta}/\pi} \right)^{-1}. \quad (3.32)$$

С использованием дифференциальных сечений рассеяния работ [148, 149], путем численного интегрирования мы нашли средние углы отклонения рассеянных электронов для энергий 100, 250, 500, 1000 и 1500 эВ и по формуле (3.32) отвечающие им параметры K (табл. 3.2). Затем величина K экстраполировалась к энергии центра тяжести конверсионного спектра изомера урана E_c (верхняя строка табл. 3.2). Способ экстраполяции обосновывается аналогично случаю полных упругих сечений (см. выше). Для всех других энергий электронов мы определяли K по формуле

$$K(E) = K(E_c) \sqrt{\frac{E_c - E_F}{F - E_F}},$$

которая приводит к изотропизации углового распределения при низких энергиях электронов и дает слабое изменение углового распределения в ИДС. Детали поведения функции $K(E)$ практически не сказываются на результатах расчетов.

3.4.3 Алгоритм программы

Помимо упругого и неупругого рассеяния электронов в модель был введен учет квантовомеханического отражения электронов от поверхностного барьера высотой $E_F + \Delta\phi$. Электрон считается вышедшим из образца в вакуум если во-первых, нормальная компонента его импульса достаточна для преодоления работы выхода, и во-вторых, разыгрывание квантовомеханического отражения от поверхностного барьера дает отрицательный результат, то есть отражения нет. В противном случае электрон упруго отражается от поверхности и уходит вглубь вещества.

Нетрудно видеть, что модель, определяющая траекторию первичного конверсионного электрона и любого вторичного электрона, рожденного при неупругом соударении, по существу одна и та же. Это позволило создать очень экономичный алгоритм, описывающий развитие всей лавины вторичных электронов, порождаемой первичным электроном. Фактически создается всего одна процедура, описывающая траекторию первичного электрона, но если на каком-то этапе имеет место неупругое рассеяние, то эта процедура два раза вызывает сама себя для описания траектории каждого из двух полученных неупругих электронов. Если в процессе движения неупругих электронов вновь происходит неупругое рассеяние, то рекурсивный вызов происходит снова, и так далее. Это повторяется до тех пор, пока энергия неупругого электрона не окажется ниже работы выхода, когда рекурсия прерывается. Технически такой алгоритм легко реализуется на языке С, на котором написана программа.

В эксперименте анализ вышедших из образца электронов производится только в узком телесном угле, эквивалентном конусу с раствором в $3-5^\circ$. При этом плоская поверхность образца ориентируется перпендикулярно оси спектрометра. Если бы поверхность образца была идеально плоской, то для получения правильного спектра конверсионных и неупругих электронов следовало бы учитывать только те электроны, которые вышли в указанном выше направлении. Однако в действительности в эксперименте используется такая процедура приготовления образцов, что их поверхность является шероховатой (см. раздел 2.1). Для учета шероховатости поверхности мы ввели модель хаотической поверхности (см. приложение А). Несколько упрощая, суть этого понятия состоит в том, что любая выбранная наугад элементарная площадка хаотической поверхности имеет случайное и равномерно распределенное в пространстве направление вектора нормали. В данном случае это приводит к тому, что каждая элементарная площадка образца наблюдается спектрометром под случайным углом. Поэтому для получения правильного спектра электронов мы должны усреднить спектр по всем возможным направлениям вылета электронов, причем все направления должны войти с равным весом. Фактически это эквивалентно просто учету электронов, вылетевших в вакуум под всеми возможными углами с плоской поверхности. Таким образом, отпадает необходимость угловой селекции электронов, покинувших образец, поэтому в программе все вышедшие электроны дают вклад в модельный спектр. Модельный спектр имеет вид гистограммы с шириной канала 0.390625 эВ (256 каналов на 100 эВ), в каждом из каналов запоминается количество электронов, покинувших образец с энергией внутри данного канала. Начало спектра соответствует нулевой энергии электронов относительно уровня вакуума.

3.4.4 Проверка модели — вычисление коэффициентов вторичной эмиссии

Используемые в расчете модели упругого и неупругого рассеяния электронов содержат ряд довольно грубых приближений. Поэтому прежде чем использовать созданную на их основе программу для моделирования экспериментальных конверсионных спектров изомера урана следует на более простых примерах убедиться в ее работоспособности. В качестве такого примера, к тому же довольно близкого по физике к рассматриваемой задаче, удобно использовать расчет коэффициентов вторичной электронной эмиссии (КВЭ, отношение числа выбитых и отраженных электронов к числу падающих электронов) металлических образцов, покрытых пленкой сорбированных углеводородов.

Таблица 3.3: Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты вторичной эмиссии для металлов, покрытых углеводородной пленкой. E — энергия падающих электронов, КВЭ — экспериментальные коэффициенты.

| Материал | E , эВ | КВЭ | Лит-ра | расчет 1 | расчет 2 |
|----------|----------|------|--------|----------|----------|
| Cu | 30 | 0.85 | [152] | | |
| Mo | 30 | 0.90 | [152] | 0.94 | 0.95 |
| Ta | 30 | 0.84 | [152] | | |
| Mo | 50 | 1.04 | [151] | 1.41 | 1.37 |
| Fe | 50 | 0.95 | [151] | | |

Известно, что для неочищенных металлических поверхностей КВЭ [151, 152] и спектр вторичных электронов [152] при заданной энергии первичных электронов весьма слабо зависят от выбора конкретного материала образца. Это связано с тем, что в этом случае выход вторичных электронов обусловлен не материалом образца, а слоем сорбированных углеводородов, который покрывает любую металлическую поверхность, если только она не очищена в глубоком вакууме (прогрев, ионное травление и т. д.). Ряд таких КВЭ приведен в табл. 3.3.

Все экспериментальные коэффициенты вторичной эмиссии в табл. 3.3 относятся к нормальному падению первичных электронов и полному сбору вторичных. Поверхность образцов можно считать плоской и гладкой. Рассматриваемую программу легко адаптировать для моделирования такого эксперимента. В двух последних столбцах табл. 3.3 приведены рассчитанные коэффициенты вторичной эмиссии. Столбец “расчет 1” соответствует модели упругого рассеяния с длиной упругого пробега, пропорциональной длине неупругого пробега, столбец “расчет 2” — альтернативной модели, когда упругое рассеяние учитывается только для первичных электронов (см. раздел 3.4.2). Во-первых, видно, что результаты этих двух расчетов слабо различаются между собой. Во-вторых, из сравнения экспериментальных и рассчитанных КВЭ видно, что расчеты дают удовлетворительные результаты для абсолютных величин КВЭ. Если проследить за КВЭ для Мо, то видно, что наша модель дает качественно верное предсказание о росте КВЭ с ростом энергии первичных электронов. Однако она предсказывает более быстрый рост КВЭ, чем наблюдается экспериментально. Это, видимо, связано с предположением, что вся энергия, которую теряет электрон в неупругом рассеянии, передается электрону отдачи, что дает рост КВЭ почти пропорциональный энергии первичного электрона. Однако для изучаемого диапазона кинетических энергий первичных электронов модель дает разум-

ные предсказания, поэтому в этой области ее можно использовать по крайней мере для качественных исследований.

3.4.5 Сравнение рассчитанного и экспериментального спектров.

При расчете модельных экспериментальных спектров изомера урана угловое распределение первичных конверсионных электронов считалось изотропным, а в качестве начального конверсионного спектра использовался упругий спектр, полученный с помощью основного алгоритма вычитания фона из реального конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$, измеренного спектрометром РФС-2 при сборе изомера на поверхности меди. Перед сравнением модельного спектра, полученного с помощью описанного выше Монте-Карло алгоритма, с экспериментальным спектром, модельный спектр сначала искажался аппаратурными факторами — домножался на функцию трансмиссии (рис. 3.2), а затем сворачивался с аппаратурной функцией. Аппаратурную функцию спектрометра РФС-2 (рис. 3.3) мы при этом аппроксимировали гауссовской функцией с шириной 2 эВ на половине высоты.

В расчетах предполагалось, что атомы изомера распределяются до глубины $d_0 = 14.5 \text{ \AA}$ (см. раздел 2.1, приложение А) в углеводородной пленке, причем углеводородная среда считалась полубесконечной. Распределение атомов изомера по глубине x описывалось однопараметрическим семейством экспоненциальных распределений

$$p(x) = \frac{\exp(x/\mu)}{\mu[\exp(d_0/\mu) - 1]}, \quad (3.33)$$

где μ — параметр размерности длины. Величина μ подбиралась из условия совпадения отношения количества неупругих (вторичных и неупруго рассеянных) электронов к количеству упруго рассеянных электронов в экспериментальном и модельном спектре электронов. С использованием этого критерия было найдено $\mu = 8.5 \text{ \AA}$, откуда с помощью формулы (3.33) можно найти, что средняя глубина залегания атомов изомера составляет 9.2 \AA . Концентрация атомов изомера на глубине d_0 в 5.5 раз больше, чем вблизи поверхности.

На рис. 3.7 показан модельный и экспериментальный конверсионный спектр изомера урана. По оси абсцисс на этом рисунке отложена кинетическая энергия электронов относительно уровня вакуума. В этом расчете было сгенерировано 10^6 первичных электронов и получено $1.393 \cdot 10^6$ вторичных электронов, $7.70 \cdot 10^4$ неупруго рассеянных электронов и $4.92 \cdot 10^4$ первичных (упруго рассеянных) электронов. Отметим, что основная часть неупругих электронов — это вторичные электроны, всего же на 1 испущенный конверсионный первичный электрон из образца выходит ~ 1 электрон, но преобладающая часть

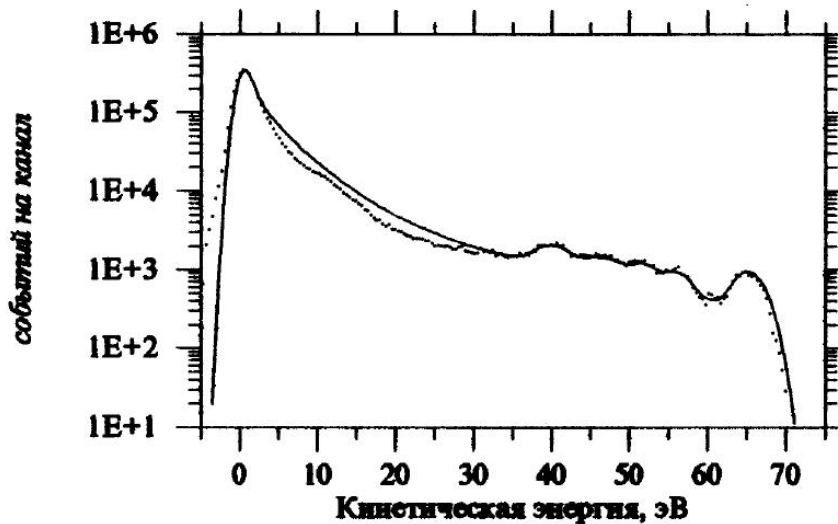


Рис. 3.7: Конверсионные спектры изомера урана: экспериментальный (точки) и модельный (линия). Для сравнения с экспериментом модельный спектр искажен аппаратурными факторами.

из них не конверсионные, а вторичные электроны. Имеет место удовлетворительное соответствие модельного и экспериментального спектров, поэтому можно воспользоваться алгоритмом для исследования предложенной выше методики вычитания неупругого фона.

3.4.6 Исследование алгоритма вычитания неупругого фона

Для проверки предположений, лежащих в основе основного алгоритма вычитания неупругого фона (раздел 3.3.1), мы рассчитали 4 спектра, соответствующих монохроматическим источникам электронов с энергиями 40, 50, 60, и 70 эВ (рис. 3.8), что покрывает информативный диапазон конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$. Для расчета каждого спектра было сгенерировано $5 \cdot 10^5$ первичных электронов. Распределение источников по глубине соответствует параметру $\mu = 8.5 \text{ \AA}$ в распределении (3.33), как и при сравнении расчетного спектра с экспериментальным. Из рис. 3.8 видно, что в рамках численной модели Монте-Карло принятые предположения, строго говоря, неверны. Соответствующие численные данные приведены в табл. 3.4. В первом столбце приведены кинетические энергии начальных электронов, отсчитанные от уровня вакуума. Во втором столбце даны показатели λ экспоненты, описывающие локальный наклон неупругого фона при данной энергии. Видно, что внутри ИДС этот показатель вовсе не постоянен, а меняется почти в 3 раза. В третьем столбце приводятся коэффициенты $\alpha(E)$ (см. формулу (3.24)) в от-

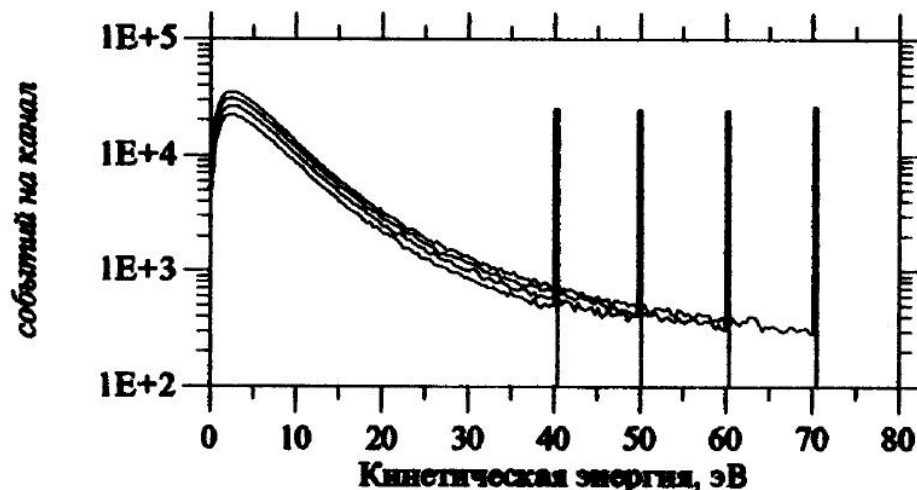


Рис. 3.8: Модельные неупругие спектры монохроматических источников электронов для начальных энергий электронов 40, 50, 60 и 70 эВ.

Таблица 3.4: Проверка предположений основного алгоритма вычитания фона и искажение формы упругого спектра. E — начальная энергия электронов, смысл других столбцов объяснен в тексте.

| $E, \text{эВ}$ | $ \lambda \cdot 10^2 \text{ эВ}^{-1}$ | $\alpha(E)$ | a |
|----------------|--|-------------|-------|
| 40 | 7.7 | 1.00 | 0.994 |
| 50 | 5.8 | 0.83 | 0.967 |
| 60 | 4.1 | 0.63 | 0.987 |
| 70 | 2.9 | 0.55 | 1.052 |

носительной нормировке. Видно, что они так же не постоянны внутри ИДС. Однако при проведении мажоритарной оценки устойчивости основного алгоритма вычитания фона (раздел 3.3) мы подвергали эти параметры существенно более сильному изменению, и в этом смысле численная модель подтверждает предположения ОА с удовлетворительной точностью.

Отметим, что проведенный расчет вполне подтверждает введенное в разделе 3.1 предположение о том, что функция рассеяния $P(E', E - E')$ меняется весьма медленно в зависимости от первого аргумента по сравнению с шириной аппаратной функции спектрометров.

Сравнение интенсивностей упругих сигналов модельных спектров на рис. 3.8 дает представление о том, как искажается упругий спектр по сравнению с исходным конверсионным спектром за счет фактора длины пробега электронов (см. стр. 85). В четвертом столбце табл. 3.4 приведены амплитуды упругих сигналов нормированные так, что сред-

Таблица 3.5: Относительные интенсивности I линий и величины ошибок (в % от полной площади упругого спектра), обусловленные применением основного алгоритма вычитания неупругого фона в рамках численной модели.

| Линия | I , % | Ошибка |
|---------------|---------|--------|
| $6p_{1/2}$ | 30.0 | +0.7 |
| $O2s$ | 21.5 | +0.1 |
| $6p_{3/2}(l)$ | 15.9 | -0.1 |
| $6p_{3/2}(r)$ | 13.1 | -0.1 |
| VB | 19.5 | -0.6 |

няя амплитуда упругого сигнала равна 1. Видно, что относительные искажения амплитуд исходных сигналов фактором глубины выхода не превосходят 5.2%. Это означает, что не следует ожидать существенных искажений формы конверсионного спектра фактором длины пробега электронов. Такой вывод следует также и из того, что в общем случае минимум кривой $\lambda_{in}(E)$ находится вблизи от центра конверсионного спектра изомера урана [132], следовательно $\lambda_{in}(E)$ в этой области меняется особенно медленно. Кроме того, зависимость $\lambda_{in}(E)$ в области, приходящейся на ИДС, не может иметь особенностей, связанных с порогом генерации плазмонов.

И, наконец, оценим погрешность ОА в рамках разработанной численной модели. Так как упругий сигнал для модельного спектра точно известен (получается в ходе расчета), то достаточно полный модельный спектр (рис. 3.7) обработать с помощью ОА и результат сравнить с модельным упругим сигналом. Результаты такого сравнения приведены в табл. 3.5. По данным табл. 3.5 можно найти, что среднее возмущение относительной интенсивности линий составляет 0.3% от площади всего спектра, а максимальное — 0.7%. Эти величины в два-три раза меньше, чем значения мажоритарной оценки (раздел 3.3), что и следовало ожидать.

Обобщая результаты исследования ОА (разделы 3.3 и 3.4) можно заключить, что применение ОА может вносить ошибки в относительные интенсивности линий на уровне 1% от полной площади спектра, что составляет примерно 5% от интенсивностей наиболее интенсивных линий конверсионного спектра изомера урана-235.

3.5 Полная методическая ошибка при определении интенсивностей линий конверсионных спектров изомера урана

Как видно из предыдущего изложения, методика количественного исследования структуры конверсионных спектров изомера урана оказывается достаточно сложной и многоступенчатой, причем на некоторых этапах обработки приходится вводить модельные предположения или пренебрегать некоторыми факторами. В связи с этим, для дальнейшей работы важно получение корректной оценки методических ошибок. Прежде всего уточним задачу.

Под *абсолютной интенсивностью* линии конверсионного спектра будем понимать площадь под контуром линии при нормировке площади всего спектра на полную вероятность конверсии в единицу времени. Нас интересует, насколько хорошо абсолютные интенсивности линий полностью обработанного спектра передают абсолютные величины парциальных вероятностей конверсии. Будем рассматривать задачу в приложении к конверсионным спектрам изомера урана, измеренным в основном режиме (на спектрометре НР 5950А с предускорением, см. раздел 2.2). Практический интерес представляют следующие три вопроса:

1. Каковы ошибки абсолютных значений интенсивностей линий?
2. Каковы ошибки в отношениях интенсивностей линий одного и того же спектра?
3. Если имеется два конверсионных спектра, относящихся к разным химическим состояниям изомера урана, так что спектры, вообще говоря, различаются, то каковы ошибки в отношениях интенсивностей линий с близкими энергиями, но относящихся к разным спектрам?

Начнем с первого вопроса. В полную методическую ошибку интенсивностей линий дают вклад несколько факторов, причем некоторые из них входят аддитивно, другие — мультипликативно, и для разных линий конверсионного спектра влияние разных факторов различно. Хотя в принципе можно провести оценку методических ошибок для каждой линии спектра в отдельности и с отдельным учетом как мультипликативных, так и аддитивных ошибок, но результат такой оценки был бы очень громоздким. Поэтому мы воспользуемся упрощенным подходом и получим одну оценку методической ошибки,

справедливую для всех линий спектра, но с точностью до мультипликативного фактора ~ 1.5 .

Будем рассматривать относительную величину ошибок в определении интенсивностей линий, при этом будем иметь в виду наиболее интенсивные линии конверсионного спектра ($6p_{1/2}$ $^{22}O_{2s}$ $6p_{3/2}(l)$ $6p_{3/2}(r)$ VB (рис. 3.1)). Неопределенность показателя экспоненты функции трансмиссии $T_{mjr}(E)$ (3.21) на этапе коррекции аппаратурных искажений может (мультипликативно) внести ошибку в интенсивности линий до 3%. Максимально будут искажаться интенсивности крайних линий спектра, но мы примем эту ошибку для всех линий. Как было установлено в предыдущем разделе, процедура вычитания неупругого фона может (аддитивно) внести ошибку еще около 5%. Исследование численной модели прохождения электронов через вещество показало, что можно ожидать примерно 5%-ного (мультипликативного) искажения интенсивностей линий за счет фактора глубины выхода электронов. Для практического использования эту ошибку следует округить, так как проведенная оценка имела качественный характер. Предположим, что эта ошибка может достигать 10%. Тогда для максимально возможной ошибки в абсолютной величине интенсивности линий получим оценку: $3\% + 5\% + 10\% = 18\%$. Однако такое стечение обстоятельств, что для некоторой линии спектра все возможные методические ошибки имеют максимальное значение, и к тому же еще один и тот же знак, крайне маловероятно. Так как все рассмотренные методические ошибки независимы друг от друга, то имеет смысл ввести вероятную максимальную ошибку как корень из суммы квадратов отдельных ошибок, что даст примерно 12%. Эту величину можно рассматривать как максимально возможную ошибку в том смысле, что превышение такого отклонения в принципе возможно, но крайне маловероятно. Реальные ошибки будут, по-видимому, в 2–3 раза меньше, дать более точную вероятностную оценку затруднительно.

Рассмотрим второй вопрос. Ошибки в определении интенсивностей разных линий одного и того же спектра могут антикоррелировать (т. е. коррелировать с обратным знаком), поэтому, как это следует из приведенной выше оценки ошибки абсолютных величин интенсивностей, ошибка отношения интенсивностей линий может достигать примерно 25%. Это относится к случаю, когда сравниваются интенсивности крайней левой и крайней правой линий спектра, расстояние между которыми максимально и составляет примерно 25 эВ. При уменьшении расстояния между сравниваемыми линиями ошибка будет пропорционально уменьшаться. При сравнении интенсивностей соседних линий, методическая ошибка будет мала по сравнению со статистической.

Рассмотрим, наконец, третий вопрос. В этом случае аппаратурные искажения не дадут вклада в методическую ошибку, так как входят в интенсивности мультипликативно и при определении отношения интенсивностей будут сокращаться. За счет фактора глубины выхода электронов в отношениях интенсивностей останется неопределенность того же порядка, что и в самих интенсивностях, т. е. $\approx 10\%$, так как антикорреляция факторов длины пробега для электронов с одной и той же энергией в разных спектрах практически исключена. Ошибки, связанные с вычитанием неупругого фона в каждом из спектров составляют около 5% и могут считаться независимыми. Тогда полная методическая ошибка отношения интенсивностей, вычисленная как корень из суммы квадратов отдельных вкладов, будет около 13% . Заметим, что эта ошибка, скорее всего, сильно завышена, так как наиболее вероятно, что факторы длины пробега электронов в сравниваемых спектрах будут одинаковы или очень близки, так как определяются пленками сорбированных углеводородных загрязнений, имеющих примерно одинаковые характеристики для разных поверхностей, поэтому при определении отношения интенсивностей они будут взаимно сокращаться и не дадут вклада в методическую ошибку.

3.6 Разложение спектров на линии

Устранение аппаратурных и неупругих искажений из конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ есть только первый этап количественного исследования структуры спектров. Конечной целью является определение параметров пиков конверсионного спектра, среди которых наиболее важными являются площадь и положение. Фактически при этом приходится иметь дело с упругим спектром, размытым аппаратурным уширением ($\tilde{Y}(E)$, см. раздел 3.1). Пики в таких спектрах обладают естественной шириной 2–3 эВ и еще уширены аппаратурной функцией спектрометров, что особенно заметно для спектров, измеренных на спектрометре РФС-2. Так как характерное расстояние между пиками составляет 4–5 эВ (иногда меньше), то пики сильно перекрываются, и для определения их параметров должна быть выполнена процедура разложения спектра на отдельные линии.

Программа разложения спектров на линии была реализована в составе пакета SPRO (приложение Б) в качестве одной из единиц функционального наполнения. Спектр описывается набором 5-параметрических линий. Параметрами являются положение, ширина на половине высоты, амплитуда, параметр гаусс-лоренцевской смеси и параметр асимметрии. Контур строится сначала как линейная взвешенная смесь гауссовского и ло-

ренцовского пиков одинаковой ширины, а асимметрия достигается гладким масштабным преобразованием вдоль оси абсцисс. Для описания гаусс-лоренцовской смеси используется параметр p , $0 \leq p \leq 1$, так что $p=0$ соответствует чисто гауссовской линии, $p=1$ — чисто лоренцовской. Параметр асимметрии ε вводится как отношение $\varepsilon = \Gamma_1/\Gamma_2$, где Γ_1 — часть ширины пика на половине высоты слева от максимума, а Γ_2 — справа от максимума. Форма пика $y(p, \varepsilon, x)$ единичной полной ширины, единичной амплитуды, с положением максимума в точке $x_0 = 0$, и параметрами p и ε задается следующей последовательностью формул:

$$\begin{aligned}\delta &= (\varepsilon^2 - 1)(\varepsilon^2 + 1) \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{1 - \delta}} + \frac{1}{\sqrt{1 + \delta}} \\ \gamma &= \beta x \left(1 + \delta \frac{\beta x}{|\beta x| + 1} \right) \\ y(p, \varepsilon, x) &= (1 - p) \exp(-\gamma^2 \ln 2) + p \frac{1}{1 + \gamma^2}.\end{aligned}$$

Пик с амплитудой A , шириной Γ и максимумом в точке x_0 запишется как:

$$Y(A, \Gamma, x_0, p, \varepsilon, x) = A y\left(p, \varepsilon, \frac{x - x_0}{\Gamma/2}\right).$$

Программа может раскладывать спектры на любое количество линий от 1 до 50, при этом подгоняться могут все 5 параметров $A^j, \Gamma^j, x_0^j, p^j, \varepsilon^j$ для каждой j -й линии. Для оптимизации разложения используется метод χ^2 (метод максимального правдоподобия в частном случае нормального распределения случайных отклонений амплитуд), т. е. по параметрам $A^j, \Gamma^j, x_0^j, p^j, \varepsilon^j$ минимизируется сумма

$$\frac{\chi^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \left[y_i - \sum_j Y(A^j, \Gamma^j, x_0^j, p^j, \varepsilon^j, x_i) \right]^2 \rightarrow \min, \quad (3.34)$$

где N — число степеней свободы распределения χ^2 , равное числу точек спектра минус число подгоняемых параметров, σ_i — стандартное отклонение экспериментальных амплитуд y_i , а x_i — абсциссы, соответствующие ординатам y_i . Для минимизации суммы (3.34) использован метод сопряженных градиентов [153, с. 487]. В ходе минимизации любые из параметров $A^j, \Gamma^j, x_0^j, p^j, \varepsilon^j$ могут быть зафиксированы, т. е. могут рассматриваться как априорно известные, что сокращает полное число определяемых величин.

Для вычисления статистических ошибок параметров разложения не подходят линейные методы, основанные на разложении минимизируемого функционала вблизи минимума в ряд, так как статистические ошибки параметров линий часто бывают велики. Для

вычисления статистических ошибок использовался метод Монте-Карло. В методе Монте-Карло сначала на основе параметров разложения спектра, полученных в ходе первичной подгонки, строится модельный гладкий контур, аппроксимирующий экспериментальный спектр, а затем с использованием известных значений σ_i зашумляется случайными отклонениями с нормальным законом распределения. Такая процедура повторяется несколько раз (обычно 20–30), и каждый такой “экспериментальный” спектр обрабатывается в точности тем же способом, что и исходный. Получается несколько наборов параметров $\{A^j, \Gamma^j, x_0^j, p^j, \varepsilon^j\}$, статистическая обработка которых позволяет вычислить статистические ошибки разложения. Вычисляются стандартные отклонения для каждого параметра и полная ковариационная матрица площадей линий.

В ходе обработки спектров оказалось, что конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ адекватно описываются разложениями на чисто гауссовские пики. Об этом говорит близость параметра χ^2/N к 1 для всех исследованных спектров при использовании одних только гауссовских линий, поэтому при обработке спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ фиксировались значения $\gamma \equiv 0$, $\varepsilon \equiv 1$.

Глава 4

Эксперимент: парциальные вероятности конверсии изомерного перехода урана-235 в оксидах

Существует ряд сложностей в приготовлении образцов с изомером урана в заданном и контролируемом химическом состоянии и в количествах, достаточных для измерения конверсионных спектров высокого разрешения. Одной из основных трудностей является малая глубина выхода (несколько моноатомных слоев) конверсионных электронов из вещества без потерь энергии, что связано с локализацией основных конверсионных линий изомера урана вблизи 50 эВ^1 , где зависимость эффективной длины свободного пробега электронов от энергии достигает минимума [132]. Это препятствует использованию толстых монокристаллических образцов, приготовляемых химическим путем. Другими трудностями являются малое время жизни атомов изомера (26 мин), что затрудняет использование “горячей” химии, а также крайне высокая реакционная способность урана по отношению к соединению с кислородом. И, наконец, химическое состояние изомера урана в тонком поверхностном слое образца трудно проконтролировать независимым от конверсионной электронной спектроскопии методом, так как речь идет о долях пикограмма урана в таком образце².

В связи с этим в работе изучались те химические состояния изомера урана, в которых он естественным путем оказывается при приготовлении образцов в наиболее простых и

¹Имеется в виду кинетическая энергия электронов

²Конверсионный электронный спектр изомера урана может быть измерен, если в образце в начале измерений было $\sim 10^8$ изомерных атомов, что составляет примерно $5 \cdot 10^{-14}$ г.

воспроизводимых условиях. Из-за крайне высокой способности урана связываться с кислородом, такими химическими состояниями изомера урана являются оксиды (точнее, такие соединения, где уран имеет кислород в первой координационной сфере — это могут быть оксиды, гидроксиды и некоторые другие кислородсодержащие соединения). Наиболее воспроизводимые результаты получаются в экспериментах со сбором изомера урана на металлические подложки, так как в этом случае удастся организовать хорошо воспроизводимую процедуру подготовки подложек к сбору изомера (раздел 2.1) и избавиться от такого крайне нежелательного эффекта, как зарядка образцов во время сбора изомера.

В разделе 4.1 рассматриваются результаты экспериментов со сбором $^{235\text{m}}\text{U}$ на поверхности меди. Соответствующие конверсионные спектры обладают очень хорошей воспроизводимостью и используются в качестве эталона. В разделе 4.2 исследуются конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ при сборе изомера на поверхности индия, когда удастся получить изомер в различных химических состояниях. Эти результаты играют важную роль и обсуждаются в последующих главах.

4.1 Конверсионные спектры изомера урана, измеренные при сборе изомера на поверхности меди

Была изучена серия из шести экспериментальных спектров изомера урана, полученных сбором изомера по методике раздела 2.1 на поверхности меди и измеренных на спектрометре HP 5950A в основном режиме. Спектры были одинаковым образом разделены на 5 участков, приблизительно отвечающих основным конверсионным линиям, и после полной обработки спектров (корректировки функции трансмиссии спектрометра и вычитания неупругого фона) были определены относительные интенсивности этих участков спектров (отношения площадей участков к площади всего спектра, в процентах). Для каждой из найденных интенсивностей рассчитывались потенциальные ошибки (стандартные отклонения), имеющие чисто статистическую природу. Соответствующие численные данные всех измерений приведены в табл. 4.1.

Для каждого из энергетических диапазонов спектра была найдена средняя интенсивность \bar{p}_i , $i = 1, \dots, 5$ как взвешенное среднее по всем спектрам, и составлена сумма:

$$\frac{\chi^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^6 \left(\frac{p_{ij} - \bar{p}_i}{\sigma_{ij}} \right)^2, \quad (4.1)$$

где p_{ij} — интенсивность, найденная для i -го диапазона энергий j -го спектра, σ_{ij} — соот-

Таблица 4.1: Относительные интенсивности (%) пяти характерных областей спектра для шести измерений конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ при сборе изомера на поверхности меди. В скобках даны стандартные отклонения (потенциальные статистические ошибки) относительных интенсивностей участков спектра.

| Область спектра | | Номер спектра | | | | | |
|-----------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Линия | Диапазон энергий связи, (эВ) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $6p_{1/2}$ | 33.47–27.92 | 32.2 (0.8) | 33.2 (0.8) | 32.9 (0.8) | 32.3 (0.8) | 33.1 (0.9) | 33.3 (0.9) |
| $O2s$ | 27.92–22.45 | 21.2 (0.3) | 20.5 (0.3) | 20.4 (0.3) | 20.2 (0.3) | 20.3 (0.5) | 19.5 (0.4) |
| $6p_{3/2}(l)$ | 22.45–17.37 | 18.3 (0.3) | 17.9 (0.3) | 18.3 (0.3) | 18.0 (0.3) | 18.2 (0.5) | 19.7 (0.4) |
| $6p_{3/2}(r)$ | 17.37–12.10 | 10.3 (0.4) | 10.2 (0.4) | 10.5 (0.4) | 10.1 (0.4) | 10.0 (0.5) | 10.0 (0.5) |
| VB | 12.10–2.14 | 18.1 (0.4) | 18.2 (0.3) | 17.9 (0.3) | 19.2 (0.4) | 18.4 (0.6) | 17.6 (0.5) |

ветствующее рассчитанное стандартное отклонение, $N = 25$. Если реальные флуктуации интенсивностей соответствуют вычисленным стандартным отклонениям, то величина χ^2 имеет χ^2 -распределение с $N = 25$ степенями свободы, так как в сумме из 30 слагаемых (4.1) имеется 5 зависимых параметров \bar{p}_i . Так как число степеней свободы достаточно велико, то χ^2/N можно аппроксимировать нормальным распределением с ожидаемым значением 1 и дисперсией $\sqrt{2/N} \approx 0.28$. Реально было получено значение $\chi^2/N = 1.57$. Имеется отклонение экспериментального значения χ^2/N от 1 на два стандартных отклонения, реальные флуктуации интенсивностей всего на 25% превышают чисто статистические. С одной стороны, такое отклонение вообще нельзя считать вполне достоверным, следовательно нет оснований считать, что имеются флуктуации интенсивностей, отличные от чисто статистических. С другой стороны, дополнительные флуктуации интенсивностей линий, если они и есть, настолько малы (не более 1% от среднего значения относительных интенсивностей), что ими можно пренебречь по сравнению с величиной методической ошибки ($\approx 13\%$, см. раздел 3.5). Таким образом, в пределах требуемой точности конверсионные спектры изомера урана, измеряемые после сбора изомера на поверхности меди, можно считать повторяющимися.

Конверсионный электронный спектр изомера урана при сборе на поверхности меди

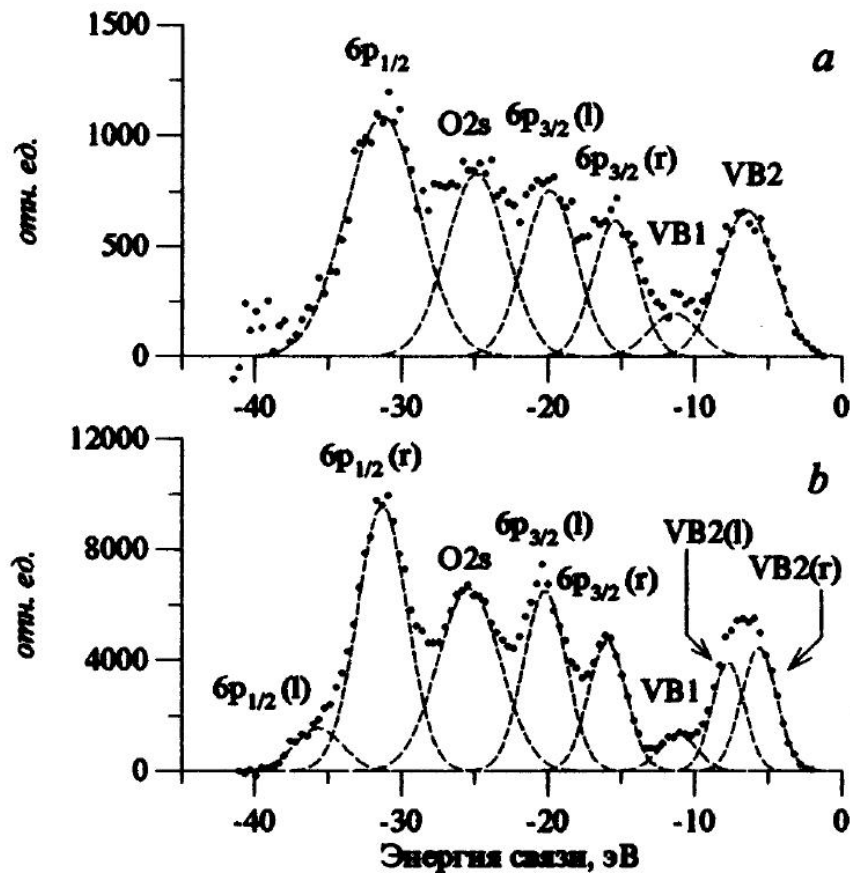


Рис. 4.1: Полностью обработанные ("упругие") конверсионные электронные спектры изомера урана-235 после сбора изомера на поверхности меди, и измеренные на спектрометрах РФС-2 (a) и HP 5950A (b). Пунктиром показаны результаты разложения спектров.

измерялся так же и на спектрометре РФС-2 в вспомогательном режиме. После полной обработки спектры, измеренные на разных спектрометрах, должны быть идентичны, поэтому имело смысл сравнить результаты измерений, проведенных в основном и вспомогательном режимах.

На рис. 4.1 показаны полностью обработанные конверсионные спектры изомера урана после сбора на поверхности меди и измеренные на спектрометрах РФС-2 (рис. 4.1a, сумма 6-ти измерений) и HP 5950A с предускорением (рис. 4.1b, сумма 4-х измерений). Результаты разложения спектров показаны на рис. 4.1 пунктирными линиями. В табл. 4.2 приведены соответствующие числовые данные.

Будем для краткости ссылаться на спектр, полученный на спектрометре РФС-2 (рис. 4.1a) как на "спектр a" а на спектр, полученный на спектрометре HP 5950A (рис. 4.1b) как на "спектр b". Шесть линий, показанных на рис. 4.1a адекватно описывают разложение спектра a, так как в разложении получено значение $\chi^2/N = 0.902$. Однако при попытке описать тем же количеством линий спектр b мы сталкиваемся с явной неадекватностью

Таблица 4.2: Результаты разложения спектров рис. 4.1 на линии гауссовской формы: E_b — энергии связи, Γ — полные ширины на половине высоты, P — парциальные вероятности конверсии, $\sigma P/P$ — относительные статистические ошибки.

| Спектр РФС-2, рис. 4.1a | | | | |
|----------------------------|-------------|---------------|-----------|------------------|
| Линия | E_b , эВ | Γ , эВ | P , % | $\sigma P/P$, % |
| $6p_{1/2}$ | 31.34(0.17) | 5.93(0.36) | 32.7(2.3) | 7.0 |
| O2s | 24.91(0.24) | 4.83(0.86) | 20.4(4.7) | 23.0 |
| $6p_{3/2}(l)$ | 19.89(0.24) | 4.22(0.87) | 16.2(4.5) | 27.8 |
| $6p_{3/2}(r)$ | 15.41(0.18) | 3.54(0.66) | 11.2(2.5) | 22.3 |
| VB1 | 11.40(0.38) | 3.90(1.27) | 3.9(1.4) | 35.9 |
| VB2 | 6.44(0.10) | 4.37(0.17) | 14.8(0.6) | 4.1 |
| VB | — | — | 18.7(1.1) | 5.9 |
| Спектр НР 5950А, рис. 4.1b | | | | |
| Линия | E_b , эВ | Γ , эВ | P , % | $\sigma P/P$, % |
| $6p_{1/2}(l)$ | 35.34(0.23) | 3.81(0.33) | 4.2(0.5) | 11.9 |
| $6p_{1/2}(r)$ | 30.99(0.03) | 3.99(0.11) | 27.2(0.9) | 3.3 |
| $6p_{1/2}$ | — | — | 31.4(0.5) | 1.6 |
| O2s | 25.07(0.03) | 5.00(0.18) | 23.6(0.9) | 3.8 |
| $6p_{3/2}(l)$ | 19.89(0.03) | 3.43(0.11) | 16.0(0.6) | 3.8 |
| $6p_{3/2}(r)$ | 15.61(0.04) | 3.05(0.09) | 10.3(0.3) | 2.9 |
| VB1 | 10.83(0.09) | 3.87(0.23) | 2.7(0.2) | 7.4 |
| VB2(l) | 7.25(0.08) | 2.73(0.14) | 8.5(0.7) | 8.2 |
| VB2(r) | 5.14(0.08) | 2.66(0.07) | 7.6(0.6) | 7.9 |
| VB2 | — | — | 16.1(0.2) | 1.2 |
| VB | — | — | 18.8(0.2) | 1.2 |

такого разложения, так как в этом случае получается $\chi^2/N = 7.49$. Это происходит из-за того, что на уровне статистики, достигнутой в спектре b , становится заметно, что линии " $6p_{1/2}$ " и VB2 (рис. 4.1) имеют сложную структуру, и каждая из них раскладывается по крайней мере на две компоненты. После внесения этого уточнения в разложение достигается значение $\chi^2/N = 1.43$, что уже приемлемо (стандартное отклонение χ^2/N составляет 0.16).

В табл. 4.2 приведены положения линий (энергии связи) E_b , ширины линий на половине высоты Γ , и интенсивности линий (парциальные вероятности конверсии), причем полная вероятность конверсии принята за 100. Помимо линий, обозначения которых приведены на рис. 4.1, в табл. 4.2 приведены величины вероятности конверсии для всей валентной зоны (VB=VB1+VB2), а для спектра b — значение полной вероятности конверсии для « $6p_{1/2}$ »-линии и для VB2-линии (VB2=VB2(l)+VB2(r)). В скобках в табл. 4.2

указаны статистические ошибки определения соответствующих параметров. Статистические ошибки определялись методом Монте-Карло по 20 сгенерированным модельным спектрам для каждого из спектров *a* и *b*. В последнем столбце указаны относительные статистические ошибки в определении парциальных вероятностей. Методические ошибки не приводятся, но могут быть определены по методике раздела 3.5. В пределах статистических ошибок все вероятности конверсии, определенные по спектрам *a* и *b* совпадают, т. е. спектры идентичны в пределах ошибок измерений.

Существенно новой особенностью конверсионных спектров изомера урана, которая выявляется только после коррекции спектров на аппаратные и неупругие искажения, является высокая вероятность конверсии, относящаяся к валентной зоне VB: $P(VB) = (18.7 \pm 1.1 \pm 2.1)\%$ по данным спектрометра РФС-2 и $P(VB) = (18.8 \pm 0.2 \pm 2.3)\%$ по данным спектрометра НР 5950А. Первая из ошибок — статистическая, вторая — методическая. Так как в конверсию изомера урана основной вклад дают электроны, имеющие *p*-характер [62], то это говорит о существенном вкладе внутренних заполненных *br*-оболочек урана с энергией связи ~ 20 эВ в образование молекулярных орбиталей валентной зоны.

4.2 Конверсионные спектры изомера урана в различных оксидных состояниях

Известно, что при использовании подложек из различных металлов можно воспроизводимо получать конверсионные спектры изомера урана разного вида, то есть имеется возможность измерять конверсионные спектры, относящиеся к разным химическим состояниям урана (см. раздел 1.5 и [24, 23]). Однако трудно непосредственно сравнивать парциальные вероятности конверсии по спектрам, полученным от образцов, изготовленных сбором изомера урана на подложки из различных материалов, так как в этом случае на результатах могут сказываться различные по величине зависящие от поверхности паразитные эффекты, имитирующие изменение вероятности конверсии, например различная скорость десорбции изомера в вакуум или диффузии вглубь образца. Чтобы свести эти эффекты к минимуму, следует готовить образцы так, чтобы различные химические состояния изомера образовывались на одном и том же кристаллическом субстрате и в близких условиях. Мы нашли, что такие условия могут быть реализованы с использованием подложек из индия. При сборе изомера урана на подложку из индия по развитой

методике (раздел 2.1) путем изменения тока разряда в камере сбора изомера в пределах от 1 до 4 нА удается изменять химическое состояние изомера, о чем свидетельствует существенное изменение формы спектра.

Были выполнены две серии измерений для образцов на индиевых подложках. В первой серии (серия T), было проведено 30 измерений спектров, в которых совместно со спектрами по методике раздела 2.3 измерялась постоянная распада. В этой серии измерений имелись существенные потери времени (порядка одного периода полураспада изомера), связанные с необходимостью энергетической калибровки спектрометра в режиме "on line" и с предварительной выдержкой образцов в вакууме перед началом измерений (не менее 15 мин). Поэтому спектры серии T не очень хорошо статистически обеспечены. Для того, чтобы компенсировать этот недостаток экспериментов серии T , была проведена еще одна серия измерений (серия R), в которой постоянная распада не измерялась и отсутствовали связанные с этим потери времени. В серии R было проведено 29 измерений спектров.

Несколько типичных спектров изомера урана, полученных после сбора изомера на поверхности индия при различных токах разряда в камере приготовления образцов, приведены на рис. 4.2 (здесь и в остальной части работы спектры приводятся после коррекции аппаратурных искажений и вычитания неупругого фона). Для спектра рис. 4.2a ток разряда минимален (1 нА), для спектра рис. 4.2d — максимален (4 нА), для других образцов ток имел промежуточное значение.

Форма спектров на рис. 4.2 наводит на мысль, что промежуточные спектры (b и c) являются смесями всего двух основных спектров, вид которых близок соответственно к спектрам рис. 4.2a и рис. 4.2d. Рассмотрим предположение, что все спектры, измеренные при сборе изомера урана на поверхности индия, представляют собой (с точностью до статистики) взвешенные смеси всего двух основных спектров $f_A(E)$ и $f_B(E)$. Будем на это положение ссылаться как на *предположение о двухкомпонентном смешивании*. Задача состоит в том, чтобы количественно проверить это предположение, выделить спектры f_A и f_B и связать их с конкретными химическими состояниями A и B атомов изомера урана.

Будем предполагать, что спектр f_A близок спектру рис. 4.2a, спектр f_B — спектру рис. 4.2d. Из обсуждения характеристик образцов (раздел 2.1) следует, что химические состояния A и B скорее всего будут отвечать некоторым оксидам урана. Действительно, это подтверждается тем, что во всех спектрах присутствует линия "O2s" (рис. 4.3),

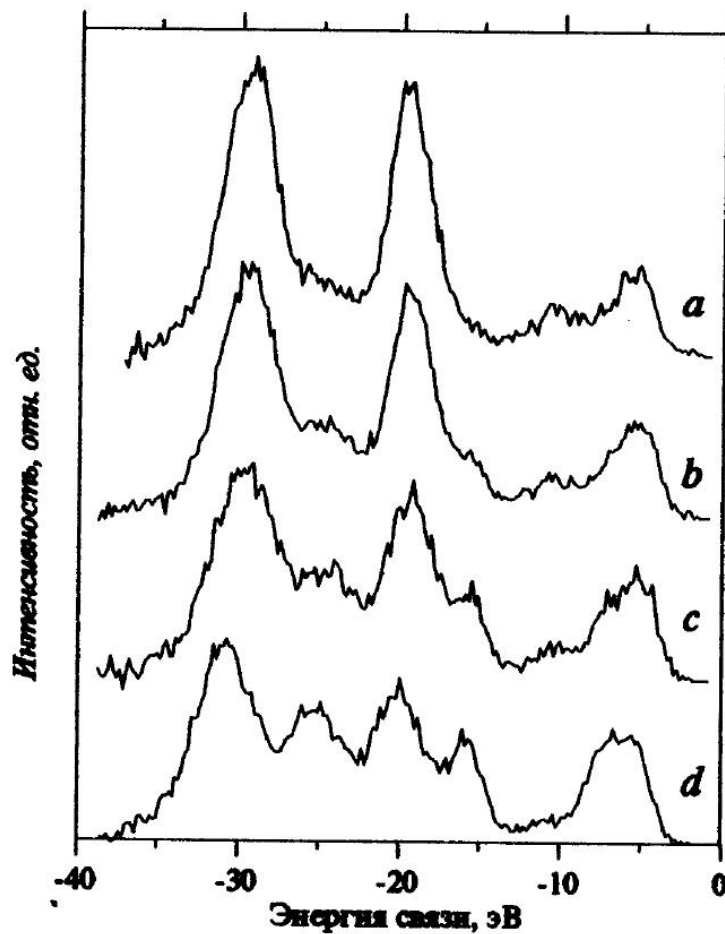


Рис. 4.2: Конверсионные спектры изомера урана, полученные при сборе атомов изомера на поверхности индия при разных токах разряда в камере приготовления образцов. Спектрам *a*, *b*, *c* и *d* соответствуют токи приблизительно 1, 2.5, 3.5, и 4 нА соответственно.

которую можно интерпретировать как отвечающую молекулярной орбитали, образованной перекрыванием $6p$ - и $2s$ -оболочек урана и кислорода [91, 92]. Дублетная структура в области « $6p_{3/2}$ »-пика урана в спектре f_V свидетельствует о том, что мы имеем дело с кластером на основе линейной группы уранила UO_2^{2+} [87, 107]. Более того, по расстоянию между компонентами дублета (около 4.3 эВ, см. табл. 4.2) можно оценить расстояние между кислородом и ураном в ураниле как $1.73 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [154]. Хорошо известно, что при образовании комплексов с участием ураниловой группы она сохраняет относительную самостоятельность, при этом в экваториальной плоскости может содержать 4, 5 или 6 других атомов кислорода или галогенов [155]. Так как в углеводородной пленке нет других кандидатов на места в экваториальной плоскости уранила кроме атомов кислорода, то есть все основания для предположения, что спектр f_V отвечает группе уранила, содержащей 4–6 атомов кислорода в экваториальной плоскости. Такое окружение аналогично окружению урана в составе кристалла $\gamma-UO_3$, где группа уранила координирована че-

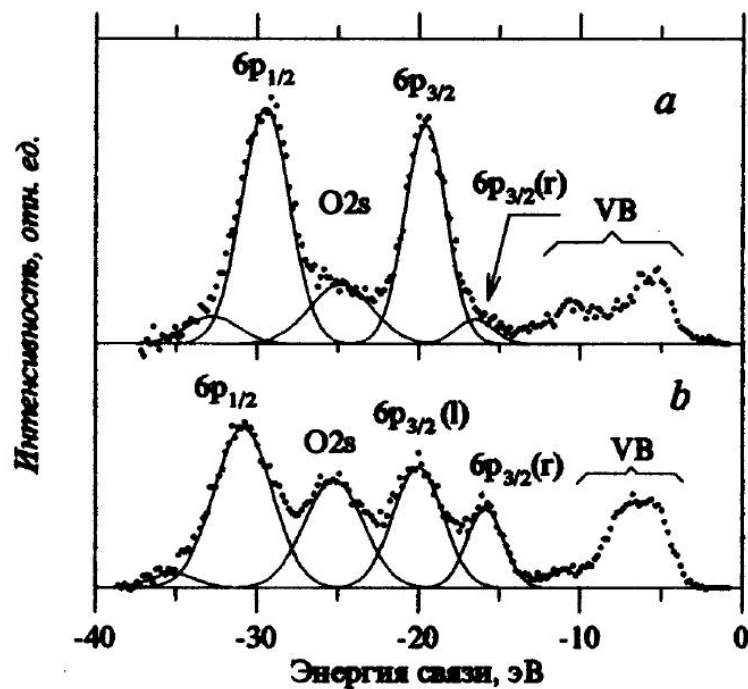


Рис. 4.3: Линии внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей конверсионных спектров изомера урана, полученных при сборе изомера на поверхности индия.

тырьмя атомами кислорода. По расстоянию между компонентами « $6p_{3/2}$ »-дублета можно оценить и расстояние от урана до экваториальных атомов кислорода как $2.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [154].

В отношении оксида, отвечающего спектру f_A , труднее сделать определенные заключения. В спектре рис. 4.3a виден слабый след правой компоненты линии урана " $6p_{3/2}$ ": " $6p_{3/2}(r)$ ". Однако промежуточная ситуация, когда правая компонента пика " $6p_{3/2}$ " есть, но имеет низкую интенсивность, не отвечает никакому известному простому оксиду урана. Небольшую примесь компоненты " $6p_{3/2}(r)$ " в спектре рис. 4.3a проще объяснить примесью химического состояния B к состоянию A . Тогда в химическом состоянии A расщепление « $6p_{3/2}$ »-линии урана отсутствует, следовательно уран-кислородный кластер, отвечающий состоянию A , имеет более высокую симметрию, чем кластер состояния B . Известны кислородные окружения урана, которые могут привести к такому результату. Это имеет место, например, для простых кристаллических оксидов UO_2 и UO симметрии O_h [106, 107, 156, 157]. В частности, в рентгеноэлектронном спектре UO_2 линия $U6p_{3/2}$ имеет одиночный характер [106, 107]. Кроме более высокой симметрии кластера A по сравнению с кластером B , можно отметить более слабое перекрывание $U6p$ - и $O2s$ -оболочек урана и кислорода в кластере A , так как линия конверсионного спектра, отражающая степень перекрывания $U6p$ - и $O2s$ -оболочек, выражена значительно слабее, чем в спектре

f_B (рис. 4.3, линия "O2s"). Именно такого поведения следует ожидать для UO_2 и UO . Так как UO_2 более стабилен чем UO , то наиболее вероятна аналогия химического состояния A и диоксида урана. Кроме того, в UO_2 -подобных конверсионных электронных спектрах ^{235m}U , измеренных на поверхности титана, которые ничем существенным не отличаются от спектров типа спектра на рис. 4.3а, измеренных на поверхности индия, наблюдается $5f$ -особенность (см. раздел 1.5 и работу [23]), аналогичная $U5f$ -линии, характерной для спектров РЭС UO_2 [88, 106]. Это тоже говорит о подобии химических состояний урана A и UO_2 .

Из предложенной интерпретации химических состояний атомов изомера урана A и B следует, что качественным отличием соответствующих конверсионных спектров будет наличие правой компоненты $6p_{3/2}$ -линии урана (" $6p_{3/2}(r)$ ") в спектре f_B и ее отсутствие в спектре f_A . Для того, чтобы разложение смешанных спектров на спектры f_A и f_B сделать однозначным, необходимо знать, какова интенсивность линии " $6p_{3/2}(r)$ " в спектре f_B . Эту величину можно получить из спектров изомера урана на поверхности меди (раздел 4.1). Действительно, с одной стороны, видно, что спектры изомера ^{235m}U с поверхности меди близки по виду спектру f_B , с другой стороны, этим спектрам присуща высокая стабильность и повторяемость. Обозначим конверсионный спектр ^{235m}U на поверхности меди как $f_{B(Cu)}$. По этому спектру мы определили относительную интенсивность линии " $6p_{3/2}(r)$ " которая равна $P_{Cu} = 10.3 \pm 0.3\%$ (табл. 4.2). Предположим, что такую же относительную интенсивность линия " $6p_{3/2}(r)$ " имеет и в искомом спектре f_B изомера урана на поверхности индия.

Для смешанных спектров ^{235m}U на поверхности индия введем величину

$$k = P/P_{Cu}, \quad (4.2)$$

где P — относительная интенсивность линии " $6p_{3/2}(r)$ " в смешанном спектре. Тем самым, при исследовании смешанных спектров экспериментальных серий T и R мы будем исходить из следующего *основного предположения*: *Спектру f_A отвечает значение $k = 0$, спектру f_B отвечает значение $k = 1$* . После определения спектра f_B по экспериментальным сериям смешанных спектров T и R результат необходимо сравнить со спектром $f_{B(Cu)}$. Совпадение спектров будет служить подтверждением основного предположения.

Рассмотрим формализм, который, с одной стороны, позволяет количественно проверить предположение о двухкомпонентном смешивании (см. стр. 109), а с другой стороны позволяет аккуратно выделить чистые спектры f_A и f_B из экспериментального массива смешанных спектров.

Пусть в некотором образце химические состояния изомера A и B смешаны таким образом, что вес спектра f_A в смешанном спектре есть $1 - \rho$, вес спектра f_B есть ρ , $0 \leq \rho \leq 1$, а полные вероятности конверсии в единицу времени для состояний A и B есть λ_A и λ_B . Так как λ_A и λ_B различаются слабо (примерно на 4%, см. формулу (4.10)), то для всего времени измерения спектра (порядка двух периодов полураспада) средняя наблюдаемая вероятность конверсии есть

$$\lambda(\rho) = (1 - \rho)\lambda_A + \rho\lambda_B. \quad (4.3)$$

Будем нормировать спектры на соответствующие постоянные распада. Конверсионные спектры определены таким образом, что

$$\int f_A(E)dE = \lambda_A, \quad \int f_B(E)dE = \lambda_B, \quad \int f_\rho(E)dE = \lambda(\rho). \quad (4.4)$$

Пусть каждый из чистых спектров состоит из набора присущих ему пиков:

$$f_A(E) = \sum_l a_l(E), \quad f_B(E) = \sum_m b_m(E).$$

Этим пикам соответствуют парциальные вероятности конверсии

$$P_l^A = \int a_l(E)dE, \quad P_m^B = \int b_m(E)dE.$$

Конверсионный спектр смеси состояний A и B есть

$$f_\rho(E) = (1 - \rho)f_A(E) + \rho f_B(E). \quad (4.5)$$

Спектр смеси, очевидно, содержит все пики спектра f_A и все пики спектра f_B . Из формулы (4.5) следует, что интенсивность (в смысле парциальной вероятности) некоторой линии b_j спектра B в смешанном спектре есть

$$P_j^B(\rho) = \rho P_j^B. \quad (4.6)$$

Пусть теперь b_j — это линия " $6p_{3/2}(r)$ " спектра B . Тогда с использованием формулы (4.6) и в соответствии с определением (4.2) найдем, что параметр k есть

$$k = \frac{P_j^B(\rho)/\lambda(\rho)}{P_j^B/\lambda_B} = \rho \frac{\lambda_B}{\lambda(\rho)}. \quad (4.7)$$

Так как λ_A мало отличается от λ_B , то и $\lambda(\rho)$ в соответствии с формулой (4.3) будет мало отличаться от λ_B , и отношение $\lambda_B/\lambda(\rho)$ близко к 1. Если пренебречь отличием $\lambda_B/\lambda(\rho)$ от единицы, то в соответствии с формулой (4.7) параметр k можно отождествить

с коэффициентом смешивания химических состояний A и B в образце: $k \cong \rho$. В этом приближении вместо формулы (4.5) можем записать:

$$f_k(E) = (1 - k)f_A(E) + kf_B(E). \quad (4.8)$$

Пусть (E_i, E_f) — произвольный участок конверсионного спектра. Обозначим через $P_k(E_i, E_f)$, $P_A(E_i, E_f)$ и $P_B(E_i, E_f)$ интегралы по участку (E_i, E_f) для спектров f_k , f_A и f_B соответственно. Тогда из формулы (4.8) следует, что

$$P_k(E_i, E_f) = (1 - k)P_A(E_i, E_f) + kP_B(E_i, E_f). \quad (4.9)$$

Зависимость площади фиксированного участка спектра от параметра k (4.2) будем называть *кинетической кривой*. Формула (4.9) показывает, что если верно предположение о двухкомпонентном смешивании, то все кинетические кривые должны быть линейными зависимостями. Предсказание линейности кинетических кривых может быть проверено экспериментально.

Нормировка конверсионных спектров на соответствующие постоянные распада легко проводится для экспериментальной серии T , но это нельзя непосредственно сделать для серии R , так как в этом случае постоянная распада не измерялась. Однако с использованием серии T можно найти эмпирическую зависимость постоянной распада λ от параметра k и распространить ее на серию R . Будем искать зависимость λ от k в линейном виде. Это оправдано тем, что постоянная распада меняется медленно и плавно с изменением k . Найденную таким образом линейную зависимость $\lambda_{lin}(k)$ можно использовать и для нормировки спектров серии T . В этом случае мы получим эффективный алгоритм сглаживания экспериментальной зависимости $\lambda(k)$.

На рис. 4.4 показаны экспериментальные точки $\tau(k)$, где τ — период полураспада, полученные в экспериментальной серии T . Параметры k определялись разложением спектров на линии гауссовской формы, статистическая ошибка σk определялась методом Монте-Карло. Ошибки τ (стандартные отклонения), показанные на рис. 4.4, имеют статистическую природу.

Задача линейной аппроксимации набора экспериментальных точек, когда как зависимая, так и независимая переменные измеряются с ошибками, является частным случаем задачи конфлюэнтного анализа [158]. В ходе аппроксимации вычисляется величина χ_c^2 , являющаяся конфлюэнтным аналогом величины χ^2 обычного регрессионного анализа (см. приложение В). Мы предполагаем, что при адекватной аппроксимации экспериментальных точек величина χ_c^2/N (N — число степеней свободы) должна быть близка к 1.

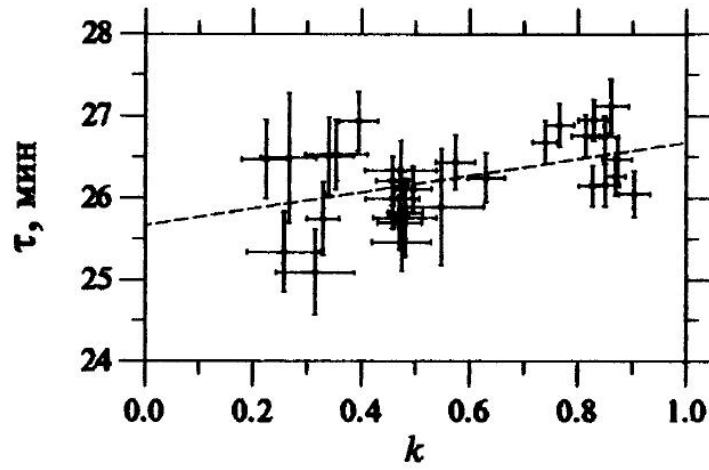


Рис. 4.4: Экспериментальные точки $\tau(k)$ для экспериментальной серии T и результат линейной аппроксимация методом максимального правдоподобия.

Реально при аппроксимации точек рис. 4.4 было получено значение $\chi_c^2/N = 1.59$ со стандартным отклонением 0.26. Средний разброс экспериментальных точек всего на четверть превышает разброс, ожидаемый из чисто статистических соображений. Это говорит о том, что кроме неустраняемых ошибок измерений, связанных с флуктуацией статистики отсчетов, других существенных источников ошибок не было.

Полученную эмпирическую линейную зависимость $\tau_{lin}(k)$ (рис. 4.4) мы продолжили к значениям $k = 0$ и $k = 1$, что дает значение периодов полураспада, отвечающих чистым состояниям A и B :

$$\begin{aligned} \tau_A &= 25.67 \pm 0.21 \text{ мин}; & \tau_B &= 26.68 \pm 0.12 \text{ мин} \\ (\tau_B - \tau_A)/\tau_A &= (3.9 \pm 1.2)\%. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Эти значения можно сравнить с периодами полураспада изомера урана, измеренными для образцов химически приготовленных соединений $^{235m}\text{UO}_2$ и $\gamma\text{-}^{235m}\text{UO}_3$ [80] (табл. 1.5):

$$\begin{aligned} \tau(\text{UO}_2) &= 24.68 \pm 0.26 \text{ мин}; & \tau(\gamma\text{-UO}_3) &= 26.06 \pm 0.08 \text{ мин} \\ [\tau(\gamma\text{UO}_3) - \tau(\text{UO}_2)]/\tau(\text{UO}_2) &= (5.6 \pm 1.1)\%. \end{aligned}$$

Видно, что имеет место одинаковая тенденция изменения периода полураспада при переходе от UO_2 к $\gamma\text{-UO}_3$ и при переходе от состоянию A к состоянию B , а относительные величины изменения периодов фактически не различаются в пределах экспериментальных ошибок. Это согласуется с интерпретацией состояния A как аналога UO_2 , а состояния B как аналога $\gamma\text{-UO}_3$. Однако видно, что периоды полураспада в наших измерениях систематически больше, чем для приготовленных химически оксидов изомера урана. Поэтому было бы неверно строго отождествить состояния A и B с оксидами UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$. Полученная зависимость $\tau_{lin}(k)$ использовалась для нормировки площади конверсионных

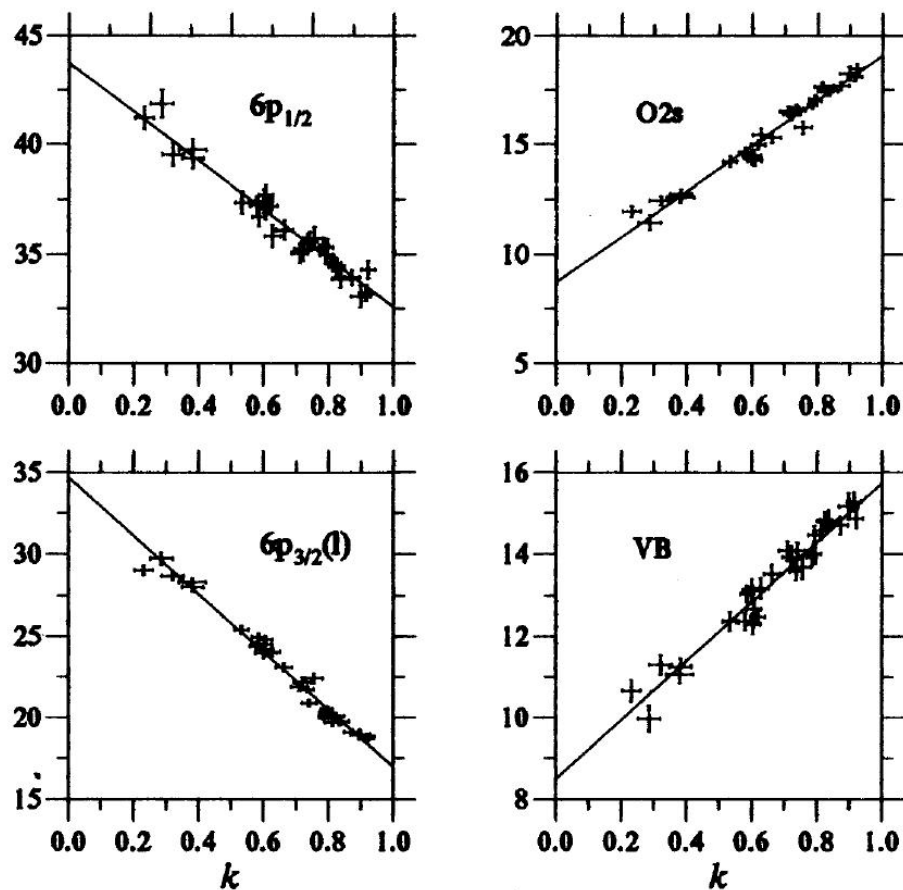


Рис. 4.5: Кинетические кривые для экспериментальной серии R . По осям ординат отложены парциальные вероятности конверсии, относящиеся к соответствующим областям спектра (%).

спектров в зависимости от параметра k для обеих экспериментальных серий T и R .

Для проверки предположения о двухкомпонентном смешивании были построены экспериментальные кинетические кривые для четырех участков конверсионного спектра, отвечающих конверсионным линиям " $6p_{1/2}$ " " $O2s$ " " $6p_{3/2}(l)$ " и VB (рис. 4.3). На рис. 4.5 показаны кинетические кривые для экспериментальной серии R (для серии T кривые имеют аналогичный вид, но с большими статистическими ошибками). С помощью метода конфлюэнтного анализа экспериментальные кинетические зависимости аппроксимировались прямыми. Соответствующие значения χ_c^2/N для всех областей и обеих экспериментальных серий T и R приведены в табл. 4.3. Стандартное отклонение для всех значений равно 0.26. Из табл. 4.3 видно, что нет ни одного значимого отклонения χ_c^2/N от единицы, то есть нет никаких признаков отклонения кинетических кривых от линейных зависимостей. Это согласуется с предположением о двухкомпонентном смешивании.

С использованием формулы (4.9) можно найти спектры f_A и f_B , оптимальным обра-

Таблица 4.3: Значения χ_c^2/N при аппроксимации кинетических кривых прямыми линиями.

| Серия | Область спектра | | | |
|-------|--------------------|------|------------------------|------|
| | U6p _{1/2} | O2s | U6p _{3/2} (l) | VB |
| T | 0.89 | 0.78 | 1.23 | 1.23 |
| R | 0.87 | 1.05 | 1.24 | 1.19 |

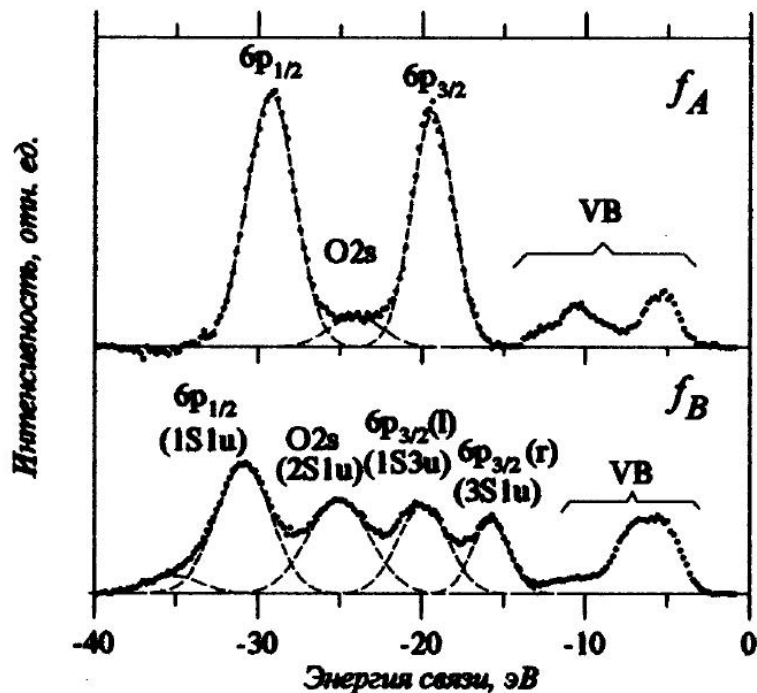


Рис. 4.6: "Чистые" спектры f_A и f_B , найденные по экспериментальной серии R.

зом отвечающие набору экспериментальных смешанных спектров. Действительно, один канал спектра — это тоже небольшой участок спектра, поэтому в формуле (4.9) под $P_k(E_i, E_f)$ можно понимать амплитуду спектра в канале, ограниченном энергиями E_i и E_f . Построив кинетическую кривую для каждого канала спектра, аппроксимировав ее линейной функцией, и продолжив каждую такую функцию к значениям $k = 0$ и $k = 1$ мы получим чистые спектры f_A и f_B . Так как конфлюэнтный анализ сводится к применению метода максимального правдоподобия (см. приложение В), то и чистые спектры f_A и f_B будут соответствовать экспериментальному набору смешанных спектров в смысле максимального правдоподобия.

Фактически мы этим способом отдельно обработали спектры экспериментальных серий T и R для того, чтобы проследить за повторяемостью результатов. На рис. 4.6 показаны чистые спектры f_A и f_B , найденные по серии R. Спектры, найденные по серии T,

Таблица 4.4: Структура спектров f_A и f_B . В каждой ячейке таблицы даны (сверху вниз): парциальная вероятность конверсии в относительных единицах, положение линии (энергия связи) в эВ, полная ширина линии на половине высоты в эВ. В скобках указаны статистические ошибки. В случае, если ошибка не указана явно, она составляет приблизительно один последний десятичный знак.

| Спектр | Линия | | | | |
|---------------------|------------|-----------|---------------|---------------|-----------|
| | $6p_{1/2}$ | $O2s$ | $6p_{3/2}(l)$ | $6p_{3/2}(r)$ | VB |
| $A(T)$ | 44.6(0.4) | 7.1(0.4) | 37.7(0.4) | 0 | 15.1(0.2) |
| | 28.5 | 23.7 | 18.6 | — | — |
| | 3.3 | 4.4(0.4) | 3.1 | — | — |
| $A(R)$ | 46.4(0.4) | 6.2(0.5) | 37.2(0.4) | 0 | 15.2(0.2) |
| | 29.3 | 24.0 | 19.4 | — | — |
| | 3.5 | 3.8(0.4) | 3.0 | — | — |
| $B(T)$ | 31.5(0.2) | 22.1(0.3) | 16.4(0.3) | 10.5(0.1) | 19.2(0.2) |
| | 30.6 | 24.8 | 19.9 | 15.3 | — |
| | 3.6 | 4.3 | 3.5 | 2.7 | — |
| $B(R)$ | 30.7(0.3) | 22.4(0.4) | 16.9(0.3) | 10.4(0.1) | 19.0(0.1) |
| | 30.8 | 25.0 | 19.9 | 15.8 | — |
| | 4.0 | 4.5 | 3.6 | 2.7 | — |
| $\langle A \rangle$ | 45.5(0.3) | 6.7(0.4) | 37.5(0.3) | 0 | 15.2(0.1) |
| | 28.9(0.4) | 23.9(0.2) | 19.0(0.4) | — | — |
| | 3.4(0.1) | 4.1(0.3) | 3.1(0.1) | — | — |
| $\langle B \rangle$ | 31.3(0.2) | 22.2(0.2) | 16.7(0.2) | 10.5(0.1) | 19.0(0.1) |
| | 30.7(0.1) | 24.9(0.1) | 19.9(0.1) | 15.6(0.3) | — |
| | 3.8(0.2) | 4.4(0.1) | 3.5(0.1) | 2.7(0.1) | — |
| Cu(B) | 31.4(0.5) | 23.6(0.9) | 16.0(0.6) | 10.3(0.3) | 18.8(0.2) |
| | 31.0 | 25.1 | 19.9 | 15.6 | — |
| | 4.0 | 5.0(0.4) | 3.4 | 3.0 | — |

имеют практически такой же вид, но несколько больший статистический разброс амплитуд. Полученные спектры были разложены на гауссовские компоненты с помощью метода максимального правдоподобия (раздел 3.6). В разложениях были получены следующие значения χ^2/N :

$$\begin{aligned} \chi^2(T, A)/N &= 1.02; & \chi^2(T, B)/N &= 0.84; \\ \chi^2(R, A)/N &= 1.16; & \chi^2(R, B)/N &= 0.80 \end{aligned}$$

В качестве аргументов у величин χ^2 указаны экспериментальная серия и тип спектра. Видно, что χ^2/N близки к 1, так что разложения адекватны. Фрагменты разложений, относящиеся к области ВВМО, показаны на рис. 4.6 пунктиром.

В табл. 4.4 приведены данные о структуре этих спектров. Указаны стандартные от-

клонения параметров разложения, вычисленные методом Монте-Карло; методические ошибки определяются в соответствии с разделом 3.5. Для удобства парциальные вероятности конверсии приведены в таких единицах, в которых $\lambda_B \equiv 100$. Для перехода к абсолютным значениям надо данные табл. 4.4 умножить на $2.598 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. В качестве репера при определении энергий связи использовано положение линии " $6p_{3/2}(l)$ " в спектре f_B , для которой было принято значение 19.89 эВ. Эта энергия есть усредненная энергия связи « $U6p_{3/2}(l)$ »-линии по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, определенная по выборке из 15 различных ураниловых соединений [108]. Для удобства в строках, помеченных " $Cu(B)$ " в табл. 4.4 приведено разложение спектра $f_{B(Cu)}$, полученное в разделе 4.1.

Отметим прежде всего, что все парциальные вероятности конверсии и ширины линий совпадают в пределах статистических ошибок для серий T и R , то есть имеется повторяемость этого типа данных. В положениях линий средний разброс между сериями T и R составляет 0.4 эВ, что больше статистической ошибки (0.1 эВ). Причина не очень хорошей повторяемости положений линий состоит, по-видимому, в случайной ошибке энергетической калибровки одного из спектров. По случайным причинам положение калибровочной линии " $6p_{3/2}(l)$ " в одной из серий (скорее всего в серии T) было определено с большой ошибкой (примерно 0.4 эВ), из-за чего все спектры серии T оказались сдвинутыми на 0.4 эВ вправо относительно спектров серии R (из табл. 4.4 видно, что рассогласование имеет систематический характер). В то же время имеется хорошее согласие между спектром $f_{B(Cu)}$ и спектром f_B , найденным по сериям T и R . Это подтверждает, что состояние $^{235m}\text{U } B$ на поверхности индия и состояние, в котором изомер урана всегда оказывается при сборе на поверхности меди — это действительно одно и то же химическое состояние изомера, что является подтверждением *основного предположения*, использованного при исследовании спектров серий T и R .

Глава 5

Обсуждение экспериментальных результатов

5.1 Сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов электронной структуры ураниловой группы

Хорошо известно, что из-за того, что ураниловая группа обладает относительной самостоятельностью при образовании химической связи, многие черты рентгеноэлектронных спектров ураниловых соединений в области энергий связи электронов менее 40 эВ определяются наличием этой группы [87, 88, 107]. Аналогичная ситуация должна наблюдаться в случае конверсионного спектра изомера урана. Поэтому для идентификации линий спектра f_V и для сопоставления результатов эксперимента с теорией *в первом приближении* можно воспользоваться результатами расчета изолированной ураниловой группы. При этом нужны результаты релятивистских расчетов электронной структуры, так как в нерелятивистских расчетах $U6p_{1/2}$ - и $U6p_{3/2}$ -электроны не различаются, в то время как на самом деле в атоме урана они разнесены спин-орбитальным взаимодействием примерно на 10 эВ по энергии связи и, главное, обладают более чем вдвое различающимися одноэлектронными вероятностями конверсии [62].

В настоящее время для сравнения с конверсионными спектрами ^{235m}U в принципе имеется возможность привлечения релятивистских расчетов электронной структуры и более сложных кластеров на основе ураниловой группы, подобно тому, как это сделано в отношении рентгеноэлектронных спектров ураниловых соединений в работе [110]. Однако

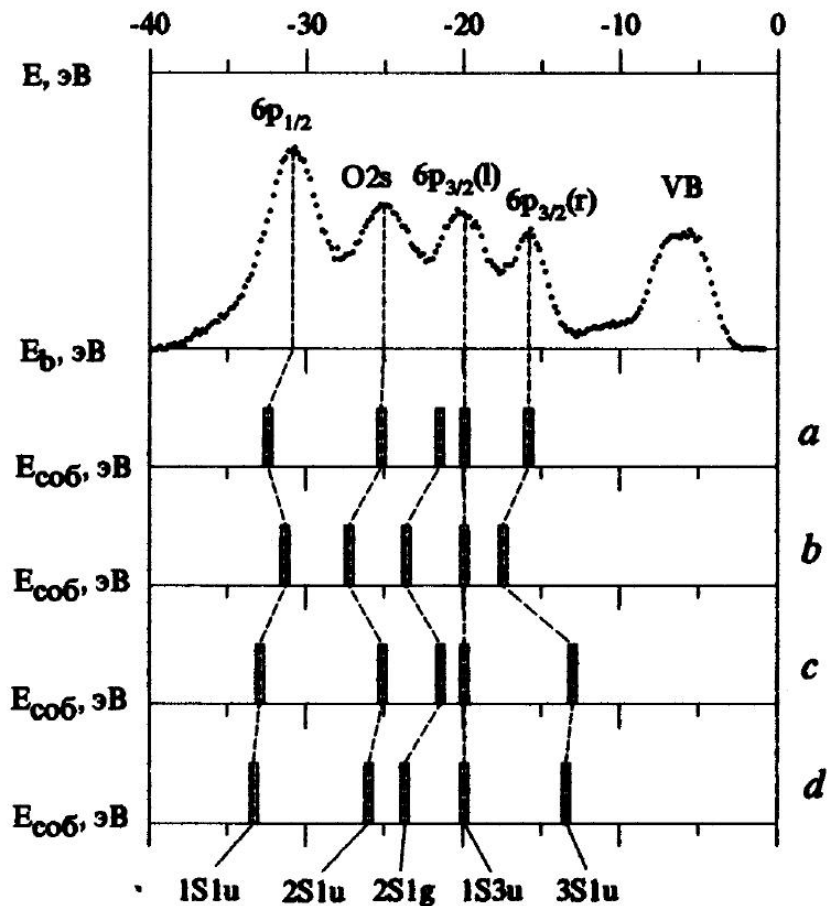


Рис. 5.1: Сравнение экспериментального спектра f_V (экспериментальная серия R) и собственных энергий МО уранила по разным релятивистским расчетам электронной структуры изолированной группы уранила: a — [159], b — [160], c — [161], d — [162, 163].

эта задача должна быть темой специального теоретического исследования и выходит за рамки настоящей работы.

На рис. 5.1 собственные энергии ВВМО уранила сравниваются с экспериментальным спектром f_V по данным четырех релятивистских или квазирелятивистских расчетов электронной структуры ураниловой группы [159], [160], [161] и [162, 163]. Обозначения МО даны в соответствии с работами [162, 163] (квазирелятивистские расчеты). Все расчеты качественно разумно воспроизводят структуру конверсионного спектра и согласуются друг с другом как в порядке следования линий, так и по составу МО в смысле метода ЛКАО. В табл. 5.1 приведена структура орбиталей согласно работам [162, 163], где расчеты выполнены в приближении МО ЛКАО. Мы будем строить дальнейший анализ по результатам этих двух работ, так как в них необходимые данные приводятся с достаточной полнотой. Обозначения линий в терминах МО ЛКАО приведены на рис. 4.6 и рис. 5.1. На рис. 4.6 не фигурирует орбиталь $2S1g$, появляющаяся в расчете (табл. 5.1),

Таблица 5.1: Электронная структура ураниловой группы согласно [162, 163] (состав орбитали, заселенность перекрытия) и результаты оценки чистых заселенностей молекулярных орбиталей атомными электронами урана.

| Линия спектра f_B | Орбиталь | Состав орбитали (полные заселенности по Малликену) | Заселенность перекрытия | Чистые заселенности |
|---------------------|----------|---|-------------------------|-----------------------------------|
| « $6p_{1/2}$ » | $1S1u$ | $1.58(6p_{1/2}) + 0.06(6p_{3/2}) + 0.36(O2s)$ | 0.292 | $1.44(6p_{1/2}) + 0.05(6p_{3/2})$ |
| " $O2s$ " | $2S1u$ | $0.33(6p_{1/2}) + 1.09(6p_{3/2}) + 0.48(O2s)$ | 0.240 | $0.30(6p_{1/2}) + 1.00(6p_{3/2})$ |
| нет | $2S1g$ | $0.40(6d) + 1.58(O2s)$ | 0.460 | $0.17(6d)$ |
| " $6p_{3/2}(l)$ " | $1S3u$ | $1.91(6p_{3/2}) + 0.09(O2p)$ | 0.096 | $1.86(6p_{3/2})$ |
| " $6p_{3/2}(r)$ " | $3S1u$ | $0.06(6p_{1/2}) + 0.34(6p_{3/2}) + 0.72(O2p) + 0.83(O2s)$ | 0.008 | $0.06(6p_{1/2}) + 0.34(6p_{3/2})$ |

так как она не заселена $6p$ -электронами урана и практически не дает вклада в конверсионный спектр.

Что касается химического состояния A изомера урана, то непосредственно из формы спектра f_A (рис. 4.6) видно, что $U6p$ -электроны делокализованы здесь гораздо слабее, чем в состоянии B . Интенсивность линии " $O2s$ " настолько слаба, что можно предположить, что « $6p_{1/2}$ »-орбиталь соединения A имеет практически атомный характер и поэтому заселена двумя $U6p_{1/2}$ -электронами. В отношении линии " $6p_{3/2}$ " спектра A аналогичное заключение скорее всего уже не будет верным, так как спектр A имеет довольно интенсивные линии в области валентной полосы (VB, рис. 4.6). В предположении квазиатомного характера « $6p_{1/2}$ »-орбитали соединения A и с использованием данных расчета электронной структуры уранила [162, 163] оценим, на сколько должна измениться интенсивность линии « $6p_{1/2}$ » в спектре f_B по сравнению со спектром f_A .

Интерпретация конверсионных спектров в рамках метода МО ЛКАО рассмотрена в

разделе 1.4.2. Используя формулу (1.16) и предполагая квазиатомный характер $U6p_{1/2}$ -электронов в соединении A , для отношения интенсивностей « $6p_{1/2}$ »-линий в спектрах f_B и f_A найдем:

$$\frac{P_B("6p_{1/2}")}{P_A("6p_{1/2}")} = \frac{N_B(6p_{1/2})P(6p_{1/2}) + N_B(6p_{3/2})P(6p_{3/2})}{2P(6p_{1/2})}, \quad (5.1)$$

где $P(6p_{1/2})$ и $P(6p_{3/2})$ — одноэлектронные вероятности конверсии на $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронах в изолированном атоме урана, $N_B(6p_{1/2})$ и $N_B(6p_{3/2})$ — чистые атомные заселенности $1S1u$ -МО уранила.

Чистые заселенности мы оценили по данным работы [162, 163] через полные заселенности и заселенности перекрытия. Данные табл. 5.1 относятся к расчетам, в которых расстояние между ураном и кислородом в ураниле составляло 1.71 \AA , что близко к расстоянию $1.73 \pm 0.04 \text{ \AA}$, которое соответствует экспериментальному конверсионному спектру f_B (см. раздел 4.2). Состав МО в работах [162, 163] выражен в полных заселенностях по Малликену [90]. Полная заселенность некоторой АО по отношению к данной МО есть соответствующая чистая заселенность плюс половина заселенности перекрытия (по Малликену) данной АО со всеми остальными орбиталями других атомов данной молекулы. Чистые атомные заселенности могут быть найдены, если известны все полные атомные заселенности и все заселенности перекрытий. В работах [162, 163] приводятся только полные заселенности перекрытия для каждой МО. Поэтому для оценки чистых заселенностей будем предполагать, что полная заселенность перекрытия делится между $U6p_{1/2}$ - и $U6p_{3/2}$ -электронами для каждой МО пропорционально соответствующим полным заселенностям. Мы при этом не сделаем большой ошибки, так как, во-первых, все МО, которые нас интересуют, заселены либо преимущественно $6p_{1/2}$ -, либо преимущественно $6p_{3/2}$ -электронами (и электронами кислорода), во-вторых, сами заселенности перекрытия составляют лишь относительно небольшие добавки к полным или чистым заселенностям. Исходя из этих соображений мы нашли чистые заселенности для АО урана, которые приведены в последнем столбце табл. 5.1.

Вместо одноэлектронных вероятностей конверсии в формуле (5.1) воспользуемся пропорциональными им одноэлектронными факторами конверсии $w_e(6p_{1/2})$ и $w_e(6p_{3/2})$. Мы воспользовались факторами конверсии, рассчитанными в работе [62]:

$$w_e(6p_{1/2}) = 4.81 \cdot 10^5, \quad w_e(6p_{3/2}) = 2.16 \cdot 10^5. \quad (5.2)$$

В работе [62] расчеты проводились с атомными волновыми функциями в моделях Томаса-Ферми-Дирака и Хартри-Фока-Слэтера. Значения (5.2) есть средние по этим двум моделям.

Таблица 5.2: Ожидаемые (“теоретические”) и экспериментальные интенсивности конверсионных линий, относящихся к ВМО (в относительных единицах). В скобках указаны полные (с учетом методических) ошибки.

| | "6p _{1/2} " (1S1u) | "O2s" (2S1u) | "6p _{3/2} (l)" (1S3u) | 6p _{3/2} (r)" (3S1u) |
|-------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| расчет | 44.9 | 23.0 | 25.7 | 6.5 |
| эксперимент | 38.8(4.7) | 27.5(3.3) | 20.7(2.5) | 13.0(1.6) |

С использованием данных табл. 5.1, факторов конверсии (5.2) и формулы (5.1) найдем:

$$\frac{P_B("6p_{1/2}")}{P_A("6p_{1/2}")} \Big|_{theor} = 0.73, \quad (5.3)$$

в то время как с экспериментальными данными табл. 4.4 найдем

$$\frac{P_B("6p_{1/2}")}{P_A("6p_{1/2}")} \Big|_{exper} = 0.69 \pm 0.01 \pm 0.09, \quad (5.4)$$

где первая ошибка статистическая, вторая — методическая. Экспериментальное (5.4) и теоретическое (5.3) отношения величин интенсивностей находятся в удовлетворительном согласии.

Аналогичным способом можно найти ожидаемые отношения интенсивностей различных линий спектра f_B и сравнить их с экспериментальными. Результат такого сравнения приведен в табл. 5.2, причем сумма интенсивностей линий, относящихся к ВМО, как для экспериментальных, так и для теоретических величин нормирована на 100. Во всех случаях кроме линии "6p_{3/2}(r)" имеется разумное соответствие экспериментальных и расчетных интенсивностей, но для линии "6p_{3/2}(r)" расчетная интенсивность вдвое ниже экспериментальной. Однако в работе [162] отмечается, что учет кристаллического поля атомов-лигандов уранила может увеличить интегральную заселенность 3S1u-орбитали 6p-электронами от 0.4 (см. табл. 5.1) до 0.8. Видимо это может примерно вдвое увеличить и оценку интенсивности линии "6p_{3/2}(r)" в спектре f_B .

В работе [162], отмечается, что расчеты не могут обеспечить правильный порядок следования собственных энергий молекулярных орбиталей ураниловой группы в области валентной полосы. Видимо используемое приближение слишком грубо для описания электронной структуры в этой области. Поэтому сравнение конверсионного электронного спектра с результатами расчетов электронной структуры в области внешних молекулярных орбиталей не проводилось.

Таким образом, наблюдается разумное согласие ожидаемых и экспериментальных интенсивностей конверсионных линий в конверсионном электронном спектре изомера урана в той области, где приближение, в котором проведены расчеты [162, 163] приемлемо. Полученные данные не противоречат предположению о том, что парциальные вероятности конверсии изомера урана пропорциональны электронной плотности на ядре, как это следует из работ [62, 84, 86], и что косвенно подтверждают данные работ по изменениям постоянной распада изомера урана (см. разделы 1.3 и 1.4.4). В приближении метода МО ЛКАО это означает, что парциальные вероятности конверсии пропорциональны чистым атомным заселенностям молекулярных орбиталей теми электронами, которые участвуют в конверсии (формула (1.16)), и, следовательно, могут служить для оценки последних.

5.2 Подавление вклада интерференционных эффектов в вероятности конверсионного перехода изомера $^{235\text{m}}\text{U}$

Если предположить, что вероятности конверсии изомера урана остаются пропорциональными электронной плотности на ядре, то возникает вопрос, почему предсказанные в работе [124] сильные интерференционные эффекты не проявляются в эксперименте? Возможно существуют механизмы, которые могут приводить к подавлению интерференции конверсионных электронов.

Можно предложить по крайней мере четыре механизма, которые будут в общем случае подавлять интерференционные эффекты либо в вероятности конверсии для каждого индивидуального конверсионного перехода атома изомера, либо для усредненной наблюдаемой вероятности конверсии по всему экспериментальному образцу. Ими являются:

- структурное разупорядочивание окружения изомера урана;
- тепловые колебания атомов;
- неупругое рассеяние конверсионных электронов;
- конечное время жизни вакансии в электронной оболочке атома после конверсии.

Все эти факторы подавления интерференции электронов хорошо известны и обсуждаются в связи с явлением EXAFS [133, 134]. В дальнейшем в работе качественно будет рассмотрено возможное влияние всех этих факторов на вклад интерференционных эффектов в вероятности конверсии изомера урана.

Детали проявления первых трех из рассматриваемых явлений довольно сильно связаны со спецификой атомного окружения изомера урана, что затрудняет проведение анализа их влияния на вероятности конверсии в общем случае. Поэтому мы ограничимся рассмотрением конверсии изомера урана в ураниловой группе, содержащей в экваториальной плоскости атомы кислорода. При этом для определенности рассмотрим случай, когда в экваториальной плоскости уранила имеется 4 атома кислорода (рис. 5.2, стр. 129), как это имеет место в триоксиде урана $\gamma\text{-UO}_3$. В дальнейшем атомы кислорода уранила мы будем обозначать как O_I а атомы кислорода — экваториальные лиганды — как O_{II} .

5.2.1 Подавление наблюдаемых интерференционных эффектов структурной разупорядоченностью окружения изомера урана.

Известно [17], что длины связей $U-O_I$ и $U-O_{II}$ в кислородсодержащих соединениях урана могут изменяться в некоторых пределах. Так как величина интерференционного вклада в вероятность конверсии осциллирует с расстоянием от конвертирующего атома до атома-соседа [124], то для разных атомов изомера интерференционные добавки к вероятности конверсии будут разными. Интерференционная добавка к интенсивности каждой линии наблюдаемого конверсионного спектра будет получаться усреднением индивидуальных интерференционных добавок с учетом функции распределения отклонения межатомного расстояния от некоторого среднего значения. Если $I(x)$ есть зависимость интерференционной добавки к интенсивности некоторой определенной линии спектра от межатомного расстояния x , то такая процедура усреднения эквивалентна сглаживанию зависимости $I(x)$ с весовой функцией, определяемой функцией распределения отклонений межатомного расстояния от среднего значения. Очевидно, что такое сглаживание приведет к уменьшению амплитуды осцилляций кривой $I(x)$, что означает подавление интерференционных эффектов в конверсионном спектре. Для оценки величины этого подавления можно воспользоваться формулой, которая аналогична формуле, известной в феноменологической теории EXAFS для учета структурного разупорядочивания и получена в приближении однократного отражения электронов от атомов окружения и нормального распределения x [134]:

$$D_{dis} = \exp(-2k^2\sigma_{dis}^2), \quad (5.5)$$

где D_{dis} — мультипликативный фактор подавления величины интерференционной добавки к вероятности конверсии за счет разупорядочивания, σ_{dis}^2 — средний квадрат отклонения межатомного расстояния от среднего значения, k — волновое число конверсионного электрона. Для оценки величины D_{dis} воспользуемся значением k , отвечающим характерной кинетической энергии конверсионных $U6p$ -электронов, которая составляет 50 эВ. Величину σ_{dis} можно оценить по виду конверсионного спектра типа B . Это позволяет сделать известная эмпирическая зависимость величины расщепления $U6p_{3/2}$ -линии от расстояния $U-O_I$ в группировке уранила [87]: чем меньше расстояние, тем больше расщепление. Если расстояние $U-O_I$ не является постоянным, то это должно приводить к флуктуации величины расщепления $U6p_{3/2}$ -линии спектра, результатом чего должно быть уширение либо правой компоненты дублета, либо левой, либо обоих сразу. Фактически никакого явного уширения этих линий не наблюдается, по крайней мере можно установить верхнюю границу на такое уширение примерно как 0.5 эВ. С помощью известной зависимости величины расщепления $U6p_{3/2}$ -линии от расстояния $U-O_I$ [87, 154] можно получить ограничение на σ_{dis} ($\sigma_{dis} < 0.025 \text{ \AA}$). Предполагая, что такой же порядок величины σ_{dis} справедлив и для расстояния $U-O_{II}$, по формуле (5.5) найдем ограничение на D_{dis} :

$$0.98 < D_{dis} < 1. \quad (5.6)$$

В действительности флуктуации расстояния $U-O_{II}$ могут оказаться существенно больше, чем $U-O_I$, так как связь $U-O_{II}$ значительно слабее, чем связь $U-O_I$ (см. следующий раздел), поэтому D_{dis} может оказаться и заметно меньше, чем это следует из оценки (5.6).

5.2.2 Подавление интерференционных эффектов тепловыми колебаниями.

Характерная частота тепловых колебаний атомов в твердом теле составляет 10^{13} с^{-1} , в то время как время вылета конверсионного электрона с энергией 50 эВ из атомного кластера с радиусом порядка 2 \AA есть $0.5 \cdot 10^{-16} \text{ с}$. Видно, что характерное время конверсии оказывается много меньше периодов тепловых колебаний, поэтому справедливо адиабатическое приближение, на основании чего можно заключить [134], что температурное разупорядочивание влияет на амплитуду интерференционных эффектов в вероятности конверсии совершенно аналогично структурному разупорядочиванию, и для соответству-

ющего фактора подавления D_{term} справедлива формула, аналогичная (5.5):

$$D_{term} = \exp(-2k^2\sigma_{term}^2), \quad (5.7)$$

где теперь σ_{term}^2 — средний квадрат отклонения атомов кислорода от атома урана за счет тепловых колебаний. Для оценки σ_{term}^2 будем исходить из гармонического приближения. Именно, будем считать, что каждый атом кислорода связан упругой связью с неподвижным центром, совпадающим с положением атома урана в кластере $(\text{UO}_2)\text{O}_4$. Колебания разных атомов кислорода будем считать независимыми друг от друга. Пусть жесткость упругой связи атома кислорода некоторого определенного сорта (O_I или O_{II}) с центром есть μ . Найдем среднеквадратичное отклонение длины связи от равновесной, если абсолютная температура среды есть T . Нас интересует только одномерное движение вдоль оси U-O, которую мы обозначим через x . В n -м состоянии осциллятора имеем:

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{\hbar\omega}{\mu} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar}{\sqrt{\mu m}} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.8)$$

где m — масса атома кислорода, $\omega = \sqrt{\mu/m}$, координата равновесного положения атома кислорода принята за нуль, $\langle x^2 \rangle_n$ — среднеквадратичное отклонение атома кислорода из положения равновесия в n -м состоянии (движением атома урана пренебрегаем, так как урана значительно тяжелее кислорода). В состоянии теплового равновесия среднеквадратичное отклонение атома из положения равновесия дается формулой:

$$\sigma_{term}^2 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \langle x^2 \rangle_n, \quad (5.9)$$

где $Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$. Из формул (5.8) и (5.9) легко получить:

$$\sigma_{term}^2 = \langle x^2 \rangle_0 \frac{1 + \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}, \quad (5.10)$$

где $\langle x^2 \rangle_0$ — амплитуда нулевых колебаний:

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2\sqrt{\mu m}}. \quad (5.11)$$

Для оценки σ_{term}^2 необходимо найти жесткость связи уран-кислород μ . Эта жесткость будет разной для атомов O_I и O_{II} . Жесткости этих связей могут быть найдены с использованием экспериментальных значений частот соответствующих колебательных мод по данным инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [155].

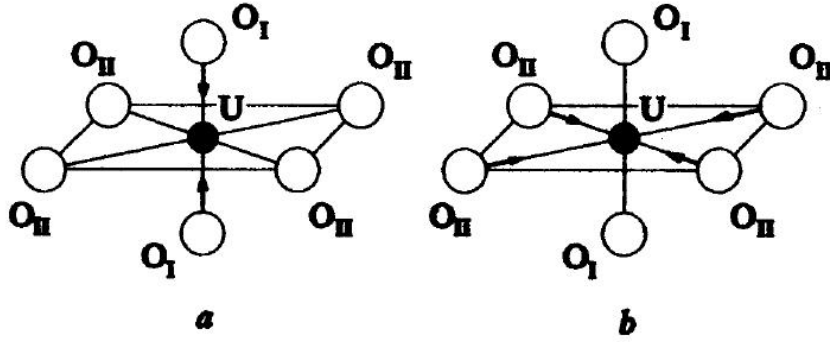


Рис. 5.2: *a* — Симметричная мода колебаний уранила ν_1 , *b* — Мода колебаний атомов O_{II} в экваториальной плоскости уранила с симметрией A_{1g} .

На рис. 5.2*a* изображена симметричная колебательная мода группы уранила, известная как мода ν_1 . Частота кванта возбуждения этой моды зависит от типа окружения уранила и лежит в диапазоне $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [155]. Для оценки соответствующего значения μ_I будем исходить из значения $\nu_1 = 800\text{ см}^{-1}$. Для величины кванта возбуждения моды ν_1 найдем $\hbar\omega(\nu_1) = \hbar 2\pi c\nu_1$. Однако в данной колебательной моде фактически возбуждаются два одинаковых гармонических осциллятора, поэтому энергия кванта колебаний каждого из осцилляторов U- O_I есть

$$\hbar\omega_I = \frac{1}{2}\hbar\omega(\nu_1) = \hbar\pi c\nu_1,$$

а для ω_I находим

$$\omega_I = \pi c\nu_1.$$

Для жесткости осциллятора U- O_I найдем:

$$\mu_I = m\omega_I^2 = 1.51 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (5.12)$$

На рис. 5.2*b* показана симметричная (A_{1g}) мода колебаний атомов кислорода O_{II} в экваториальной плоскости уранила. Известны частоты возбуждения этой моды для кластеров $(UO_2)Cl_4$ и $(UO_2)Br_4$, аналогичных исследуемому кластеру $(UO_2)O_4$ с атомами O_{II} , замещенными соответственно на Cl и Br. Частоты квантов возбуждения моды A_{1g} для этих кластеров есть $\nu_{A_{1g}}(Cl) = 264\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{A_{1g}}(Br) = 191\text{ см}^{-1}$ [155]. Оценим жесткости связи U-L в этих двух случаях (L означает Cl или Br). В колебательной моде A_{1g} возбуждается четыре одинаковых осциллятора U-L, поэтому для величины кванта возбуждения одного осциллятора найдем:

$$\hbar\omega_{A_{1g}} = \frac{1}{2}\hbar\pi c\nu_{A_{1g}}. \quad (5.13)$$

Используя формулу (5.13) найдем для кластеров $(\text{UO}_2)\text{Cl}_4$ и $(\text{UO}_2)\text{Br}_4$:

$$\mu_{A_{1g}}(\text{Cl}) = 0.90 \cdot 10^4_{\text{дин}} \cdot \text{см}^{-1} \quad (5.14)$$

$$\mu_{A_{1g}}(\text{Br}) = 1.08 \cdot 10^4_{\text{дин}} \cdot \text{см}^{-1} \quad (5.15)$$

Видно, что величины (5.14) и (5.15) близки, так что различие частот $\nu_{A_{1g}}(\text{Cl})$ и $\nu_{A_{1g}}(\text{Br})$ связано в основном с различием масс атомов Cl и Br, а жесткость связи U-L в экваториальной плоскости слабо зависит от природы лигандов. Поэтому для оценки жесткости связи U-O_{II} будем исходить из среднего значения между (5.14) и (5.15):

$$\mu_{A_{1g}}(\text{O}_{II}) \equiv \mu_{II} = 0.99 \cdot 10^4_{\text{дин}} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (5.16)$$

Видно, что жесткость μ_{II} существенно меньше жесткости μ_I , что и следовало ожидать.

Жесткости связи (5.12) и (5.16) вместе с формулами (5.10) и (5.11) дают возможность найти среднеквадратичные отклонения длин связей U-O_I и U-O_{II} от равновесных при комнатной температуре ($T = 300^\circ \text{C}$):

$$\begin{aligned} \sigma_I &= 0.06 \text{ \AA} \\ \sigma_{II} &= 0.21 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

По формуле (5.7) со значением k , отвечающим энергии электронов 50 эВ найдем, что интерференционные вклады в вероятности конверсии, связанные с атомами O_I и O_{II}, подавляются в разной степени, и эти факторы подавления соответственно есть

$$D_{term}^I = \exp(-2k^2\sigma_I^2) = 0.91 \quad (5.18)$$

$$D_{term}^{II} = \exp(-2k^2\sigma_{II}^2) = 0.33 \quad (5.19)$$

5.2.3 Подавление интерференционных эффектов неупругим рассеянием конверсионных электронов и переходами в конечном состоянии атома.

Помимо упругого рассеяния конверсионных электронов, ответственного за интерференционный вклад в вероятности конверсии, может происходить и неупругое рассеяние электронов. Если по пути от конвертирующего атома урана до атомов окружения, в момент отражения, или на обратном пути электрон может испытать неупругое рассеяние, сопровождаемое возбуждением или ионизацией других атомов или твердого тела в

целом, то амплитуда когерентной отраженной волны уменьшится, соответственно интерференционные изменения амплитуды волновой функции вблизи конвертирующего ядра будут меньше, чем в отсутствие неупругого рассеяния, а интерференционный вклад в вероятности конверсии подавлен.

Более или менее последовательный учет неупругого рассеяния конверсионных электронов в группировке $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ требует неэмпирического расчета в кластерном приближении наподобие того, который был произведен в работе [124] в отношении упругого рассеяния электронов, и представляет собой сложную задачу. Поэтому для проведения оценок мы прибегнем к довольно грубым качественным методам.

Влияние неупругого рассеяния фотоэлектронов на амплитуду интерференционного вклада в сечения фотоионизации широко обсуждается в EXAFS-спектроскопии. Для учета этого явления в феноменологической теории EXAFS вводится специальная величина: эффективная длина свободного пробега электрона до неупругого рассеяния λ . С помощью этой величины фактор подавления интерференционного вклада в вероятность фотоионизации от атома, расположенного на расстоянии R от центра, дается формулой [134]:

$$D_{inel} = \exp\left(-\frac{2R}{\lambda}\right). \quad (5.20)$$

В приближении однократного отражения эта формула дает фактор подавления и в случае конверсионного перехода.

Для того, чтобы воспользоваться формулой (5.20) надо приписать λ какое-то значение. Применительно к кластеру $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ будем исходить из следующих соображений. Прежде чем испущенная волна конверсионного электрона сможет проинтерферировать с отраженной, возможно два неупругих рассеяния: уходящая волна может рассеяться на кислородном атоме-соседе, а затем отраженная волна может неупруго рассеяться на центральном атоме урана. Поэтому для оценки λ представляется разумным (в весьма грубом приближении) представить себе уран-кислородный кластер $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ как среду, в которой в соотношении 6:1 смешаны атомы кислорода и урана, и плотность которой определяется средним расстоянием U-O в кластере. Так как расстояние U-O₁ в нашем случае 1.73 \AA (см. раздел 4.2), а расстояние U-L в ураниловых комплексах обычно около 2.5 \AA [155], то в качестве среднего расстояния U-O возьмем $d = 2.2 \text{ \AA}$, а плотность среды оценим как $n = 1/d^3$. В качестве сечений неупругого рассеяния на кислороде и уране воспользуемся экспериментальными эффективными сечениями ионизации этих атомов электронами с энергией 50 эВ: $\sigma_{\text{O}}^i = 1.2 \text{ \AA}^2$ [146] и $\sigma_{\text{U}}^i = 5.9 \text{ \AA}^2$ [164]. Оценим эффектив-

ную длину неупругого пробега конверсионного электрона по классической формуле:

$$\lambda = \frac{1}{n_{\text{O}}\sigma_{\text{O}}^i + n_{\text{U}}\sigma_{\text{U}}^i}. \quad (5.21)$$

Подставляя в (5.21) $n_{\text{O}} = \frac{6}{7}n$ и $n_{\text{U}} = \frac{1}{7}n$ найдем:

$$\lambda = 5.7 \text{ \AA}. \quad (5.22)$$

Следует ожидать, что формула (5.22) оценивает величину λ с точностью до множителя ~ 2 . Для оценки величины D_{inel} по формуле (5.20) в качестве R воспользуемся введенным выше средним межатомным расстоянием $d = 2.2 \text{ \AA}$, и со значением λ (5.22) найдем:

$$D_{inel} \approx 0.46. \quad (5.23)$$

Так как λ определена с точностью до фактора ~ 2 , то D_{inel} может оказаться в пределах примерно от 0.20 до 0.65. Вкладам в интерференционную добавку к вероятности конверсии от O_I и O_{II} электронов соответствует примерно один и тот же фактор подавления (5.23).

На подавление вклада интерференции в вероятности конверсии за счет неупругого рассеяния конверсионных электронов можно посмотреть с несколько иной точки зрения. Можно сказать, что эффект обусловлен конечным временем жизни конверсионного электрона в конечном состоянии непрерывного спектра. Это состояние успевает иногда испортиться из-за неупругого рассеяния за время, которое требуется электрону для того, чтобы дойти от конвертирующего атома до атомов окружения, отразиться, и вернуться обратно. Это и нарушает интерференцию. Совершенно аналогичным образом будет влиять и конечность времени жизни возбужденного состояния атомной оболочки урана (вакансия), которое остается после конверсии [134]. Если вакансия успеет закрыться до того, как вернется отраженный электрон, состояние испортится и интерференции не будет. Однако время жизни конечного состояния атома оказывается достаточно большим, больше или порядка $7 \cdot 10^{-16}$ с, о чем можно судить по ширине конверсионных линий. Характерное время до неупругого рассеяния при эффективной длине пробега 5.7 \AA оказывается порядка $1.4 \cdot 10^{-16}$ с, то есть значительно меньше, чем время жизни вакансии. Поэтому эффектом подавления интерференционных эффектов из-за конечного времени жизни возбужденного состояния атома в данном случае можно пренебречь по сравнению с влиянием неупругого рассеяния.

5.2.4 Полная величина вклада интерференционных эффектов в вероятности конверсии и связь вероятностей конверсии с электронной плотностью на ядре.

Все рассмотренные выше факторы подавления интерференционного вклада в вероятность конверсии действуют как независимые, поэтому полный фактор подавления будет выражаться как произведение:

$$D = D_{dis}D_{term}D_{inel}. \quad (5.24)$$

Конечным временем жизни вакансии в атоме урана мы пренебрегли. Выше мы видели, что только фактор D_{inel} будет общим для O_I и O_{II} атомов кислорода, а факторы D_{dis} и D_{term} вообще говоря различаются. Собрав вместе оценки факторов подавления (5.6), (5.18), (5.19) и (5.23) найдем полные факторы для O_I и O_{II} атомов:

$$D_I \sim 0.43; D_{II} \sim 0.16. \quad (5.25)$$

Будем считать, что $1/3$ вклада в интерференционный эффект связана с O_I -атомами, и $2/3$ с O_{II} -атомами. Тогда полный эффективный фактор подавления можно найти как взвешенное среднее D_I и D_{II} , что даст

$$D \sim 0.25. \quad (5.26)$$

Если исходить из начальной величины (без учета подавления) вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии на уровне 25–50% от невозмущенной вероятности (в соответствие с оценками работы [124]), то вклад от остаточных интерференционных эффектов (с учетом подавления) оказывается на уровне 5–10% от невозмущенной вероятности. Эти цифры могут объяснить разумное соответствие экспериментальных вероятностей конверсии и теоретических оценок в рамках модели МО ЛКАО без учета интерференционных эффектов для конверсии изомера урана в составе группы уранила (раздел 5.1).

В данной работе оценки проводились для частного случая кластера $(UO_2)O_4$, и все другие случаи, строго говоря, требуют специального рассмотрения. Если тем не менее предположить, что величина остаточных интерференционных эффектов, полученная в данной работе, может быть по порядку величины (проценты) перенесена на большинство других случаев, то найдет свое объяснение и стабильность константы распада в многочисленных экспериментах по измерению постоянной распада изомера урана при сборе изомера на поверхность металлов.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффекты подавления интерференции, и, прежде всего, тепловые колебания атомов и неупругое рассеяние электронов, могут восстановить пропорциональность между вероятностью конверсии и плотностью электронов на ядре с точностью 5–10%. Это, по-видимому, происходит при распаде изомера урана в кластере $(\text{UO}_2)\text{O}_4$, и, вероятно, в большинстве других случаев. Отметим, что проведенные оценки подавления интерференционных эффектов носят качественный характер, в этом направлении требуется проведение более строгих вычислений, ближе к “первым принципам”.

5.3 Оценка делокализации $\text{U}6p_{1/2}$ -электронов в ураниле

Таким образом, во-первых, все имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные: как по изменениям постоянной распада изомера урана-235, так и по изменениям интенсивностей и соотношениям между интенсивностями отдельных конверсионных линий, говорят в пользу того, что парциальные вероятности конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ пропорциональны электронным плотностям на ядре в случае, если конверсия происходит вблизи поверхности вещества; во-вторых, имеются основания считать, что так и должно быть, так как имеются факторы, в значительной мере подавляющие интерференционные эффекты, способные нарушить пропорциональность парциальных вероятностей конверсии и электронных плотностей. Поэтому при анализе экспериментальных данных КЭС изомера урана-235 можно исходить из предположения о пропорциональности вероятностей конверсии и электронных плотностей на ядре до тех пор, пока не появятся данные, противоречащие этому предположению.

В этом свете на основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно выполнить экспериментальную оценку степени участия глубокой, полностью заполненной $6p_{1/2}$ -оболочки урана в образовании химической связи. Уменьшение интенсивности « $6p_{1/2}$ »-линии в спектре f_B по сравнению со спектром f_A примерно на 30% говорит о переселении части $\text{U}6p_{1/2}$ -электронов с энергией связи около 30 эВ на молекулярные орбитали в ураниле. На исходной квазиатомной $\text{U}6p_{1/2}$ -молекулярной орбитали остается $69 \pm 9\%$ $6p_{1/2}$ -электронной плотности, и около 30% электронной плотности уходит на молекулярные орбитали с энергией связи, отличающейся от энергии связи квазиатомной $\text{U}6p_{1/2}$ -орбиты. Этот экспериментальный результат важен для теории внутренних валентных молекулярных орбиталей тяжелых элементов.

Глава 6

Расширение энергетического диапазона КЭС с использованием спектрометра РФС-2

Как уже отмечалось в разделе 1.1, имеется ограниченное число ядер с конверсионными переходами, доступными в настоящее время для исследования методом конверсионной электронной спектроскопии высокого разрешения. Основной причиной этого является ограниченность диапазона энергий электронов, в котором удается получить энергетическое разрешение ~ 1 эВ при сохранении достаточной светосилы (не менее 0.001стерадиан) спектрометров [52]. Расширение области доступных энергий примерно до 20 кэВ позволило бы значительно увеличить количество объектов, доступных методу КЭС (список ядер и переходов приведен в работе [52]), и сделать его регулярным инструментом исследования электронной структуры вещества, подобным методу РЭС или рентгеновской спектроскопии.

Известна всего одна работа [57], в которой удалось наблюдать спектры валентных зон в конверсионных спектрах довольно жестких переходов: $M1, 23875$ эВ (^{119}Sn) и $E2, 13276$ эВ (^{73}Ge) с разрешением 1.8 эВ. Однако оборудование, использованное в этой работе, было достаточно сложным и уникальным: использовался магнитный спектрометр для измерения массы нейтрино. Такого рода приборы не нашли широкого применения. В настоящей главе рассматривается возможность расширения диапазона энергий, доступного методу КЭС, с использованием гораздо более простых средств. Для исследования выбран спектрометр РФС-2, электронно-оптическая часть которого описана в разделе 3.2. Конструкция этого спектрометра очень близка к конструкции серийных элек-

тронных спектрометров для РЭС- или Оже-спектроскопии (например, НР 5950А [135]), поэтому разработанную в этой главе методику можно применить к любой системе такого рода.

Для спектрометров типа РФС-2, НР 5950А и подобных им хорошо разработаны “стандартные” режимы работы электронной оптики для измерения электронных спектров в диапазоне энергий приблизительно до 1500 эВ. В работах [165, 166] содержится предложение для перехода от известных “стандартных”¹ режимов электростатического анализатора типа использованного в серийном спектрометре НР 5950А (энергия электронов до 1.5 кэВ) к более высоким энергиям (на порядок выше) использовать теорию подобия в электронной оптике. С использованием вычислительной модели электронно-оптических систем для спектрометров типа РФС-2 или НР 5950А, описанной в разделе 3.2, вопрос о существовании высокоэнергетических режимов высокого разрешения может быть решен количественно. В данной главе этот вопрос будет исследован для спектрометра РФС-2 в рамках вычислительного эксперимента с применением метода Монте-Карло, с помощью методики, аналогичной использованной при вычислении функции трансмиссии и аппаратурной функции спектрометра РФС-2 в режиме измерения конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в диапазоне энергий от 0 до 100 эВ. В первом разделе главы будет исследован стандартный режим спектрометра РФС-2 и рассмотрены предложения работ [165, 166] по использованию теории подобия, а во втором разделе — альтернативные режимы работы электронной оптики.

6.1 Исследование “стандартного” режима и применимости теории подобия для расширения энергетического диапазона спектрометра.

В качестве рабочей точки для исследования стандартного режима спектрометра РФС-2 мы выбрали максимально допустимую для этого режима энергию электронов 1500 эВ, так как из такого режима проще всего получить режимы для анализа более жестких электронов — требуется наименьший коэффициент увеличения потенциалов электронно-оптической системы и, соответственно, в минимальное количество раз будет растянута аппаратурная функция и ухудшено разрешение спектрометра. Для получения наиболее

¹Под стандартным режимом для спектрометра РФС-2 следует понимать тот режим, который задается потенциалами (3.16), (3.17), стр. 73.

полной информации в этом и всех последующих вычислениях рассматривались несколько модификаций режима, которые мы будем называть подрежимами. Во-первых, изучался точечный источник электронов, во-вторых — источник с размерами и формой, приближенной к обычным реальным образцам. В качестве такового был выбран плоский источник размером $1 \times 5 \text{ мм}^2$. Расстояние от источника до входа в линзу L1 (рис. 2.2) во всех случаях составляет 14 мм. Для каждого из источников рассматривалось три случая: вход в линзу L1 полностью открыт (не считая сетки); на входе находится диафрагма в виде щели шириной 2 мм и щели шириной 1 мм. Смысл введения диафрагмы состоит в ограничении абберраций прибора. На выходе из линзы L4 предполагается наличие диафрагмы в виде щели шириной 5.2 мм и длиной 24 мм. Вообще говоря наличие этой диафрагмы в некоторых случаях может оказаться нежелательным, так как изображение источника при достаточно большом увеличении или ширине образца может чисто механически не поместиться в эту диафрагму, благодаря чему соответствующим образом упадет трансмиссия прибора. Однако, в силу конструктивных особенностей спектрометра РФС-2, эту диафрагму трудно удалить, поэтому мы везде учитываем ее присутствие.

Как выяснилось, стандартный режим весьма далек от оптимального с точки зрения применения теории подобия для расширения энергетического диапазона прибора. Он имеет следующие недостатки:

- Изображение источника оказывается на 91 мм выше входа в сферический анализатор, что ухудшает качество фокусировки электронов на детекторе.
- Стандартный режим неустойчив. При относительно небольших изменениях потенциалов V2 и V3 изображение источника может либо уйти еще дальше вверх, что ведет к дальнейшей расфокусировке спектрометра, либо далеко вниз, что ведет к сильному падению трансмиссии прибора.
- Из-за довольно большого увеличения (-5.84) имеется резкая зависимость разрешения от размера образца.

К достоинствам стандартного режима можно отнести только относительно высокую трансмиссию. В табл. 6.1 приведены вычисленные значения трансмиссии спектрометра для разных подрежимов “стандартного” режима, а также ширина на половине высоты (ШПВ) аппаратурных функций (разрешение спектрометра). На рис. 6.1 показаны сами вычисленные аппаратурные функции. Статистическая ошибка в определении трансмиссий в табл. 6.1 и везде далее около 2%, а в определении ШПВ около 15%.

Таблица 6.1: Трансмиссии и разрешения (ШПВ) для различных подрежимов стандартного режима

| Подрежимы (рис. 6.1) | Размер образца, мм | Диафрагма на входе L1 | Трансмиссия (стерадиан) | Разрешение (эВ) |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| <i>a</i> | 0 × 0 | нет | 0.0597 | 1.6 |
| <i>b</i> | 0 × 0 | 2 мм | 0.0396 | 1.1 |
| <i>c</i> | 0 × 0 | 1 мм | 0.0206 | 0.6 |
| <i>d</i> | 1 × 5 | нет | 0.0481 | 1.6 |
| <i>e</i> | 1 × 5 | 2 мм | 0.0295 | 1.8 |
| <i>f</i> | 1 × 5 | 1 мм | 0.0158 | 1.8 |

Аппаратурные функции вычислялись с шириной канала 0.1 эВ. На всех аппаратурных функциях рис. 6.1 (а так же рис. 6.2 и рис. 6.4) видна особенность в виде отдельного выброса при нулевом отклонении зарегистрированной энергии от истинного значения. На эту особенность приходится, как правило, очень небольшое количество тех электронов, для которых выполняются условия параксиальной оптики. Как видно, ширина этой особенности меньше 0.1 эВ, и она значительно уже любой реальной электронной линии конверсионного спектра. Так как и доля электронов, приходящихся на эту особенность, мала, то она практически полностью будет нивелироваться при наблюдении реального спектра, и не будет оказывать сколько-нибудь заметного влияния на форму пиков. Поэтому *мы предполагаем, что наличием этой особенности можно пренебречь. Более того, значения ШПВ аппаратурных линий, приведенные в табл. 6.1 и последующих, определены с заменой этого выброса средним арифметическим двух соседних точек.*

Как видно из табл. 6.1 и рис. 6.1, стандартный режим практически непригоден для существенного расширения энергетического диапазона прибора на основе теории подобия. Если мы хотим, например, получить конфигурацию потенциалов линз для анализа 15 кэВ-электронов путем умножения “стандартного” режима на 10, то даже для точечного источника с максимальным диафрагмированием мы получим разрешение лишь на уровне 6 эВ, а в реалистичном случае образца (1 × 5 мм²) не меньше 15 эВ. Причину низкого разрешения легко понять качественно. При коэффициенте увеличения электронно-оптической системы L1–L4 около –6 и ширине образца 1 мм ширина изображения на выходе L4 будет 6 мм, но оно, правда, урезается проходной диафрагмой до 5.2 мм. Даже при идеальной работе сферического анализатора размер изображения на детекторе не может быть меньше 5.2 мм, так как анализатор дает увеличение, равное –1. Так как величина дисперсии

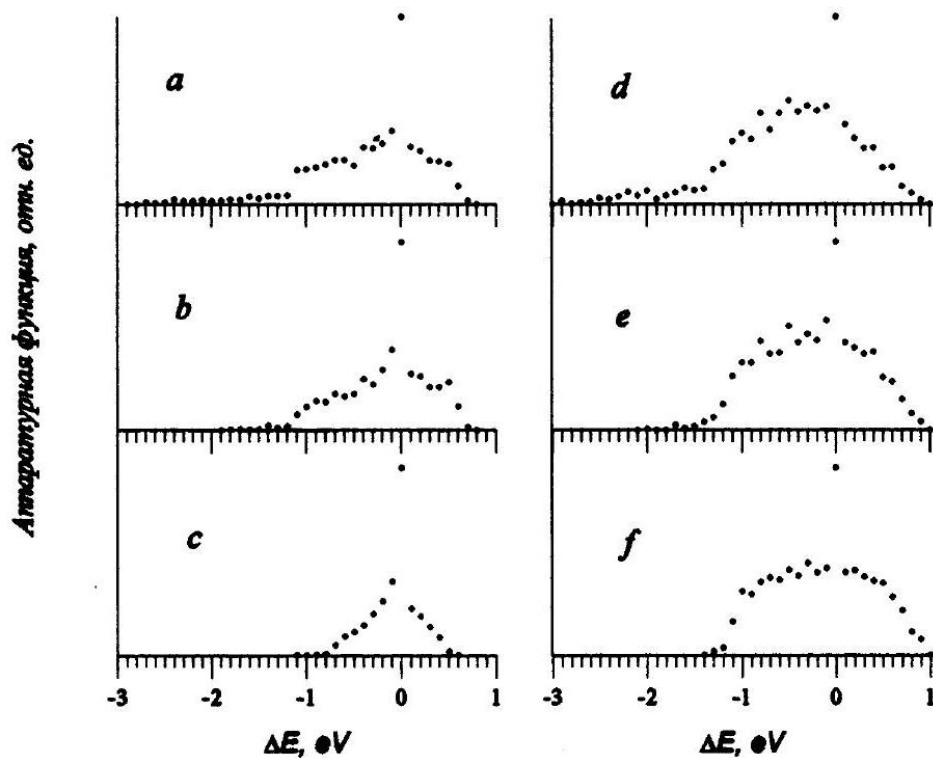


Рис. 6.1: Аппаратурные функции для стандартного режима спектрометра и энергии настройки 1500 эВ. Описание подрежимов *a–f* см. табл. 6.1. По оси абсцисс отложено отклонение определенного спектрометром значения энергии электрона от истинного исходного значения в электрон-вольтах.

сферического анализатора составляет примерно 0.4 эВ/мм (для $\Delta V_{sph} = 100$ В), то это дает ШПВ аппаратурной функции ~ 2 эВ, что фактически и видно из табл. 6.1 и рис. 6.1. При преобразовании подобия все размеры изображений сохраняются, но дисперсия сферического анализатора возрастает в соответствии с коэффициентом преобразования, что и ведет к соответствующему уширению аппаратурной функции спектрометра.

Из проведенного анализа ясно, что улучшения разрешения можно добиться путем уменьшения размера изображения источника, для чего следует попытаться уменьшить коэффициент увеличения предварительной системы L1–L4 (либо сужением щели на выходе L4, но это уменьшает трансмиссию спектрометра). Мы нашли целый ряд режимов, которые превосходят стандартный режим по многим параметрам. Среди этих режимов наибольший интерес с точки зрения применения теории подобия для расширения диапазона представляет следующий режим “высокого разрешения”. Потенциалы V2 и V3 (при $E_k = 1500$ эВ) выбираются следующим образом: $V2 = +500$ В, $V3 = 0$. При этом увеличение системы L1–L4 составляет -1.77 , т. е. значительно меньше, чем в стандартном режиме, а изображение располагается почти точно на входе в анализатор. Трансмиссии и

Таблица 6.2: Трансмиссии и разрешения (ШПВ) для различных подрежимов режима “высокого разрешения”.

| Подрежимы (рис. 6.2) | Размер образца, мм | Диафрагма на входе L1 | Трансмиссия (стерадиан) | Разрешение (эВ) |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| <i>a</i> | 0 × 0 | нет | 0.0183 | 0.8 |
| <i>b</i> | 0 × 0 | 2 мм | 0.0183 | 0.8 |
| <i>c</i> | 0 × 0 | 1 мм | 0.0120 | 0.5 |
| <i>d</i> | 1 × 5 | нет | 0.0180 | 0.9 |
| <i>e</i> | 1 × 5 | 2 мм | 0.0170 | 0.8 |
| <i>f</i> | 1 × 5 | 1 мм | 0.0117 | 0.7 |

разрешения для этого режима приведены в табл. 6.2, а аппаратные линии на рис. 6.2. Как видно из табл. 6.2 и рис. 6.2, предположение об улучшении разрешения для этого режима по сравнению со стандартным режимом подтверждается. Другим достоинством режима “высокого разрешения” является то, что он устойчив: без заметных изменений результатов V_2 можно изменять на ± 500 , а V_3 на ± 100 вольт. Недостатком режима является несколько меньшая трансмиссия, чем в “стандартном” режиме.

Несмотря на улучшенное разрешение, режим “высокого разрешения” тоже не может быть использован для существенного расширения рабочего диапазона спектрометра с помощью теории подобия: при увеличении энергии на порядок разрешение будет не лучше 7 эВ (для реальных источников $1 \times 5 \text{ мм}^2$). Уменьшение размеров источника не приведет к заметному улучшению ситуации, так как и для точечного источника разрешение составит в лучшем случае около 5 эВ.

Общий вывод, к которому мы приходим на основании анализа стандартного и родственных режимов в низкоэнергетической области состоит в том, что теория подобия скорее всего неприменима для существенного расширения энергетического диапазона спектрометра РФС-2 с сохранением необходимого для КЭС разрешения, так как не позволяет получить разрешения лучше 6–10 эВ при энергиях электронов порядка 10 кэВ.

6.2 Получение высокого разрешения в жесткой области на основе “предельного” режима спектрометра.

Основная причина ухудшения разрешения при переходе от мягкого диапазона энергий к жесткому с помощью теории подобия состоит в том, что вместе с энергией электронов

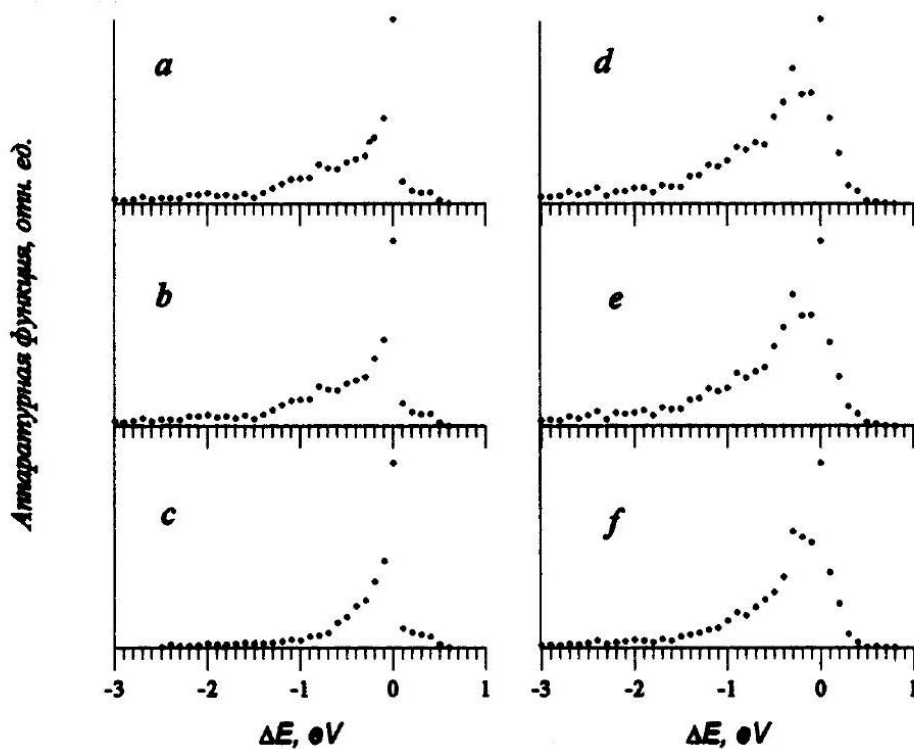


Рис. 6.2: Аппаратурные функции для режима “высокого разрешения” спектрометра и энергии настройки 1500 эВ. Описание подрежимов *a-f* см. табл. 6.2. По оси абсцисс отложено отклонение определенного спектрометром значения энергии электрона от истинного исходного значения в электрон-вольтах.

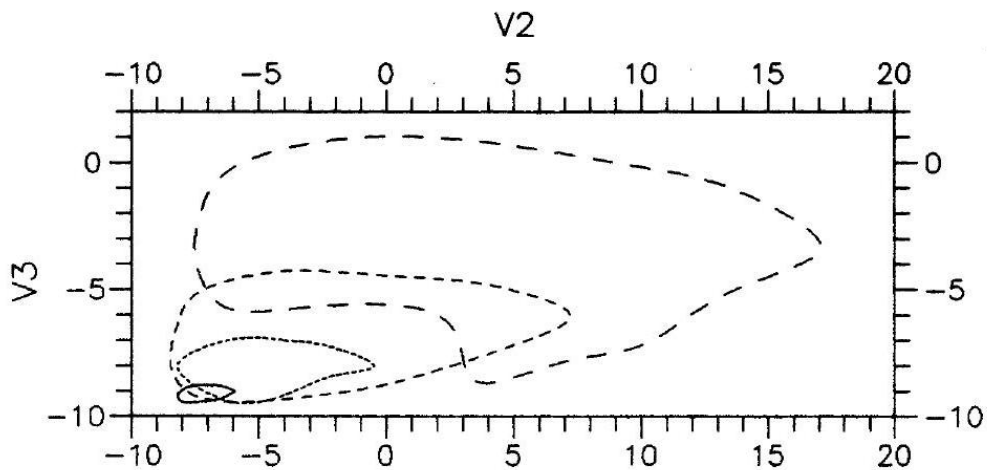


Рис. 6.3: Области допустимых режимов для энергии электронов 10 кэВ. V_2 и V_3 выражены в кэВ. Пунктирные линии с последовательно укорачивающимися штрихами отвечают напряжениям ΔV_{sph} соответственно 666.6 В, 400 В, 200 В, 100 В (сплошной контур).

и потенциалами V_2 и V_3 увеличивается и разность потенциалов ΔV_{sph} , что приводит к соответствующему росту дисперсии сферического анализатора. Выход из этого поло-

жения можно искать в том, чтобы и при высоких энергиях анализируемых электронов сохранить низкую дисперсию анализатора, то есть сохранить настолько низкое значение ΔV_{sph} , насколько это возможно.

Никакого принципиального ограничения на ΔV_{sph} при любой энергии электронов нет. Для любой разности потенциалов ΔV_{sph} можно подобрать такой потенциал V_4 , что система как-то будет работать. Основная трудность состоит в том, чтобы правильным подбором V_2 и V_3 при этом обеспечить удовлетворительную светосилу и фокусировку прибора. Мы обнаружили, что основным критерием допустимости того или иного режима (V_2, V_3) является положение фокуса предварительной системы L1–L4 относительно входа в сферический анализатор. Наиболее предпочтительны режимы, когда фокус оказывается точно на входе анализатора или не более чем на 15 мм выше. Такие режимы всегда обеспечивают хорошую трансмиссию и разрешение. Пригодными являются и режимы, когда фокус оказывается существенно выше входа в анализатор. Такие режимы обеспечивают во всяком случае хорошую трансмиссию и разрешение не хуже 2 эВ при $\Delta V_{sph} = 100$ В. Режимы, в которых фокус оказывается ниже входа в анализатор неприменимы, так как по мере ухода фокуса вниз начинает катастрофически быстро падать трансмиссия спектрометра. При заданной энергии электронов и заданной разности потенциалов ΔV_{sph} назовем областью допустимых режимов ту область на плоскости (V_2, V_3), для точек которой обеспечено условие $\Delta z \geq 0$, где Δz — расстояние от входа в сферический анализатор до фокуса системы L1–L4 (ось z направлена вверх). На рис. 6.3 показан набор областей допустимых режимов для энергии электронов 10 кэВ и последовательности значений ΔV_{sph} : 666.6 В, 400 В, 200 В и 100 В. Видно, что чем меньше ΔV_{sph} , и, соответственно, чем выше необходимая степень торможения электронов, тем уже становится область допустимых режимов, причем для $\Delta V_{sph} = 100$ В она стягивается почти в точку. В этом последнем случае свобода выбора потенциалов V_2 и V_3 практически отсутствует и остается единственный допустимый режим $V_2 \approx -7.2$ кВ, $V_3 \approx -9.1$ кВ. При еще меньших значениях ΔV_{sph} уже нет ни одного допустимого режима, следовательно данный режим и есть тот режим, при котором может быть получено максимально возможное разрешение спектрометра при анализе электронов 10 кэВ (именно в этом случае анализ электронов происходит при минимально возможной дисперсии сферического анализатора). Такой режим работы спектрометра назовем “пределным”. Если нас интересует режим предельно возможного разрешения для другой энергии электронов, например для $E_k = 20$ кэВ, то соответствующий режим может быть получен только преобразованием подобия из “пре-

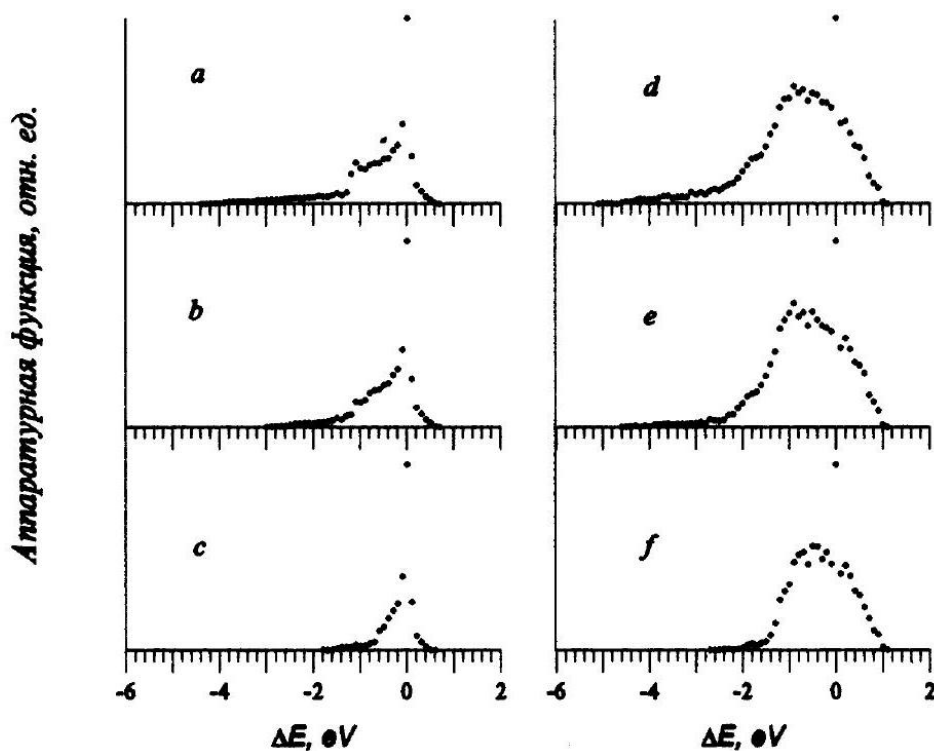


Рис. 6.4: Аппаратурные функции для “предельного” режима спектрометра и энергии настройки 10 кэВ. Описание подрежимов *a–f* см. табл. 6.3. По оси абсцисс отложено отклонение определенного спектрометром значения энергии электрона от истинного исходного значения в электрон-вольтах.

Таблица 6.3: Трансмиссии и разрешения (ШПВ) для различных подрежимов “предельного” режима

| Подрежимы (рис. 6.4) | Размер образца, мм | Диафрагма на входе L1 | Трансмиссия (стерадиан) | Разрешение (эВ) |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| <i>a</i> | 0 × 0 | нет | 0.0401 | 1.0 |
| <i>b</i> | 0 × 0 | 2 мм | 0.0336 | 0.6 |
| <i>c</i> | 0 × 0 | 1 мм | 0.0181 | 0.4 |
| <i>d</i> | 1 × 5 | нет | 0.0248 | 2.0 |
| <i>e</i> | 1 × 5 | 2 мм | 0.0208 | 2.0 |
| <i>f</i> | 1 × 5 | 1 мм | 0.0113 | 1.8 |

дельного” режима для 10 кэВ (или любого другого, подобного ему).

Для “предельного” режима спектрометра положение фокуса системы L1–L4 оказывается примерно на 35 мм выше входа в сферический анализатор, увеличение составляет –7.0. Трансмиссии и ШПВ аппаратурных линий приведены в табл. 6.3, сами аппаратурные функции показаны на рис. 6.4. Если сравнить “предельный” режим (для 10 кэВ) со

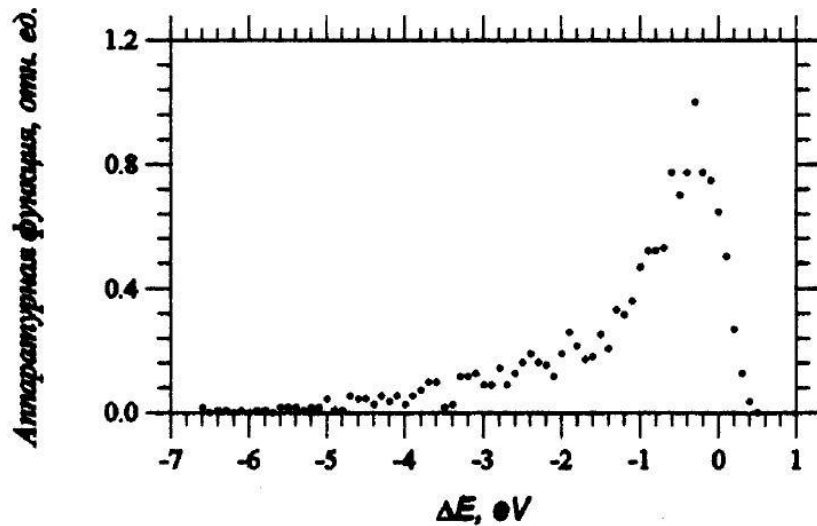


Рис. 6.5: Рассчитанная аппаратурная функция для “предельного” режима спектрометра, энергии настройки 20 кэВ, входной щели 2 мм, проходной щели 1 мм и образца 1×5 мм размером. ШПВ аппаратурной функции равна 1.2 эВ.

стандартным режимом (для 1.5 кэВ), то видно, что первый обеспечивает вполне приемлемую трансмиссию и разрешение. Из табл. 6.3 и рис. 6.4 видно, что для образцов конечного размера разрешение определяется почти исключительно их размером, особенно при входной щели 1 мм. Это связано с большим увеличением системы L1–L4 в “предельном” режиме. Отсюда следует, что уменьшением размера образца можно добиться существенного улучшения разрешения. Другой простой путь улучшения разрешения — уменьшение ширины щели на выходе L4, но в этом случае, как уже упоминалось, улучшение разрешения достигается за счет уменьшения трансмиссии. Однако и на этом пути могут быть получены неплохие результаты. На рис. 6.5 показана расчетная аппаратурная функция, соответствующая энергии электронов 20 кэВ, входной щели 2 мм, проходной щели 1 мм и образцу размером 1×5 мм². Получена трансмиссия 0.0033 стерадиан и ШПВ аппаратурной линии 1.2 эВ. Отметим, что трансмиссия 0.0033 не так уж мала. Она эффективно соответствует телесному углу, представленному прямым круговым конусом с раствором 3.7° . Это не намного меньше, например, чем в штатном режиме серийного электронного спектрометра HP 5950A для энергий электронов в диапазоне 0.3–1.5 кэВ (около 7°) [167].

Наконец, сделаем несколько замечаний относительно способов набора реального конверсионного спектра с использованием “предельного” режима спектрометра. До сих пор мы рассматривали наблюдение спектра только в узком окне ± 4.5 эВ вокруг точки с фиксированной энергией. Реально всегда требуется просмотр спектра в некотором более широком диапазоне энергий, обычно от 10 до 1000 эВ шириной. Вопрос состоит в том, как

осуществить сканирование спектра.

Каждая точка спектра требует выбора собственного тормозящего потенциала V_4 . Строго говоря, для каждого V_4 должны подбираться оптимальные значения V_2 и V_3 , затем с использованием полученной зависимости вместе с V_4 синхронно должны изменяться и эти потенциалы. Однако, такое радикальное решение задачи требует очень большого объема предварительных вычислений и затем реализацию достаточно сложного алгоритма управления. Возможны упрощенные подходы. Так, если настроить центр исследуемого энергетического диапазона точно на “пределный” режим, то после этого V_2 и V_3 можно вообще зафиксировать, а изменять только V_4 в таких пределах, чтобы трансмиссия спектрометра не менялась слишком сильно. Например, если центр исследуемого диапазона приходится на 10 кэВ, то V_4 можно менять в диапазоне ± 250 В без выхода из области допустимых режимов в плоскости (V_2, V_3) . Это соответствует сканированию участка спектра шириной 500 эВ. Другой возможный вариант следует из того, что в “пределном” режиме все потенциалы V_2 , V_3 и V_4 имеют один и тот же знак. Тогда можно воспользоваться *всего одним* источником напряжения, чтобы сканировать спектр потенциалом V_4 , а V_2 и V_3 получить с помощью подходящим образом подобранного высокоомного делителя (так, чтобы выполнялась пропорция $V_2 : V_3 : V_4 = 7.2 : 9.1 : 10$). Тогда при изменении V_4 синхронно будут меняться и V_2 с V_3 , что в широком диапазоне вариаций V_4 удержит точку (V_2, V_3) вблизи центра области допустимых режимов, а трансмиссию и разрешение на приблизительно постоянном уровне.

6.3 Резюме.

В данной главе диссертации не ставилась задача детально исследовать и представить режимы работы электростатического спектрометра РФС-2, приспособленные для изучения электронных спектров в “жестком” диапазоне энергий ($E_k \geq 10$ кэВ) с высоким разрешением (~ 1 эВ). Напротив, решена общая задача: показано, что такие режимы существуют и обладают свойствами, допускающими их использование при измерении спектров КЭС. Показано так же, что эти режимы далеки от стандартных штатных “низкоэнергетических” режимов работы спектрометров типа НР 5950А или РФС-2. Кроме того, разработаны вычислительные методики, позволяющие продолжить более детальные исследования в этой области. Хотя эти детальные разработки еще впереди, на основании результатов данной работы можно заключить, что программа распространения методи-

ки КЭС на большое количество новых объектов [52] за счет существенного расширения энергетического диапазона спектрометров с сохранением достаточно высокого разрешения может быть выполнена с использованием уже существующей техники электронной спектроскопии.

Заключение

В работе развита методика количественного исследования структуры конверсионных электронных спектров ультрамягкого изомерного перехода урана-235 в соединениях урана. С использованием этой методики измерены парциальные вероятности конверсии для молекулярных орбиталей изомера урана, находящегося в различных оксидных состояниях, получены количественные данные, характеризующие изменения интенсивностей конверсионных линий, обусловленные химическим состоянием изомера. Экспериментальные результаты сопоставлены с результатами расчетов электронной структуры ураниловой группы, и в связи с предсказанием сильного влияния интерференционных эффектов на вероятности конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ изучен вопрос о пропорциональности вероятностей конверсии и плотности $6p$ -электронов урана вблизи ядра. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с сохранением такой пропорциональности и высказано предположение о слабом влиянии интерференционных эффектов на парциальные вероятности конверсии изомера урана. Показано, что существуют механизмы, способные в несколько раз подавлять вклад интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$, благодаря чему они могут оставаться приблизительно пропорциональными соответствующим парциальным электронным плотностям вблизи ядра. В рамках приближения пропорциональности вероятностей конверсии и электронных плотностей выполнена экспериментальная оценка степени участия глубоколежащей $6p_{1/2}$ -атомной оболочки урана в формировании молекулярных орбиталей ураниловых соединений.

Перед конверсионной электронной спектроскопией изомера урана остается ряд нерешенных задач. Наиболее актуальными среди них являются создание количественной теории конверсии, позволяющей аккуратно оценить вклад в конверсию как интерференционных эффектов, так и эффектов, подавляющих интерференцию, а в эксперименте — создание методики приготовления образцов с изомером урана в заданном атомном окружении. В то же время ряд проблем на пути превращения конверсионной спектроскопии изомера урана в количественный метод исследования электронной структуры соединений удалось решить, и с использованием новых методик получены первые результаты.

С использованием вычислительной модели электронно-оптической системы электростатического электронного спектрометра РФС-2, показано, что возможно измерение конверсионных спектров с разрешением около 1 эВ вплоть до энергий электронов 20 кэВ при сохранении достаточно высокой трансмиссии спектрометра, что дает возможность существенно расширить набор ядер, доступных для исследования методом КЭС.

Основные результаты и выводы

1. В работе развиты оригинальные методики, которые позволили получить важные результаты о конверсионном переходе изомера $^{235\text{m}}\text{U}$.

1.1. Развита методика измерения конверсионных электронных спектров высокого разрешения ультрамягкого (76.5 ± 0.4 эВ) конверсионного перехода $(1/2)^+$ -изомера урана-235 ($^{235\text{m}}\text{U}$) с использованием электростатического электронного спектрометра РФС-2; рассчитана зависимость светосилы спектрометра РФС-2 от энергии (функция трансмиссии); путем сравнения конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$, полученных на спектрометрах РФС-2 и НР 5950А найдена функция трансмиссии спектрометра НР 5950А, что позволило устранить аппаратные искажения экспериментальных конверсионных спектров высокого разрешения $^{235\text{m}}\text{U}$.

1.2. Развита методика вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов из экспериментальных конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ и выполнена оценка методических ошибок в определении интенсивностей конверсионных линий, связанных с применением этой методики, что позволило определить парциальные интенсивности линий конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$.

1.3. Предложена вычислительная модель (на основе метода Монте-Карло) для описания прохождения мягких конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ через углеводородные пленки. Эта модель позволила обосновать используемую в работе феноменологическую методику вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов из конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ и выполнить оценку величины искажения формы конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ с учетом зависимости эффективной длины пробега конверсионных электронов от энергии (интенсивности линий могут искажаться примерно на 5%).

1.4. Введена методика одновременного измерения конверсионных спектров и постоянных распада ядерных изомеров, что позволило измерить абсолютные значения интенсивностей конверсионных линий.

1.5. Развита методика получения определенных химических состояний изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ при его сборе электрическим полем на поверхности индия путем изменения величины тока разряда, а также методика анализа сложных конверсионных спектров смесей химических состояний изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, что позволило получить экспериментальные конверсионные спектры и постоянные распада, отвечающие двум различным химическим состояниям изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ (A и B).

2. Проведено количественное сопоставление величин интенсивностей линий конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ с результатами расчетов, что позволило расшифровать структуру

спектра и установить механизмы возникновения некоторых его особенностей.

2.1. На основе анализа формы конверсионных спектров, отвечающих состояниям изомера A и B , предположено, что химическое состояние A изомера урана-235 близко состоянию в диоксиде, а состояние B отвечает линейной ураниловой группе UO_2^{2+} , в экваториальной плоскости которой может находиться несколько ионов кислорода.

2.2. В приближении, что спектр B в большой степени можно связать с распределением электронной плотности в ураниловой группе, проведено сопоставление теоретических значений интенсивностей конверсионных линий с соответствующими экспериментальными величинами и получено удовлетворительное согласие.

2.3. На основании удовлетворительного согласия между экспериментальными и теоретическими величинами интенсивностей конверсионных линий, показано, что сильные интерференционные эффекты, связанные с упругим рассеянием конверсионных электронов на атомах окружения (аналог эффекта EXAFS), в конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ не наблюдаются.

3. Выполнена качественная оценка факторов подавления интерференционных эффектов в конверсионном переходе $^{235\text{m}}\text{U}$ (структурное разупорядочивание окружения, тепловые колебания атомов, неупругое рассеяние конверсионных электронов, конечное время жизни вакансии в оболочке атома урана) и показано, что степень подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсионного перехода $^{235\text{m}}\text{U}$ может быть весьма большой (выражается фактором ~ 5). Это позволило объяснить отсутствие проявления сильных интерференционных эффектов в конверсионном переходе $^{235\text{m}}\text{U}$ и сделать вывод о необходимости развития количественной теории конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, основанной на релятивистских расчетах электронной структуры соединений урана и учитывающей как интерференционные эффекты, так и факторы их подавления.

4. Проведена экспериментальная оценка степени делокализации глубоколежащей заполненной $6p_{1/2}$ -подоболочки атома урана в ураниле на основании изменения интенсивности « $\text{U}6p_{1/2}$ »-линии конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$, обусловленного изменением химического состояния атомов изомера, и в предположении о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ и электронных плотностей вблизи ядра. Показано, что на квазиатомной $6p_{1/2}$ -орбитали урана остается $(69 \pm 9)\%$ электронной плотности от ее первоначального значения в атоме урана.

5. С использованием развитой вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы найдены светосильные режимы высокого разрешения для измерения конверсионных электронных спектров в области энергий до 20 кэВ для спектрометра РФС-2 (геометрический фактор не менее 0.003 стерадиан, разрешение 1.2 эВ или лучше).

Приложение А

Анализ поверхностных пленок методом рентгеноэлектронной спектроскопии для плоских и хаотических поверхностей

Как следует из разделов 2.1 и 3.4, в ходе настоящей работы возникла необходимость в определении характеристик пленок углеводородных загрязнений на поверхности используемых металлических образцов. Для решения этой задачи был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии. В связи с этим специально для данного исследования возникла необходимость разработать новую методику анализа поверхностных пленок методом РЭС.

В практике рентгеноэлектронной спектроскопии часто возникает потребность в определении толщины и состава поверхностной пленки, покрывающей толстый монолитный образец. Наиболее типичной задачей такого сорта является корректный учет слоя углеводородных загрязнений при проведении количественного анализа методом РЭС. Поверхностные пленки можно разделить на тонкие, толщиной менее одного моноатомного слоя, и толстые — толщиной в моноатомный слой и более. Для тонких пленок более адекватным является понятие поверхностной концентрации или степени покрытия поверхности, а не толщины. Методы анализа тонких пленок рассматриваются в ряде обзоров, например [168, 169]. Мы будем рассматривать пленки толщиной не менее одного моноатомного слоя, для которых понятие толщины достаточно адекватно. Ниже любую поверхностную пленку для краткости будем называть сорбатом, независимо от ее происхождения

(оксидный слой, слой загрязнений и т. д.)

Необходимо было развить такой метод исследования поверхностных пленок, в котором не требуется проведение каких-нибудь специальных измерений, кроме простого измерения спектра РЭС рабочего образца, для которого и требуется определить характеристики сорбированного слоя (толщину и состав). Рассмотрим кратко с этой точки зрения используемые в настоящее время методики.

Существующие методики анализа сорбатов с использованием метода РЭС можно разделить на два больших класса: к первому классу относятся разрушающие методы анализа, ко второму — неразрушающие. Разрушающие методы не удовлетворяют сформулированному требованию. В неразрушающих методиках тем или иным способом используется зависимость интенсивности фотоэлектронных пиков от глубины выхода фотоэлектронов. Одним из распространенных методов этого класса является метод, основанный на измерении углового распределения интенсивностей рентгено-электронных линий [170, 171]. Очевидно этот метод требует достаточно большого объема измерений и возможности измерять угловые распределения фотоэлектронов.

Неразрушающие методики, не связанные с измерением угловых распределений, можно разделить, в свою очередь, на методики, использующие измерения с некоторыми эталонными образцами и без них. Общей трудностью эталонных методик является то, что подходящие эталонные образцы не всегда легко приготовить. Из методов, использующих эталонные измерения, отметим, во-первых, метод, связанный со сравнением абсолютной интенсивности рентгеноэлектронных линий субстрата для чистого образца и образца, покрытого слоем сорбата [172]. Трудность этого метода состоит в том, что получение образца с поверхностью, действительно свободной от загрязнений, требует, во-первых, дополнительного оборудования (пушка для ионного травления, устройство для механической чистки или скола образца в вакууме), во-вторых предъявляет очень высокие требования к рабочему вакууму спектрометра.

Другой эталонный метод основан на сравнении интенсивностей рентгеноэлектронных линий некоторого элемента, принадлежащего сорбату, от эталонного “бесконечно толстого” слоя сорбата и соответствующей пленки конечной толщины на рабочем образце. Известны два варианта этого метода. В первом сравниваются абсолютные интенсивности линий сорбата для пленки и толстого эталонного образца [172]. Во втором внимание уделяется отношению интенсивностей различных далеко отстоящих по энергии линий (например $C1s$ и оже-линии $CKVV$ в работах [173, 174]). Имеется ряд трудностей в ис-

пользовании обоих вариантов метода. Во-первых, не всегда возможно изготовить толстый эталонный образец, идентичный по составу тонкой пленке сорбата, тем более что точный состав сорбата часто неизвестен и сам должен быть установлен в процессе анализа. Кроме того, вариант метода [173, 174] быстро становится неустойчивым по мере увеличения толщины пленки, его применение ограничено пленками толщиной меньше примерно одной длины свободного пробега фотоэлектронов в слое сорбата.

Известны два метода, не использующие измерения с эталонными образцами. Первый основан на сравнении интенсивностей рентгеноэлектронных линий субстрата и сорбата (Сравнение Линий Субстрата и Сорбата, СЛСС) [175]. Второй основан на сравнении интенсивностей различных далеко отстоящих по энергии линий субстрата (Сравнение Различных Линий Субстрата, СРЛС) [101, гл.7]. Оба метода близки к сформулированному в начале работы требованию к методам анализа пленок сорбатов, но каждый из них имеет собственные существенные ограничения. Трудностью метода СЛСС является то, что для определения толщины пленки этим способом необходимо знать атомарную плотность вещества сорбата, которая, вообще говоря, неизвестна. В методе СРЛС не требуется знание плотности сорбата, но этот метод является довольно неустойчивым по отношению к интенсивностям линий субстрата. Так как в методе СРЛС используются отношения интенсивностей линий субстрата, достаточно далеко отстоящих друг от друга по энергии, то требуется весьма точное знание зависимости трансмиссии спектрометра от энергии электронов для того, чтобы не внести слишком большую ошибку в отношении интенсивностей этих линий. Однако функция трансмиссии известна не для всех спектрометров с требуемой точностью (подробнее см. раздел А.2).

Таким образом, используемые методики исследования поверхностных пленок методом РЭС либо достаточно сложны в плане техники эксперимента, либо обладают существенными ограничениями. Мы покажем, что ситуацию можно заметно улучшить комбинированным использованием методов СРЛС и СЛСС для одного и того же образца (Комбинированный Метод Исследования Поверхностных Пленок, КМИПП), так как эти методы удачно дополняют друг друга, устраняя неопределенности, присущие каждому из них в отдельности. В настоящей работе особенно важен случай анализа сорбированных пленок на шероховатых поверхностях, который будет рассмотрен специально (раздел 2.1).

В разделе А.1 данного приложения рассматриваются теоретические основы применения метода КМИПП, в разделе А.2 метод используется для определения толщины и состава сорбированной пленки углеводородных загрязнений на поверхности меди, в раз-

деле А.3 содержится заключительное обсуждение метода и результатов.

А.1 Определение толщины сорбированного слоя, функции трансмиссии спектрометра и атомарной плотности сорбата с помощью метода КМИПП.

А.1.1 Интенсивности линий спектра РЭС.

Будем пока считать, что образец имеет идеально гладкую плоскую поверхность, покрытую однородным слоем сорбата толщины a . Под сорбатом для конкретности будем понимать слой сорбированных углеводородных загрязнений. В качестве субстрата для простоты будем рассматривать моноэлементный образец. Наблюдение фотоэлектронов ведется вблизи некоторого направления, составляющего угол Θ с нормалью к поверхности образца. Входная апертура спектрометра представлена телесным углом Ω вблизи этого направления. Площадь образца S будем считать достаточно малой, так что угол Ω один и тот же для всех рабочих точек образца.

Под интенсивностью линии спектра РЭС будем понимать полное количество зарегистрированных фотоэлектронов, относящихся к данной линии за некоторое фиксированное время наблюдений Δt . Интерес будут представлять интенсивности линий фотоэлектронов, относящихся к $1s$ -электронам кислорода и углерода I_O и I_C и интенсивности нескольких линий субстрата I_S^i , $i = 1, \dots, N$. Кинетические энергии электронов, относящихся к этим линиям, обозначим соответственно как E_O, E_C и E_S^i . При вычислении интенсивностей будем исходить из предположений, принимаемых обычно в теории количественного анализа с использованием метода РЭС [176]. Именно, считаем, что рассеяние и поглощение фотоэлектронов в веществе для каждой энергии электронов описывается единственной средней длиной свободного пробега электронов до первого неупругого соударения. Введем следующие характерные для данной задачи длины свободных пробегов: λ_O, λ_C и λ_S^i — длины пробегов $1s$ -электронов кислорода и углерода и фотоэлектронов i -й линии субстрата в веществе сорбированного слоя, μ_S^i — длины пробегов фотоэлектронов субстрата в веществе субстрата.

Обозначим через $T(E)$ трансмиссию используемого спектрометра в зависимости от кинетической энергии E электронов. Для большинства приборов, работающих в режиме постоянного разрешения, $T(E)$ пропорциональна E^{-1} , однако имеются и исключения

[176]. Мы будем исходить из предположения, что в рассматриваемом диапазоне энергий трансмиссия ведет себя как степенная функция:

$$T(E) = T_0/E^\gamma, \quad (\text{A.1})$$

где, вообще говоря, $\gamma \neq 1$. Если E измерять в кэВ, то T_0 есть абсолютная величина трансмиссии, соответствующая электронам с энергией в 1 кэВ.

Будем считать [102, гл.2], что плотность потока рентгеновских квантов не зависит от глубины проникновения в образец и будем пренебрегать угловой зависимостью вылета фотоэлектронов в сечениях фотоионизации атомных оболочек. Пренебрежем также поправками к интенсивностям линий, связанными с образованием разного рода сателлитов. Эти поправки, как известно, обычно не превышают 10–20% от интенсивностей линий [102, гл.2].

Обозначим через n_{sub} атомарную плотность субстрата, через n_O и n_C — атомарные плотности кислорода и углерода в сорбированной пленке. Введем также полную атомарную плотность сорбированной углеводородной пленки (без учета водорода):

$$n_{sorb} = n_O + n_C \quad (\text{A.2})$$

и отношение плотностей сорбата и субстрата:

$$\nu = n_{sorb}/n_{sub}.$$

В таком приближении можно показать [170], что интенсивности рентгеноэлектронных линий выражаются как

$$I_S^i = kS\Delta t \frac{T_0}{(E_S^i)^\gamma} \sigma_S^i \mu_S^i n_{sub} \cos \Theta \chi_\Theta(a/\lambda_S^i) = J_S^i \sigma_S^i \mu_S^i \quad (\text{A.3})$$

$$I_O = kS\Delta t \frac{T_0}{E_O^\gamma} \sigma_O \lambda_O n_O \cos \Theta [1 - \chi_\Theta(a/\lambda_O)] = J_O \sigma_O \lambda_O \quad (\text{A.4})$$

$$I_C = kS\Delta t \frac{T_0}{E_C^\gamma} \sigma_C \lambda_C n_C \cos \Theta [1 - \chi_\Theta(a/\lambda_C)] = J_C \sigma_C \lambda_C. \quad (\text{A.5})$$

Здесь σ_S^i , σ_O и σ_C — сечения фотоионизации; введено обозначение

$$\chi_\Theta(\alpha) = \exp(-\alpha/\cos \Theta); \quad (\text{A.6})$$

общий для всех линий коэффициент k пропорционален плотности потока рентгеновских квантов и зависит от нормировки сечений фотоионизации. Для удобства введены также величины J_S^i , J_O и J_C , которые мы будем называть приведенными интенсивностями линий.

Будем считать, что длины свободных пробегов фотоэлектронов и сечения фотоионизации заданы. Для определения длин пробегов можно пользоваться полуэмпирическими формулами и справочными данными работ [132, 177], для определения сечений фотоионизации данными расчета [109]. Интенсивности I_O , I_C и I_S^i определяются непосредственно по спектру РЭС, поэтому приведенные интенсивности J_O , J_C и J_S^i легко могут быть рассчитаны. Атомарная плотность n_{sub} обычно хорошо известна. Будем пока считать известными также показатель степени γ для функции трансмиссии спектрометра $T(E)$ (А.1) и атомарную плотность сорбированной пленки n_{sorb} . Тогда методы определения толщины слоя сорбата СЛСС и СРЛС строятся следующим образом.

А.1.2 Сравнение интенсивностей линий субстрата и сорбата.

Рассмотрим какую-нибудь одну линию субстрата I_S^i . Разделив уравнения (А.4) и (А.5) на уравнение (А.3) и используя соотношение (А.2) получим систему из трех уравнений относительно трех неизвестных величин a , n_O и n_C . Исключая n_O и n_C приходим к одному уравнению относительно a :

$$\frac{\chi_{\Theta}(a/\lambda_S^i)}{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_O)} \left(\frac{E_O}{E_S^i} \right)^{\gamma} \frac{J_O}{J_S^i} + \frac{\chi_{\Theta}(a/\lambda_S^i)}{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_C)} \left(\frac{E_C}{E_S^i} \right)^{\gamma} \frac{J_C}{J_S^i} = \nu \quad (\text{А.7})$$

и к выражениям для n_O и n_C :

$$n_O = n_{sorb} \left[1 + \frac{J_C}{J_O} \left(\frac{E_C}{E_O} \right)^{\gamma} \frac{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_O)}{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_C)} \right]^{-1} \quad (\text{А.8})$$

$$n_C = n_{sorb} \left[1 + \frac{J_O}{J_C} \left(\frac{E_O}{E_C} \right)^{\gamma} \frac{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_C)}{1 - \chi_{\Theta}(a/\lambda_O)} \right]^{-1}, \quad (\text{А.9})$$

Если ν и γ известны, то уравнение (А.7) может быть численно или графически решено относительно a , а затем по известному a концентрации n_O и n_C ищутся по формулам (А.8) и (А.9).

А.1.3 Сравнение интенсивностей различных линий субстрата.

Рассмотрим уравнение (А.3), записанное для двух различных линий субстрата, например I_S^1 и I_S^2 . Разделив одно уравнение на другое получим следующее уравнение для определения толщины слоя a :

$$\frac{J_S^1}{J_S^2} \left(\frac{E_S^1}{E_S^2} \right)^{\gamma} = \frac{\chi_{\Theta}(a/\lambda_S^1)}{\chi_{\Theta}(a/\lambda_S^2)}. \quad (\text{А.10})$$

Легко видеть, что в отличие от метода СЛСС теперь для определения a не требуется плотность сорбата, необходим только показатель γ . Не требуются и интенсивности линий

кислорода и углерода. Однако необходимо, чтобы энергии E_S^1 и E_S^2 отличались достаточно сильно. В противном случае решение становится неустойчивым относительно ошибок в определении интенсивностей линий.

А.1.4 Хаотическая поверхность образца

Рассмотрим теперь случай, когда поверхность образца является не плоской, а шероховатой. Влияние шероховатости поверхности на интенсивности рентгеноэлектронных линий в рамках стандартного формализма средней длины свободного пробега исследовалось в работе [170]. Наше исследование является частным случаем по отношению к общему анализу [170].

Рассмотрим такую поверхность, которую можно назвать абсолютно шероховатой, или хаотической. Под хаотической поверхностью будем понимать следующее. Будем считать, что поверхность в среднем является плоской, пространственный масштаб шероховатостей значительно меньше характерного размера образца, но значительно больше толщины сорбированной пленки. В этом случае очевидным образом можно определить понятие средней нормали к поверхности. Пусть направление наблюдения составляет угол Θ со средней нормалью. Проведем вектор с началом вблизи поверхности образца в направлении наблюдения. Через начало этого вектора проведем плоскость, перпендикулярную направлению наблюдения. Она делит все пространство на два полупространства, одно из которых обращено в сторону спектрометра, а другое — в противоположную. Полупространство, обращенное в сторону спектрометра, назовем верхним относительно выбранного направления наблюдения. Поверхность будем называть хаотической относительно данного направления наблюдения, если ориентация локальной нормали к выбранному наугад бесконечно малому участку поверхности является случайной и имеет равномерное распределение в верхнем полупространстве направления наблюдения. Можно предположить, что определенная таким образом хаотическая поверхность во многих случаях будет моделировать реальные шероховатые поверхности, причем степень соответствия может быть достаточно разумной для углов наблюдения Θ не слишком близких к $\pi/2$.

Легко модифицировать уравнения (А.7)–(А.10) для случая хаотических поверхностей. Из формул (А.3)–(А.5) следует, что приведенная интенсивность любой линии спектра в случае плоской поверхности может быть записана в виде:

$$J(\Theta) = S \frac{dJ(\Theta)}{dS}, \quad (\text{А.11})$$

где $dJ(\Theta)/dS$ имеет смысл приведенной интенсивности линии, относящейся к единице площади поверхности образца для направления наблюдения Θ . Вклад каждого бесконечно малого участка шероховатой поверхности по-прежнему будет даваться выражением (A.11) с заменой S на dS . Угол Θ теперь будет означать угол между локальной нормалью к поверхности и направлением наблюдения. Полная наблюдаемая интенсивность линии получится интегрированием по всей видимой со стороны спектрометра и не затененной от рентгеновского излучения части поверхности \bar{S} образца:

$$J = \int_{\bar{S}} \frac{dJ(\Theta)}{dS} dS. \quad (\text{A.12})$$

Интеграл в выражении (A.12) может быть записан как произведение эффективной площади образца \bar{S} на усредненное значение подинтегрального выражения. С учетом введенного выше понятия хаотичности поверхности это усреднение можно представить как усреднение выражения $dJ(\Theta)/dS$ по единичной полусфере верхнего полупространства:

$$J = \bar{S} \int_0^{\pi/2} \frac{dJ(\Theta)}{dS} \frac{\sin \Theta}{2\pi} d\Theta. \quad (\text{A.13})$$

Можно убедиться, что формула (A.13) вместе с формулами (A.3)–(A.5) дает:

$$J_S^i = \frac{1}{4\pi} k \Delta t \bar{S} \frac{T_0}{(E_S^i)^\gamma} \bar{\chi}(a/\lambda_S^i) \quad (\text{A.14})$$

$$J_O = \frac{1}{4\pi} k \Delta t \bar{S} \frac{T_0}{E_O^\gamma} [1 - \bar{\chi}(a/\lambda_O)] \quad (\text{A.15})$$

$$J_C = \frac{1}{4\pi} k \Delta t \bar{S} \frac{T_0}{E_C^\gamma} [1 - \bar{\chi}(a/\lambda_C)] \quad (\text{A.16})$$

где введена функция $\bar{\chi}(\alpha)$:

$$\bar{\chi}(\alpha) = \int_0^{\pi/2} \chi_\Theta(\alpha) \sin 2\Theta d\Theta \quad (\text{A.17})$$

Вычисление интеграла (A.17) дает:

$$\bar{\chi}(\alpha) = (1 - \alpha) \exp(-\alpha) + \alpha^2 E_1(\alpha), \quad (\text{A.18})$$

где $E_1(\alpha)$ — одно из представлений интегральной экспоненты:

$$E_1(\alpha) = \int_\alpha^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx.$$

Функцию $E_1(\alpha)$ легко вычислить с помощью дробно-рациональной аппроксимации [178].

Из уравнений (A.14)–(A.16) легко получить модифицированные для случая хаотической поверхности уравнения (A.7)–(A.10). Они здесь не выписаны явно, так как их вид

в точности совпадает с уравнениями (A.7)–(A.10), лишь с заменой функции χ_{Θ} (A.6) на $\bar{\chi}$ (A.18). Модифицированные уравнения (A.7) и (A.10) дают два метода определения толщины сорбированной пленки на хаотической поверхности.

A.1.5 Случай неизвестной функции трансмиссии спектрометра и плотности сорбата.

В дальнейшем обсуждении мы не будем различать случай плоской и хаотической поверхности, так как анализ в обоих случаях совершенно одинаков, разница состоит только в использовании либо функции χ_{Θ} , либо $\bar{\chi}$ в формулах (A.7)–(A.10).

До сих пор мы считали, что показатель γ и плотность n_{sorb} известны, так что уравнения (A.7) и (A.10) могут быть однозначно разрешены относительно толщины пленки a . Однако в действительности это далеко не всегда так. Рассмотрим наиболее общий случай, когда неизвестно ни γ , ни n_{sorb} .

Прежде всего заметим, что уравнение (A.7), как правило, можно записать не для одной, а по крайней мере для двух достаточно далеко отстоящих линий субстрата. Если к этим двум уравнениям добавить еще уравнение (A.10), связывающее интенсивности этих же двух линий, то получим систему, в которой имеется три уравнения и три неизвестные величины: a , γ и ν (или n_{sorb}). С формальной точки зрения система уравнений для a , γ и ν полностью определена, и решая ее можно найти все эти величины. Практически, однако, такое решение окажется очень неустойчивым относительно ошибок в определении интенсивностей линий спектра. Гораздо лучше использовать возможно большее количество линий субстрата, записать для всех этих линий уравнения (A.7) и дополнить эту систему несколькими уравнениями вида (A.10), связывающими между собой интенсивности различных пар линий субстрата. Тогда получится переопределенная система уравнений по-прежнему относительно трех неизвестных a , γ и ν , ее решение можно приблизить, например, по методу наименьших квадратов. Такое решение будет гораздо более устойчивым, чем решение системы ровно из трех уравнений. Можно пойти еще дальше, и воспользоваться тем, что обычно изучается не один, а несколько аналогичных образцов. Эти образцы будут, вообще говоря, отличаться толщиной сорбированной пленки, но всем им соответствует одно и то же значение γ и одинаковые или очень близкие значения ν . Если собрать все данные со всех образцов воедино, то получится очень большая и сильно переопределенная система, составленная из уравнений типа (A.7) и (A.10). Приблизив ее решение по методу наименьших квадратов найдем γ , ν и толщины сорбированных пле-

нок для каждого из образцов. Решение такой системы будет еще более устойчивым, чем решение переопределенной системы только для одного образца. Устойчивость решения можно еще более повысить, предполагая что все толщины слоев одинаковы. Тогда решением системы будут всего три величины: γ , ν и \bar{a} , где \bar{a} — некоторая усредненная толщина сорбата по всему массиву образцов. Таким образом, проведя простое измерение спектра РЭС всего на одном, или лучше на нескольких одинаково приготовленных образцах, можно определить не только толщины сорбированных пленок, но и показатель γ для функции трансмиссии спектрометра, атомарную плотность сорбата n_{sorb} и концентрации углерода и кислорода в сорбате n_O и n_C (по формулам (A.8) и (A.9)).

Вместо решения упомянутых выше переопределенных систем с помощью приближения решения по методу наименьших квадратов проще использовать следующую итерационную схему, состоящую из нескольких шагов. Рассмотрим вариант этой процедуры для случая нескольких образцов.

Предварительный шаг. Зададим какое-нибудь правдоподобное значение для отношения плотностей сорбата и субстрата ν . Обычно можно начать с $\nu = 1$. Это следует из того, что степень насыщенного покрытия поверхностей металлов молекулами СО составляет величину около 0.5 [168] — на два атома металла приходится одна молекула СО. Так как в одной молекуле СО содержится два атома, то степень насыщенного покрытия в пересчете на атомы близка к единице. Это и означает, что должно быть $\nu \sim 1$.

Шаг 1. Так как γ неизвестно, будем решать уравнения вида (A.7) для каждого из образцов с различными значениями γ (и принятым значением ν). Предположим для определенности, что для каждого образца используется две линии субстрата I_S^1 и I_S^2 (в разделе A.2 рассматривается более сложный случай). Тогда, из-за того, что истинное γ неизвестно, толщины сорбированных слоев, определяемые по линиям I_S^1 и I_S^2 будут получаться разными. Обозначим толщины, определенные на n -м образце по линиям I_S^1 и I_S^2 соответственно как $a_1^{(n)}$ и $a_2^{(n)}$. В качестве меры различия этих длин выберем, например, отношение $r^{(n)} = a_1^{(n)}/a_2^{(n)}$. После этого надо подобрать такое γ , чтобы совокупность отношений $r^{(n)}$ по всем образцам минимально уклонялась от 1, т.е. добиться, чтобы

$$\bar{r} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r^{(n)} = 1. \quad (\text{A.19})$$

Так получаем первое приближение для γ .

Шаг 2. С найденным значением γ и принятым значением ν решаем все уравнения вида (A.10) для каждого из образцов. Эти уравнения дают значения толщин пленок,

независимые от ν . Если получаемые значения толщин с требуемой точностью совпадают со значениями, полученными на шаге 1, то значит начальное приближение для ν было достаточно хорошим, и итерации можно на этом оборвать. Полученные при решении уравнений (А.7) и (А.10) значения толщин пленок, принятое приближение для ν и полученное на шаге 1 значение γ есть все искомые величины.

Шаг 3. Если значения толщин, определенные на шаге 1 и шаге 2 не совпадают, то приближение для ν было недостаточно точным. Нужно подобрать такое значение ν , чтобы решения уравнений (А.7) наилучшим образом совпали с решениями уравнений (А.10). Если при этом значение \bar{r} (А.19) не уклонилось от 1, то итерации опять можно оборвать, найденное значение ν есть истинное значение n_{sorb}/n_{sub} . Если отклонение имеет место, то итерации нужно повторять начиная с шага 1, пока процесс не сойдется.

В данной работе предложенный алгоритм был реализован в виде двух небольших независимых программ для IBM-PC-совместимых компьютеров, предназначенных для решения уравнений (А.7) и (А.10) при заданных ν и γ . Все остальные вычисления очень просты, и легко выполняются вручную. Ниже рассмотрена реализация метода при исследовании поверхности медных образцов, используемых в качестве подложек для сбора изомера урана-235.

А.2 Определение толщины пленки углеводородных загрязнений на поверхности меди.

Решалась следующая задача. Требовалось определить, как изменяется толщина пленки сорбированных углеводородных загрязнений на поверхности медного образца при выдержке его в течении 40 мин в камере сбора изомера ^{235m}U (см. раздел 2.1) при давлении $7 \cdot 10^3$ Па воздуха и откачке масляным форвакуумным насосом с азотной ловушкой по сравнению со свежеприготовленной поверхностью меди. Через разрядную камеру с образцом в качестве катода пропускался ток около 5 нА, рабочая поверхность образца представляла собой прямоугольник 5×10 мм².

Спектры РЭС образцов измерялись на серийном электростатическом электронном спектрометре Hewlett-Packard (HP 5950A) с возбуждением фотоэлектронов $\text{Al } K_{\alpha}$ (1486.6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме $(1-3) \times 10^{-9}$ Торр и комнатной температуре. Энергетическое разрешение спектрометра составляет около 1 эВ. По поводу функции трансмиссии спектрометра Hewlett-Packard име-

ются весьма противоречивые сведения. В документации, прилагаемой к спектрометру, эта информация отсутствует. В работах [102, 179, 103] указывается, что должно быть $T(E) \propto 1/E^{1/2}$, из работы [180] следует, что в диапазоне энергий электронов 900–1478 эВ $T(E)$ ведет себя как $1/E$ с точностью 10%, а в работе [167] для диапазона энергий 550–1478 эВ указывается только одно значение трансмиссии, изображаемое конусом с раствором 7.0° , т.е. $T(E) = const$. Таким образом, здесь имеет место случай, когда показатель γ в формуле (A.1) неизвестен.

Были изучены четыре медных образца, два из которых были контрольными (N^o1 и N^o3) и два — рабочими (N^o2 и N^o4). Контрольные образцы подвергались механической чистке стальным лезвием на воздухе и затем сразу вводились в рабочую камеру спектрометра. Ввод осуществлялся через промежуточную плюзовую камеру с форвакуумной откачкой и занимал не более двух минут. Рабочие образцы точно так же чистились на воздухе, затем выдерживались в камере приготовления образцов изомера урана-235 в течение 40 мин. После механической чистки поверхность образцов остается весьма шероховатой, поэтому в анализе мы использовали описанный в разделе A.1.4 формализм хаотической поверхности.

Для каждого образца сначала измерялся обзорный спектр в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ для контроля элементного состава поверхности. Никаких посторонних рентгеноэлектронных линий кроме линий меди (субстрат) и линий кислорода и углерода (сорбат) ни в одном случае не обнаружено. Затем для каждого образца более тщательно измерялись $3p$ -, $3s$ -, $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - линии меди, а так же $1s$ -линии кислорода и углерода. В таблице A.1 приведены энергии связи и площади (интенсивности) рентгеноэлектронных линий всех образцов. Площади, нормированные на одно и то же время измерения, приведены в относительных единицах. В скобках указаны статистические погрешности, связанные с пуассоновской статистикой отсчета электронов. Для вычитания фона из-под электронных пиков использовался метод Ширли [181]. Помимо статистических ошибок в определении интенсивностей линий присутствует еще и методическая ошибка, связанная в основном с неопределенностью выбора начальной и конечной точек при вычитании фона. Ее величина для всех пиков составляет примерно 7%, в чем можно убедиться проследив за устойчивостью отношения $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Cu}2p_{1/2})$ или $I(\text{Cu}3p)/I(\text{Cu}3s)$ для всех образцов. Энергии связи приведены в калибровке на $2p_{3/2}$ -линию меди, энергия связи которой принималась равной 932.7 эВ [103, 119]. Стандартное отклонение в определении энергий связи составляет 0.1–0.2 эВ. Энергии связи линий меди соответствуют металли-

ческому (неокисленному) состоянию меди. На образцах N°2 и N°4 (рабочие) у линий меди $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ видна слабая вторая компонента (около 10% интенсивности главного пика) со стороны более высоких энергий связи. Это говорит о наличии на поверхности меди примерно одного монослоя оксида. На образцах N°1 и N°2 следов оксида не видно. Мы пренебрегали наличием слоя оксида на образцах 2 и 4, т.к. толщина слоя углеводородных загрязнений оказывается значительно больше.

В таблице А.2 приведены сечения фотоионизации [109], нормированные на $1s$ -уровень углерода, и длины пробегов фотоэлектронов в слое сорбированных загрязнений и в меди [132], которые мы используем в анализе.

Используем итерационный процесс, описанный в разделе А.1.5. В качестве начального приближения принимаем $\nu = 1$. На первом этапе итераций уравнение (А.7) решается

Таблица А.1: Энергии связи и интенсивности рентгеноэлектронных линий для образцов N°1–N°4. В строках помеченных “ E_b ” приведены энергии связи в эВ, в строках помеченных “ I ” — интенсивности в относительных единицах.

| Образец | | C1 <i>S</i> | O1 <i>s</i> | Cu3 <i>p</i> | Cu3 <i>s</i> | Cu2 <i>p</i> _{3/2} | Cu2 <i>p</i> _{1/2} |
|---------|-------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | E_b | 285.1 | 530.9 | 76.0 | 122.8 | 932.7 | 952.4 |
| | I | 1.00(0.06) | 3.42(0.07) | 6.04(0.09) | 2.19(0.08) | 30.6(0.13) | 16.9(0.14) |
| 2 | E_b | 285.0 | 532.1 | 75.9 | 122.4 | 932.7 | 952.4 |
| | I | 1.84(0.07) | 4.90(0.08) | 4.57(0.09) | 1.28(0.08) | 18.5(0.12) | 8.97(0.12) |
| 3 | E_b | 285.2 | 530.8 | 75.8 | 122.4 | 932.7 | 952.3 |
| | I | 1.13(0.06) | 2.89(0.07) | 5.80(0.09) | 1.97(0.08) | 34.3(0.14) | 14.5(0.14) |
| 4 | E_b | 285.0 | 531.9 | 76.0 | 122.6 | 932.7 | 952.8 |
| | I | 1.84(0.07) | 5.54(0.08) | 5.15(0.09) | 1.58(0.07) | 18.8(0.12) | 9.69(0.13) |

Таблица А.2: Кинетические энергии E_k , сечения фотоионизации σ и средние длины свободных пробегов электронов для линий, используемых в анализе. λ — пробеги в сорбированном слое, μ — в меди.

| Линия | E_k (эВ) | σ (отн. ед.) | λ (нм) | μ (нм) |
|-----------------------------|------------|---------------------|----------------|------------|
| C1 <i>s</i> | 1202 | 1.00 | 2.22 | — |
| O1 <i>s</i> | 955 | 3.00 | 1.88 | — |
| Cu3 <i>p</i> | 1411 | 2.48 | 2.40 | 2.03 |
| Cu3 <i>s</i> | 1376 | 0.96 | 2.37 | 2.00 |
| Cu2 <i>p</i> _{3/2} | 556 | 17.0 | 1.51 | 1.27 |
| Cu2 <i>p</i> _{1/2} | 536 | 8.66 | 1.48 | 1.25 |

Таблица А.3: Толщина сорбированных слоев (нм) и параметры $r^{(n)}$, \bar{r} (см. текст) для различных значений показателя γ на первом шаге итераций.

| γ | Образец | Линия субстрата | | | | $r^{(n)}$ | \bar{r} |
|----------|---------|-----------------|-------|---------------------|---------------------|-----------|-------------|
| | | Cu3p | Cu3s | Cu2p _{3/2} | Cu2p _{1/2} | | |
| 0 | 1 | 0.822 | 0.851 | 0.583 | 0.536 | 1.495 | 1.456±0.050 |
| | 2 | 1.499 | 1.839 | 1.150 | 1.174 | 1.435 | |
| | 3 | 0.832 | 0.909 | 0.523 | 0.590 | 1.564 | |
| | 4 | 1.438 | 1.659 | 1.183 | 1.150 | 1.328 | |
| 1 | 1 | 0.645 | 0.688 | 0.930 | 0.884 | 0.735 | 0.768±0.019 |
| | 2 | 1.229 | 1.567 | 1.675 | 1.729 | 0.822 | |
| | 3 | 0.663 | 0.784 | 0.859 | 0.997 | 0.761 | |
| | 4 | 1.170 | 1.397 | 1.709 | 1.692 | 0.755 | |
| 0.576 | 1 | 0.714 | 0.752 | 0.768 | 0.721 | 0.985 | 1.001±0.020 |
| | 2 | 1.337 | 1.677 | 1.438 | 1.479 | 1.033 | |
| | 3 | 0.730 | 0.812 | 0.700 | 0.792 | 1.033 | |
| | 4 | 1.277 | 1.503 | 1.472 | 1.478 | 0.952 | |

для линий субстрата Cu3p, Cu3s, Cu2p_{3/2} и Cu2p_{1/2}. В таблице А.3 приведены результаты вычислений толщин сорбированных слоев для разных значений γ . В качестве критерия адекватности принятого значения γ использовалось отношение средней толщины сорбированного слоя, полученное с линиями Cu3p и Cu3s к средней толщине, полученной с линиями Cu2p_{3/2} и Cu2p_{1/2}. Соответствующие отношения $r^{(n)}$ приведены в предпоследнем столбце таблицы А.3. В последнем столбце приведено соответствующее значение \bar{r} , усредненное по всем четырем образцам и стандартное отклонение среднего. Видно, что значения \bar{r} для $\gamma=0$ и $\gamma=1$ отличаются от 1 более чем на 10 стандартных отклонений, т.е. функции $T(E)=T_0$ и $T(E)=T_0/E$ неудовлетворительно описывают реальную трансмиссию спектрометра. Значение $\gamma=1/2$ дает значительно лучший результат (не показан в таблице А.3), но все же \bar{r} отличается от 1 более чем на два стандартных отклонения. Критерию $\bar{r}=1$ удовлетворяет показатель $\gamma=0.576$ (см. таблицу А.3). Было определено так же \bar{r} для $\gamma=0.565$: $\bar{r}=1.0075$. Это дает возможность рассчитать $d\gamma/dr$ в точке $\gamma=0.576$ и стандартное отклонение для γ :

$$\sigma\gamma = \left| \frac{d\gamma}{dr} \right| \sigma\bar{r} = 0.033.$$

Таким образом, первый шаг итераций дает:

$$\gamma = 0.576 \pm 0.033. \quad (\text{A.20})$$

Таблица А.4: Толщины сорбированных слоев (нм), полученные на втором шаге итераций. \bar{a} — толщина слоя, усредненная по разным сочетаниям линий субстрата, σa — стандартное отклонение толщин от среднего, $\sigma \bar{a}$ — ошибка среднего.

| Образец | Сочетание линий субстрата | | | | \bar{a} | σa | $\sigma \bar{a}$ |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|------------|------------------|
| | Cu3p Cu2p _{1/2} | Cu3p Cu2p _{3/2} | Cu3s Cu2p _{1/2} | Cu3s Cu2p _{3/2} | | | |
| 1 | 0.748 | 1.028 | 0.576 | 0.844 | 0.799 | 0.189 | 0.094 |
| 2 | 1.917 | 1.769 | 0.919 | 0.732 | 1.334 | 0.596 | 0.298 |
| 3 | 1.077 | 0.559 | 0.705 | 0.201 | 0.635 | 0.362 | 0.181 |
| 4 | 1.987 | 2.123 | 1.281 | 1.375 | 1.692 | 0.425 | 0.213 |

Обращает на себя внимание довольно высокая устойчивость в определении толщины слоя сорбата с использованием различных линий субстрата для каждого из образцов (последние четыре строки в таблице А.3). Ни для одного из образцов стандартное отклонение σa не превышает 10% от среднего значения.

На втором шаге итераций решаются уравнения (А.10) при значении показателя γ (А.20). При этом для каждого образца брались следующие сочетания далеко отстоящих линий меди: (Cu3p–Cu2p_{1/2}), (Cu3p–Cu2p_{3/2}), (Cu3s–Cu2p_{1/2}) и (Cu3s–Cu2p_{3/2}),. Результаты этой обработки приведены в таблице А.4. Сравнение таблиц А.3 и А.4 показывает, что определение толщины слоя с помощью уравнения (А.10) дает значительно менее устойчивый результат, чем с помощью уравнения (А.7). Однако после усреднения по всем сочетаниям линий субстрата стандартное отклонение среднего значения (столбец $\sigma \bar{a}$, табл. А.4) оказывается не слишком большим.

На третьем шаге итераций нужно проверить, насколько согласуются результаты первого и второго шага в определении толщин пленок. В таблице А.5 приведена сводка средних значений a , полученных для каждого образца на первом и втором шаге. Видно, что результаты первого и второго шага итераций (или, иначе — результаты методов, связанных с уравнениями (А.7) и (А.10)) совпали в пределах одного стандартного отклонения. Это означает, что начальное предположение $n_{sorb} = n_{sub}$ было достаточно точным, нет нужды доводить третий шаг итераций до конца и процесс на этом можно оборвать. В качестве окончательных значений толщин сорбированных пленок для каждого образца можно взять средневзвешенное решений уравнений (А.7) и (А.10) (последний столбец в табл. А.5).

Помимо толщин пленок при решении уравнений (А.7) получают и относительные

Таблица А.5: Толщины сорбата, полученные на первом и втором шаге итераций, и средневзвешенные значения толщин по обоим шагам (методам). Все величины в нм, в скобках указаны стандартные отклонения.

| Образец | Шаг 1, ур-е (А.7) | Шаг 2, ур-е (А.10) | средневзвешенное |
|--------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 1 (контроль) | 0.739(0.013) | 0.799(0.094) | 0.740(0.013) |
| 2 (рабочий) | 1.483(0.071) | 1.334(0.298) | 1.475(0.069) |
| 3 (контроль) | 0.759(0.026) | 0.635(0.181) | 0.756(0.026) |
| 4 (рабочий) | 1.425(0.051) | 1.692(0.213) | 1.439(0.050) |

концентрации кислорода и углерода в сорбате. Для каждого образца эти величины почти не зависят от линии субстрата, используемой при решении уравнения (А.7). Для образцов N°1–N°4 были получены следующие значения для концентрации углерода n_C , выраженной в единицах n_{sorb} : 0.49 ± 0.05 , 0.55 ± 0.05 , 0.56 ± 0.06 и 0.52 ± 0.05 соответственно. Концентрация кислорода определяется как $n_O = 1 - n_C$. Видно, что во всех случаях в пределах ошибок $n_O/n_C = 1$. На основании этого можно было бы предположить, что слой загрязнений представлен в основном молекулами СО, однако такому предположению противоречит то, что кислород на рабочих и контрольных образцах явно оказывается в различных химических состояниях, что видно по сдвигу энергии связи линии O1s (см. табл. А.1).

А.3 Обсуждение результатов.

Необходимо сделать два замечания относительно смысла получаемых в предложенной методике величин. Значение толщины сорбированной пленки хотя и выражается в абсолютных единицах длины, является скорее не абсолютным, а относительным. В величине толщины заложена существенная методическая ошибка, связанная с используемыми значениями длин свободного пробега фотоэлектронов. Основная часть ошибки абсолютного значения толщины пленки обусловлена неопределенностью длин свободного пробега электронов в сорбированной пленке, и выражается мультипликативным фактором ~ 2 [132]. Однако эта ошибка будет одинаковой в процентном отношении для всех определенных толщин пленок, поэтому можно корректно сравнивать, во сколько раз одна пленка толще другой. Можно было бы полученные результаты выражать в единицах длины пробега фотоэлектронов. Если это необходимо, достаточно конечный результат в абсолютных единицах длины разделить на соответствующую длину пробега. Относи-

тельное выражение толщины сорбата не является препятствием для последующего использования в количественном анализе с помощью метода РЭС.

Другое замечание связано со смыслом показателя γ , определяемого предложенным методом. Эта величина тоже имеет скорее относительное, чем абсолютное значение. В использованных нами полуэмпирических формулах для определения длины свободного пробега работы [132] заложена энергетическая зависимость для $\lambda(E)$ вида

$$\lambda(E) = BE^{1/2}, \quad (\text{A.21})$$

которая может быть не совсем верной. Определяемое значение γ автоматически получается таким, чтобы скомпенсировать возможную ошибку в упомянутой зависимости $\lambda(E)$. Таким образом, полученное значение γ будет приводить к корректным результатам совместно с предположением о зависимости $\lambda(E)$ вида (A.21).

Из таблицы А.5 видно, что имеет место хорошая повторяемость результатов — для образцов, приготовленных одинаковым образом, обработка дает одинаковую толщину сорбированного слоя углеводородных загрязнений в пределах одного стандартного отклонения, при этом сами стандартные отклонения невелики. Это говорит о том, что предложенная комбинированная методика в целом достаточно устойчива и позволяет рассматривать ее как регулярный экспериментальный метод определения толщин поверхностных пленок как на плоских, так и на шероховатых (хаотических) поверхностях.

Приложение Б

Пакет программ SPRO и язык программирования SL

Как видно из содержания диссертации, большой удельный вес в работе занимает математическая обработка конверсионных спектров ^{235}mU . Математическая обработка оказалась столь разнообразной, что было целесообразно разработать единый пакет программ для обработки спектров — SPRO. Однако все разнообразие возникающих задач оказалось невозможно вместить на постоянной основе и в состав одного пакета, поэтому в среде пакета SPRO был определен встроенный язык программирования SL (сокращение от SPRO Language). Работа с пакетом SPRO строится следующим образом. Войдя в пакет пользователь имеет под рукой большое количество базовых процедур обработки спектров и разнообразного сервиса, с помощью которых можно решить многие стандартные задачи. Если, однако, возникает проблема, которая не может быть решена с помощью стандартных средств, то пользователь для ее решения может дописать свой собственный модуль на языке SL и пользоваться им по мере необходимости, сохраняя при этом под рукой доступ ко всему стандартному функциональному наполнению пакета и сервису. Более того, в SL-программах имеется возможность использовать стандартный пользовательский интерфейс пакета SPRO (меню, графические окна, контекстную помощь и проч.), поэтому SL-программы по своему внешнему оформлению и предоставляемому сервису могут ничем не уступать постоянным программам пакета SPRO. Из SL-программ могут так же вызываться любые программы стандартного функционального наполнения пакета SPRO (вместе с присущим им пользовательским интерфейсом). Поэтому одним из самых тривиальных и часто используемых приложений языка SL является создание пользовательских меню, в которых могут быть собраны наиболее часто используемые

пользователем программы.

В первом разделе данного приложения описаны основные компоненты пользовательского интерфейса SPRO, во втором разделе кратко описано функциональное наполнения пакета, в третьем разделе — основы языка SL.

Б.1 Пользовательский интерфейс и основные характеристики пакета

Пакет SPRO написан на языке Си для операционной системы DOS начиная с версии 3.30. Программа может быть выполнена на любом IBM PC-совместимом компьютере начиная с XT, имеющем графический адаптер EGA (256 Кбайт) и выше. На магнитном диске весь пакет занимает немного меньше 1 Мбайт памяти. SPRO может одновременно работать с 10-ю спектрами любой длины до 8192 каналов. Нормально спектры хранятся в компактных двоичных файлах (*.bsp), но пакет поддерживает еще три различных текстовых формата файлов и имеет средства для преобразования всех форматов друг в друга. Кроме того, имеется отдельный SL-модуль, преобразующий спектры в формат, совместимый с системой GRAPHER.

Пользовательский интерфейс основан на трех основных элементах: *иерархической системе меню, графическом окне и редакторе таблиц*. Типичный вид экранов при работе с пакетом SPRO приведен на рис. Б.1 и рис. Б.2, на которых видны основные элементы интерфейса пользователя.

Меню могут быть горизонтальными, которые размещаются в верхней части экрана, падающими, которые раскрывают содержание пунктов горизонтального меню, и всплывающими, которые похожи на падающие, но появляются независимо от горизонтальных меню. Падающие и всплывающие меню могут содержать параметры, или информационные строки (см. рис. Б.1), таким образом, они совмещают в себе свойства обычных меню и диалоговых окон. Все типы меню, в том числе и горизонтальные, могут неограниченное число раз вкладываться друг в друга.

Спектры, которые обрабатываются пакетом, размещаются в десяти *разделах памяти*. Для просмотра спектров (или, что то же самое — содержимого разделов) определено единственное графическое окно. Клавиша F10 переводит пакет из системы меню в графическое окно (в любой ситуации, даже из вложенного несколько раз падающего меню) и обратно. В режиме графического окна могут быть вызваны на просмотр или

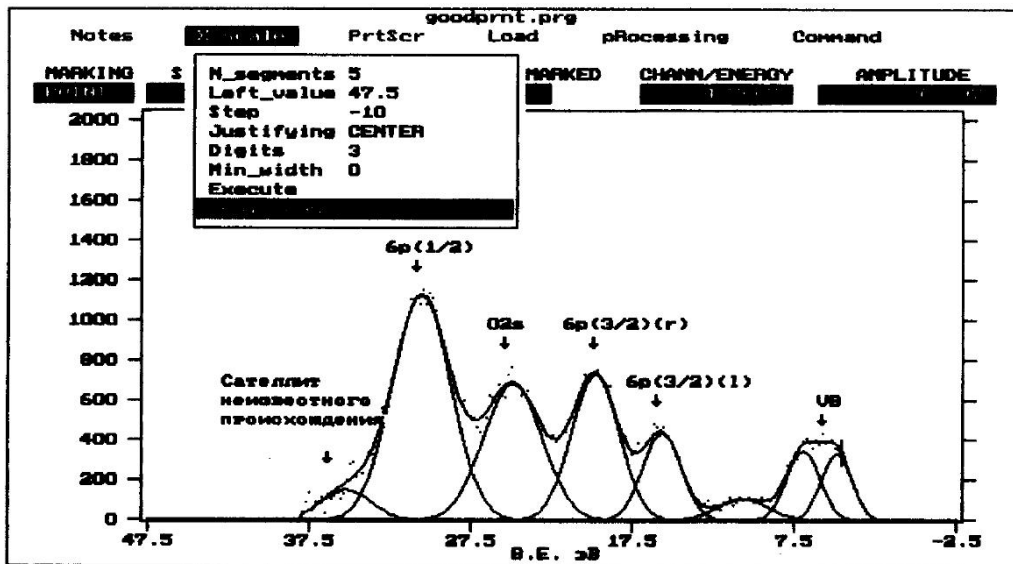


Рис. Б.1: Типичный вид экрана пакета SPRO

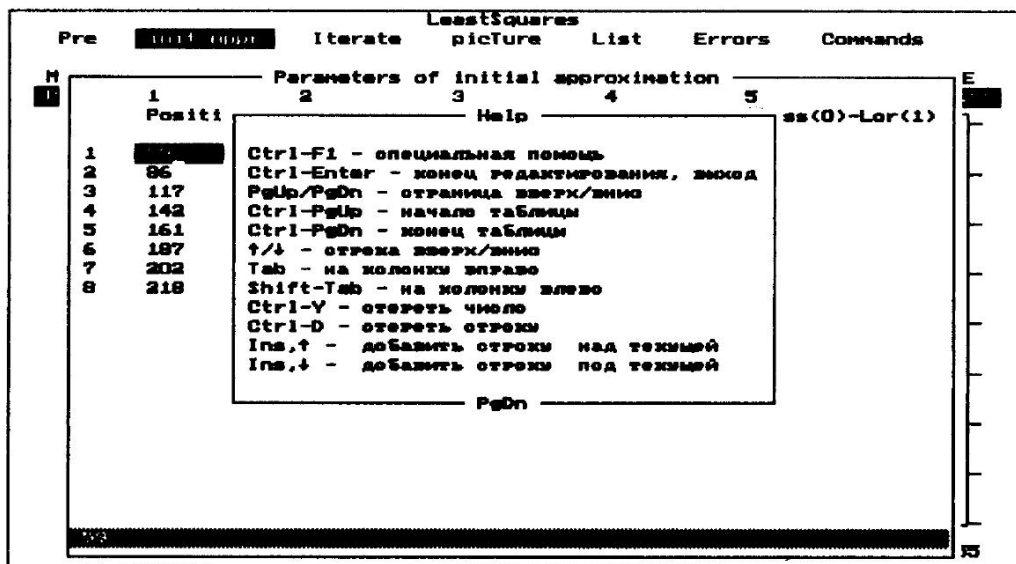


Рис. Б.2: Табличный редактор и контекстная помощь.

спрятаны содержимые различных разделов памяти, и возможны разнообразные манипуляции со спектрами: могут быть размечены каналы или области, изменен масштаб, изменен тип шкалы (линейная или логарифмическая), спектры могут быть растянуты и сжаты по горизонтали, прокручены по горизонтали (если не помещаются целиком), изменен тип представления (точки или гистограмма), смещены вверх-вниз друг относительно друга и др. Разметка спектра и некоторые другие операции осуществляются с помощью графического курсора (мышь не поддерживается). Одновременно на экране может присутствовать участок спектра длиной не более 512 каналов. На экран может

быть выдано любое число находящихся в обработке спектров, но при этом только один из них может быть *активным*. Установка/снятие активности также происходит в режиме графического окна. Активный спектр выделяется цветом, и подразумевается, что именно он будет обрабатываться, если пользователь воспользуется какой-нибудь из программ пакета, остальные спектры выведены только для просмотра (впрочем, в SL-программах это соглашение может быть нарушено).

Табличный редактор вызывается программами пакета, когда нужно ввести некоторые данные для последующей обработки (например, начальное приближение для разложения спектра или параметры линий для генерации модельной кривой), и для представления результатов вычислений. На рис. Б.2 показан типичный экран при работе с табличным редактором.

В пакете SPRO предусмотрена возможность протоколирования сеанса обработки спектров, если пользователь открывает специальный файл протокола.

В любой ситуации при работе с пакетом SPRO имеется доступ к контекстно-зависимой помощи (клавиша F1). Из контекстной помощи можно узнать подробности действий по каждому пункту всех типов меню, горячим клавишам, доступным в данной ситуации, и т. д. На рис. Б.2 на фоне редактируемой таблицы открыто окно помощи с описанием клавиш редактирования. При редактировании таблиц кроме общей помощи имеется специальная помощь по характеру информации конкретной таблицы (Ctrl-F1).

Система SPRO предназначена прежде всего для обработки спектров, и не может заменить специализированные системы графического представления табличных данных типа системы GRAPHER. Тем не менее в состав системы входит несложная система подготовки изображений для печати (реализована в виде внешнего SL-модуля GOODPRNT.PRG), которая позволяет нанести надписи на графики и отредактировать вид шкал. На рис. Б.1 показан вид экрана при работе с модулем GOODPRNT.PRG, хотя такое оформление экрана характерно и для пакета SPRO в целом.

Б.2 Функциональное наполнение пакета

В данном разделе мы опишем основные компоненты постоянного функционального наполнения пакета SPRO (версия 2.1), следуя иерархической системе меню. Приводимой информации достаточно для ориентации в пакете, все необходимые подробности могут быть получены при работе с пакетом из контекстной помощи.

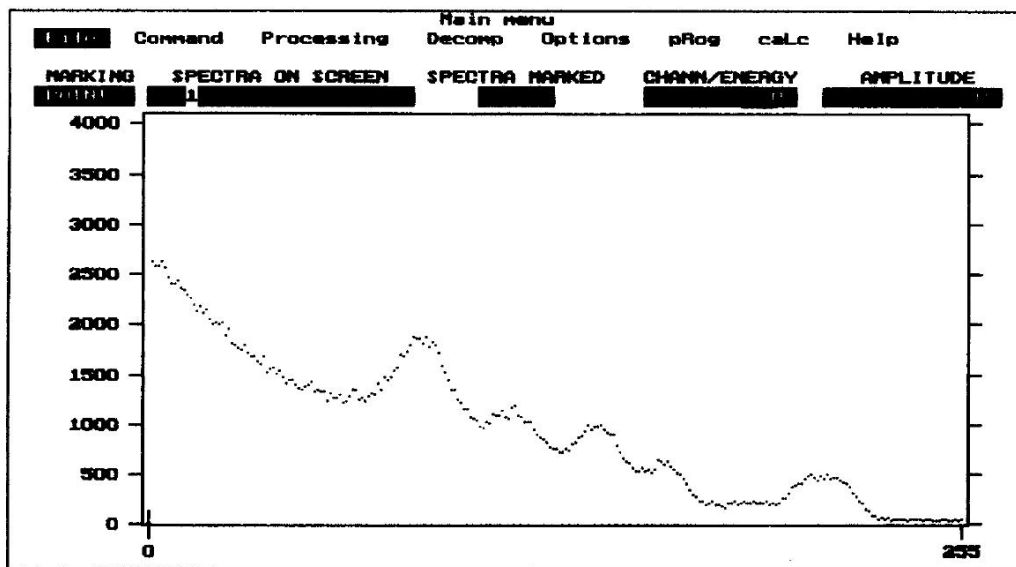


Рис. Б.3: Открыто головное меню пакета SPRO.

Описание начнем с головного меню (рис. Б.3), которое открывается сразу после запуска пакета (SPRO.EXE), и будем последовательно раскрывать содержимое пунктов меню, двигаясь слева направо и сверху вниз.

Б.2.1 Main menu|File

Программы спасения и загрузки спектров, преобразования форматов файлов, генерация модельных спектров и операции с файлом протокола. Программа раскрывает собственное горизонтальное меню.

File|Load — загрузка файла спектра (*.bsp) с диска в один из разделов памяти, просмотр комментария файла, и связанные с этим опции.

File|Save — Запись спектра из некоторого раздела на диск, определение комментария, и связанные с этим опции.

File|History — Выдача на экран истории загрузки файлов спектров (20 последних загрузок).

File|formatTransform — преобразование двоичных файлов спектров в текстовые и обратно. Поддерживаются следующие текстовые форматы: список одних только амплитуд (*.cts), двухколоночная таблица канал–амплитуда (*.sts), таблица в свободном формате (произвольно расположенная последовательность пар канал–амплитуда, *.lts).

File|phAntom — программа генерации модельных спектров. Эта программа может генерировать широкий набор модельных спектров, которые нужны, прежде всего, для отлад-

ки и проверки различных алгоритмов обработки спектров. Программа может:

- Генерировать спектр, состоящий из пиков асимметричной гаусс-лоренцевской формы (см. раздел 3.6), и из пиков произвольной, заданной по точкам формы;
- Генерировать многокомпонентные экспоненциальные и гиперболические распадные кривые;
- Генерировать кусочно-линейные сплайны (до 50 вершин);
- Эмулировать разные типы фонов, в том числе фоны неупругого рассеяния электронов с пиками характеристических потерь или более простые;
- Генерировать сумму любого набора перечисленных элементов;
- Вместо самого модельного сигнала генерировать его интеграл или производную;
- Зашумлять результирующий спектр случайными отклонениями с пуассоновским или нормальным распределением.

Параметры модельных кривых могут сохраняться в виде файлов специального формата и загружаться с диска.

`File|Protocol` — позволяет открыть файл протокола. Если файл протокола открыт, то при закрытии любой таблицы и по подтверждению пользователя содержимое этой таблицы вместе с текущей датой, временем и, возможно, комментарием, в текстовом формате будет записано в файл протокола и продолжит уже имеющиеся там записи. Так как результаты обработки спектров всегда выдаются в виде таблиц, то, тем самым, автоматически будет генерироваться отчет о сеансе обработки спектров.

Б.2.2 Main menu|Command

Разные сервисные операции со спектрами, в том числе калибровка шкалы. Программа открывает собственное горизонтальное меню.

`Command|Copy` — копирование спектров из раздела в раздел.

`Command|Move` — перемещение спектров из раздела в раздел.

`Command|Delete` — обнуление содержимого раздела.

`Command|deleteAll` — очистка всех разделов.

`Command|calibration` — несколько способов калибровки шкалы и сброс калибровки. Возможна как линейная калибровка (энергия линейно зависит от номера канала), так и индивидуальная калибровка каждого канала из специального файла.

`Command|Goto` — переход на заданный канал или энергию (обычно имеет смысл для длинных спектров, не помещающихся целиком в окно).

`Command|PrtScr` — распечатка текущего содержимого графического окна на принтере (поддерживаются матричные 9- и 24-игольчатые принтеры).

`Command|View` — временное сжатие длинного спектра, таким образом, чтобы он целиком поместился в графическое окно.

`Command|Undo` — аннулирование последней операции меню `Command` (восстановление стертого спектра и т. д.).

Б.2.3 Main menu|Processing

Набор базовых относительно простых процедур обработки спектров. Открывает собственное горизонтальное меню.

Б.2.3.1 Processing|coRrect/transform

Набор тех процедур обработки, которые изменяют внешний вид спектра. Открывает собственное горизонтальное меню.

`Processing|coRrect/transform|setVal` — позволяет вручную поменять значение в нескольких каналах спектра.

`Processing|coRrect/transform|Outr` — программа удаления выбросов (выбросы размечаются вручную, и на их место вписывается полусумма амплитуд в соседних каналах).

`Processing|coRrect/transform|Back` — набор программ вычитания фонов (падающее меню). Поддерживается вычитание постоянного и линейного фона, метод Ширли [181], модифицированный метод Ширли с линейной функцией рассеяния, и алгоритм вычитания фона для конверсионных спектров ^{235}mU (раздел 3.3).

`Processing|coRrect/transform|Zero` — обнуление заданных участков спектра.

`Processing|coRrect/transform|shift/Norm` — сдвиг спектров (в том числе на дробное число каналов) и нормировка постоянным множителем (может быть, отрицательным).

`Processing|coRrect/transform|Add/Sub` — сложение спектров с одновременной нормировкой положительным или отрицательным множителем и со сдвигом.

`Processing|coRrect/transform|Smooth` — сглаживание методом парабол по любому нечетному числу соседних каналов от 5 до 51.

`Processing|coRrect/transform|Rough` — оргубление спектра, т. е. замена исходного спектра на сжатый в несколько раз путем суммирования по группам каналов.

`Processing|coRrect/transform|rEvrs` — инвертирование спектра относительно его центра.

`Processing|coRrect/transform|Undo` — аннулирование последней операции программы `coRrect/transform`.

Б.2.3.2 `Processing|caLculations`

Набор процедур обработки спектров, которые сводятся к некоторым вычислениям и не меняют вид спектров. Открывает собственное горизонтальное меню.

`Processing|caLculations|Squares` — позволяет вычислить площади нескольких размеченных участков спектров.

`Processing|caLculations|Positions` — падающее меню. Две очень простые программы для определения только положений пиков. В одной программе положения выдаются по ручной разметке каналов, в другой определяются автоматически по положению нуля производной.

`Processing|caLculations|Peaks` — “эвристическая” программа для анализа формы пиков. Позволяет по нескольким размеченным областям выдать положения, амплитуды, ширины, площади и асимметрии соответствующих пиков.

`Processing|caLculations|ConstBase` — аппроксимация заданного участка спектра горизонтальной линией (вычисление постоянного фона). Вычисляется так же дисперсия и ошибка среднего.

Б.2.3.3 `Processing|Derivations`

Позволяет вычислить первую и вторую производную спектра по заданному шаблону, а так же позволяет вычислить интеграл от спектра слева направо или справа налево. Программы выполняют масштабирование результата для удобного просмотра в графиче-

ском окне. Имеет собственную опцию **Undo**. Программа открывает собственное падающее меню.

Б.2.4 Main menu|Decomp

Этот пункт меню содержит две программы для разложения спектров на перекрывающиеся линии: метод дифференциальных моментов и метод максимального правдоподобия (или метод наименьших квадратов).

Б.2.4.1 Decomp|DiffMom

Программа метода дифференциальных моментов. Метод введен А. П. Кучеровым в работе [182]. В работах [183, 184] алгоритм метода был нами усовершенствован (введена обратная связь между итерациями и улучшена сходимость) и распространен на пики асимметричной формы. В данной реализации метод распространен на асимметричные пики гаусс-лоренцевской формы и на пики произвольной формы, задаваемой таблицей. Помимо этого введено вычисление статистических ошибок параметров разложения методом Монте-Карло. Преимуществом метода дифференциальных моментов является очень большая скорость и возможность работать с большим количеством пиков. Однако даже в простых случаях метод дифференциальных моментов часто дает результаты, неудовлетворительные в смысле критерия χ^2 , хотя визуально результаты работы этой программы обычно кажутся приемлемыми. В настоящее время этот метод надо признать устаревшим, так как на современных компьютерах (с процессором 80386 и старше) гораздо лучше использовать более обоснованный метод максимального правдоподобия (см. ниже). В данной диссертации метод дифференциальных моментов не использовался. Метод дифференциальных моментов сохраняет свое значение только при использовании компьютеров IBM XT и AT-80286, поэтому здесь подробно рассматриваться не будет.

Б.2.4.2 Decomp|LeastSquare

Программа метода максимального правдоподобия разложения спектров на линии (возможен так же вариант ее использования как простого метода наименьших квадратов). Алгоритм метода и способ вычисления ошибок разложения описаны в разделе 3.6. Эта программа представляет собой достаточно сложную систему, поэтому реализована в виде отдельного горизонтального меню.

`Decomp|LeastSquare|Pre` — падающее меню. Начальные установки программы: из какого раздела спектр обрабатывается, в каком разделе записаны величины σ_i^2 , рабочий участок спектра.

`Decomp|LeastSquare|init_Appr` — падающее меню. Программа подготовки начального приближения. Позволяет в полуавтоматическом режиме задать начальные параметры линий, начальные диапазоны неопределенности на все параметры, точности определения параметров, возможную фиксацию тех или иных параметров, или редактировать эти величины, если они были заданы раньше.

`Decomp|LeastSquare|Iterate` — падающее меню. В этом пункте можно установить режим трассировки итераций метода сопряженных градиентов и запустить процесс подгонки. Трассировка проводится в графическом виде, с выдачей текущего состояния разложения спектра в графическое окно.

`Decomp|LeastSquare|Picture` — падающее меню. Отрисовка результатов разложения разными способами. Могут быть выданы отдельные пики, суммарный теоретический спектр и сумма любого набора пиков, причем либо в виде просто рисунка, либо с занесением информации в один из разделов памяти, номер которого установит пользователь.

`Decomp|LeastSquare|List` — падающее меню. Программа просмотра различных таблиц с результатами разложения спектра.

`Decomp|LeastSquare|Errors` — падающее меню. Программа вычисления ошибок разложения методом Монте-Карло. Меню содержит установку опций количества модельных спектров и некоторых других, запуск процесса и просмотр результатов вычислений.

Б.2.5 Main menu|Options

Программа установки различных опций работы пакета SPRO. Представлена падающим меню.

`Options|Representation units`— установка единиц измерения, в которых будут представляться положения (отдельно) и ширины (отдельно) пиков: в каналах, или энергетических единицах (если была проведена калибровка шкалы).

`Options|You can allocate...`— выдает таблицу, в которой показано, сколько разделов для спектров можно разместить в памяти, в зависимости от размера спектров.

`Options|Number of spectra`— установить количество разделов памяти для спектров (от 1 до 10).

Options|spectrum length— установить размер раздела памяти (от 16 до 8192).

Options|Colors— установка цветов 14 основных элементов экрана в интерактивном режиме. Оставшиеся примерно 40 цветов можно изменять с помощью SL-программ.

Options|Save sets— спасение текущих установок пакета в файл по умолчанию или в специальный пользовательский файл.

Options|Load sets— загрузка установок из пользовательского файла.

Б.2.6 Другие пункты головного меню

Оставшиеся три пункта головного меню имеют следующее назначение:

rProg— запуск пользовательской SL-программы.

caLc— калькулятор с функциями.

Help— общая помощь по пакету SPRO, содержит, в основном, описание пользовательского интерфейса.

Б.3 Язык программирования SL

В данной диссертации невозможно дать полное описание языка SL и встроенной библиотеки процедур и функций. Будут описаны только наиболее характерные черты языка и приведены некоторые примеры. Полное описание языка содержится в отчете [138] и в дисковом файле SL_RUS.DOC, входящем в комплект пакета SPRO.

Язык SL разработан для решения следующего основного круга задач:

1. Реорганизация существующего или создание нового пользовательского интерфейса под конкретные задачи или группы задач, создание пользовательских меню из имеющегося в пакете набора утилит;
2. Математическое программирование: добавление к пакету новых алгоритмов обработки данных, создание недостающих генераторов модельных кривых и т.д.;
3. Связь пакета с нестандартным внешним оборудованием: многоканальными анализаторами, спектрометрами, накопителями информации и т.д., что позволяет сделать пакет полной интегрированной системой сбора и обработки спектроскопической информации.

Программа на языке SL для пакета SPRO представляет из себя текстовый файл (размером до 64 Кбайт), который может быть подготовлен любым текстовым редактором.

Для файла рекомендуется расширение `.PRG`. Программа может быть запущена на выполнение либо из головного меню пакета (`Main menu|pRog`), либо, минуя головное меню, сразу после запуска `SPRO.EXE`. В последнем случае имя программы должно быть задано в командной строке с ключом `-P=`, например:

```
spro.exe -P=myprog.prg
```

Язык SL представляет собой типичный универсальный, структурный, процедурно-ориентированный язык программирования с алгебраической нотацией и включает в себя некоторые элементы языков Си, Паскаль, Фортран-77 и структурных диалектов BASIC. Спецификой языка SL является наличие встроенного интерфейса с пакетом SPRO. Доступ к данным и программам пакета SPRO из SL-программы осуществляется через набор определенных переменных, функций и процедур. Язык SL реализован в виде интерпретатора с предкомпиляцией, поэтому он имеет типичное для таких систем (не очень высокое) быстродействие. Однако из SL-программы могут быть запущены как оверлеи внешние `.EXE`-модули, выполненные с помощью любого компилятора. При этом организован прямой доступ из внешних программ к основным данным пакета. Такие внешние `.EXE`-модули могут выполнить часть работы, связанную либо с большим объемом вычислений, либо со сложными системными операциями, в то время как пользовательский интерфейс может полностью взять на себя SL-программа.

Б.3.1 Основы SL

Имена

Язык SL *case-sensitive*, т. е. он чувствителен к различию больших и малых букв. Имена могут быть трех типов:

i. Зарезервированные имена. Они представляют различные понятия языка и не могут использоваться ни в каких других смыслах. Зарезервированные имена в точности следующие:

| | | | | |
|-------|---------|-------|--------|----------|
| ABORT | ENDIF | IF | PROG | exp |
| AND | ENDSW | INPUT | RETURN | int |
| AUTO | EXIT | LOOP | STATIC | isdefine |
| BEGIN | FGETVAR | MOD | STEP | log |
| CASE | FINPUT | NEXT | SWITCH | rnd |

| | | | | |
|----------|---------|-------|-------|-----|
| CONTINUE | FOR | NOP | THEN | sgn |
| DEFAULT | FPRINT | NOT | VAR | sin |
| DO | FPUTVAR | NULL | WHILE | sqr |
| ELSE | FUNC | OR | abs | tan |
| ELSEIF | GLOBAL | PRINT | atn | |
| END | GOTO | PROC | cos | |

ii. Пользовательские имена. Это имена переменных, функций и подпрограмм, которые пользователь сам вводит в своей программе. Пользовательские имена строятся только из больших и малых букв латинского алфавита и цифр, при этом должны начинаться с буквы и иметь не более 8 символов.

iii. Предопределенные имена. Эти имена представляют различные элементы интерфейса SL-программы и пакета SPRO, а так же библиотечные программы. Все предопределенные имена начинаются с символа подчеркивания “_” и в силу этого не могут быть спутаны с пользовательскими именами. Имеются предопределенные переменные, функции и процедуры.

Операторы и комментарии

Операторы могут быть двух типов: операторы описания переменных и заголовков программных модулей (неисполняемые) и исполняемые. К этому следует добавить метки, а так же операторные скобки BEGIN и END, ограничивающие начало и конец исполняемого кода каждого программного модуля. В каждой строке программы может встретиться ровно один оператор или метка. Длина строки не может превышать 80 символов. Если есть необходимость ввести в программу более длинный оператор, оператор можно разорвать в любом месте, где может встретиться пробел, вставить символ “\” и продолжить оператор на следующей строке. Кроме того, в разрыв оператора до окончания строки может быть вставлен любой комментарий. Кроме комментариев в разрыве оператора, в любом месте программы может встретиться комментарий, начинающийся с двойного символа дроби // и продолжающийся до конца строки. Пример:

```
PROC outStr(x%,y%,string$[]) // и
PROC outStr(x%,          \ x-coordinate of output
              y%,          \ y-coordinate of output
              string$[] \ output string
) \\ это заголовок процедуры вывода строки
```

есть две эквивалентные записи одного и того же оператора заголовка процедуры. Пустые строки игнорируются в любом месте программы, но не могут встречаться внутри разорванного оператора, пробелы не играют роли в синтаксисе SL и могут использоваться программистом произвольным образом.

Типы данных

Язык SL поддерживает 5 базовых типов данных:

`byte` — однобайтовое беззнаковое целое;

`int` — двухбайтовое целое;

`long` — четырехбайтовое целое;

`float` — четырехбайтовое вещественное число;

`double` — восьмибайтовое вещественное число.

В тексте программы для обозначения типов данных используются специальные символы:

`byte` - \$

`int` - %

`long` - &

`float` - !

`double` - #

Символы типов данных используются в следующих трех случаях:

i. Для явного задания типа числовой константы (если необходимо). Например: `10$`, `25%`, `0&`,

ii. При объявлении переменной (в разделе описаний). Например:

`doubleX#` - переменная `doubleX` объявлена как `double`,

`text$[100,81]` - переменная `text` объявлена как массив элементов
типа `byte` размером `100*81` (100 строк текста).

iii. Как явный модификатор типа выражения. В этом случае символы типа используются как имена функций: `$(i*j)` — вычислить `i*j` и привести результат к типу `double`.

Простые переменные и массивы. Строки и строчные константы

Переменная может быть либо простой, либо массивом. Массивы могут быть либо одномерными, либо двухмерными (но не более), при обращении к элементам массива

¹Для представления констант типа `byte` может использоваться форма записи типа `'A'`, `'c'`, ..., означающая соответствующий ASCII-код

используется стандартная запись вида `a[i]`, `b[i, j]`, при этом индексы могут задаваться любыми выражениями. Элементы массива нумеруются начиная с нуля, только целыми числами. Для массивов классов памяти `GLOBAL` и `STATIC` (см. стр. 182) индексы могут принимать значения от 0 до 32766, а для массивов класса `AUTO` — от 0 до 255.

Массивы типа `byte` (\$) обычно используются для представления строк (одномерные) или массивов строк (двухмерные). Конец строки не совпадает с концом массива, но отмечается элементом 0 — т. е. строки представляются в стандартном ASCIIZ - формате. При инициализации строк, а так же при передаче фактических параметров подпрограммам и функциям можно использовать строчные константы. Строчная константа записывается как строка в двойных кавычках. Например, копирование строки в массив-строку `string` может быть записано так:

```
_copy(string, "Any string of characters.")
```

Общая структура программы

Программа начинается с секции описания глобальных переменных (переменных, видимых из любого места программы). За ней следуют программные модули. Секция описания глобальных переменных может отсутствовать. Программные модули могут быть трех типов: головная программа, процедуры и функции. Головной модуль обязательно должен присутствовать в программе и располагаться текстуально первым среди всех других модулей. Любой программный модуль имеет следующую структуру:

```
заголовок модуля
    секция описания локальных переменных
BEGIN
    исполняемая часть модуля
END
```

Заголовки программных модулей имеют различный вид для модулей разных типов:

```
Головной модуль:  PROG
Процедура:        PROC имя_процедуры (список формальных параметров)
Функция:          FUNC имя_функции (список формальных параметров)
```

Заметим, что в заголовке функции отсутствует информация о типе возвращаемого значения. Последнее связано с тем, что тип значения, возвращаемый функцией, определяется

динамически, и одна и та же функция в разных случаях может, вообще говоря, возвращать значения разных типов.

Классы памяти и секции описания переменных

В соответствии с модульной структурой программ переменные могут быть глобальными — видимыми из любой части программы, и локальными — видимыми только из того программного модуля, в котором они были определены. Сами имена программных модулей являются глобальными. В свою очередь локальные переменные могут быть статическими и автоматическими. Значения статических переменных сохраняются между вызовами модуля, в котором они были определены, а значения автоматических — нет, область памяти, которую они занимают, освобождается после выхода из модуля, в котором они были описаны.

Секция описания глобальных переменных. При описании переменной приводится ее имя, в виде суффикса символ типа (обязательно, никаких умолчаний), и размерность массива, если это массив. Например:

```
GLOBAL x%, y%, floatarr![10], dblarr#[5,5]
GLOBAL list$[20,40]
```

При описании глобальных переменных они могут быть явно инициализированы. В качестве инициализаторов могут использоваться числовые и символьные константы, а для \$-массивов и строки:

- a). GLOBAL x% := 1, y% := -1, eps# := 1e-20, c\$:= 'A'
- b). GLOBAL floatarr![10] := [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]
- c). GLOBAL dblarr#[5,5] := [[1,2,3],[4,5,6],[7,8,9,10,11]]
- d). GLOBAL string\$[81] := "Any string no longer then 80."
- e). GLOBAL list\$[20,40] := ["string1","string2","string3"]

Если явный инициализатор отсутствует, или присутствующих инициализаторов не хватает (как в примере c.), производится неявная инициализация нулями.

Секция описания локальных переменных. Секция описания локальных переменных располагается между заголовком программного модуля и словом **BEGIN**, с которого

начинается исполняемая часть модуля. Эта секция состоит из операторов описания статических и автоматических переменных. Они могут чередоваться в произвольном порядке и количество их не ограничено. Оператор описания статических переменных имеет вид:

```
STATIC список описаний
```

и полностью аналогичен оператору GLOBAL. В частности, может быть проведена инициализация статических переменных. Оператор описания автоматических переменных имеет вид:

```
AUTO список описаний
```

и аналогичен операторам GLOBAL и STATIC с той лишь разницей, что инициализировать переменные класса AUTO нельзя, и никакой неявной инициализации не происходит. Переменные класса AUTO важны для организации рекурсивного вызова подпрограмм и функций, который возможен в языке SL.

Список формальных параметров

В описании заголовка любого программного модуля кроме головной программы должен присутствовать список формальных параметров. Синтаксис списка обычный: (параметр, . . . , параметр). Если модуль не получает параметров, список все равно должен быть, но он будет пустым. Например: PROC mysubr(). При вызове процедуры или функции с пустым списком параметров скобки должны присутствовать: mysubr(). Имя формального параметра является локальным именем внутри программного модуля, в котором оно было определено, и может переопределить любое глобальное имя.

Определены три способа передачи параметров в программный модуль:

i. *Передача параметра по значению.* В списке формальных параметров в этом случае присутствует имя параметра и в качестве суффикса символ типа. Например:

```
PROC mysubr1(x!, y!)
```

Процедура получает два float-параметра. В качестве фактических параметров вместо x и y могут быть подставлены любые выражения. Они будут вычислены, приведены к float-типу и переданы процедуре. Процедура mysubr1 может как угодно менять внутри себя переменные x и y, и это никак не скажется на значениях переменных вне этого модуля.

ii. *Передача параметров по ссылке.* В списке формальных параметров в этом случае присутствует запись, начинающаяся с зарезервированного слова `VAR`, затем имя переменной и суффикс типа. Например:

```
PROC mysubr2(VAR x!,VAR y!)
```

Процедура получает по ссылке 2 `float`-параметра `x` и `y`. В качестве фактических параметров в данном случае могут использоваться либо простые переменные типа `float`, либо элементы массива типа `float`, но не выражения. Любое изменение `VAR`-параметра внутри программного модуля вызовет соответствующее изменение значения фактического параметра.

iii. *Передача массивов.* В списке формальных параметров в этом случае присутствует запись, состоящая из имени формального параметра-массива, суффикса типа и квадратных скобок `[]`. Например:

```
PROC mysubr3(buffer%[])
```

Передача массивов всегда происходит по ссылке, поэтому изменение элементов массива `buffer` внутри `mysubr3` вызовет соответствующие изменения в элементах фактического параметра-массива. При описании формального параметра-массива не надо указывать размерность массива даже в том случае, когда массив должен быть двухмерным. Это связано с тем, что вызванному программному модулю передается и начальный адрес и фактическая размерность массива, в связи с чем возможна его корректная индексация внутри программного модуля. Размерности параметра-массива доступны и на пользовательском уровне; они могут быть получены с помощью системной функции `isdefine()`.

При передаче фактического параметра-массива возможны следующие случаи.

i. Передача массива целиком. В этом случае в качестве фактического параметра указывается только имя массива.

ii. Если фактический массив двухмерный, то можно передать только одну из его строк. Например, если `buffer` был определен как `buffer%[10,10]`, то в вызове `mysubr3(buffer[2])` передается только вторая строка массива `buffer`, т. е. `mysubr3` получает на обработку массив целых чисел размером 1×10 , начинающийся с элемента `buffer[2,0]`.

iii. Можно передать НИЧЕГО: `NULL`. Это часто удобно, когда некоторые параметры могут быть определены по умолчанию. Синтаксис в этом случае такой: `mysubr3(NULL)`. Тот

факт, что фактически ничего не было передано, в программном модуле может быть установлен с помощью уже упомянутой системной функции `isdefine`. Аргументом функции `isdefine` должно быть формальное имя массива, она возвращает 1, если массив действительно определен и 0 в противном случае. Кроме того, `isdefine` устанавливает две предопределенные переменные: `_n1%` и `_n2%`. Они соответствуют первой и второй размерности тестируемого массива. Если тестируемый массив был на самом деле одномерным, то будет `_n1=1`, если `NULL`, то `_n1=_n2=0`.

Выражения

Выражения состоят из числовых примитивов, связанных знаками арифметических операций. Арифметические операции могут быть одноместными и двухместными, они распределены по приоритетам. Определены следующие операции (в порядке возрастания приоритетов):

Приоритет 0: `OR` - логическое "или" (самый низкий приоритет).

Приоритет 1: `AND` - логическое "и".

Приоритет 2: операции сравнения.

| | |
|---|-------------------|
| <code>=</code> | равно; |
| <code><></code> или <code>><</code> | не равно; |
| <code>>=</code> или <code>=></code> | больше или равно; |
| <code><=</code> или <code>=<</code> | меньше или равно; |
| <code>></code> | больше; |
| <code><</code> | меньше. |

Приоритет 3: аддитивные операции.

| | |
|----------------|------------|
| <code>+</code> | сложение; |
| <code>-</code> | вычитание. |

Приоритет 4: мультипликативные операции:

| | |
|------------------|---|
| <code>*</code> | умножение; |
| <code>/</code> | деление, как целочисленное, так и плавающее, в зависимости от типов операндов; |
| <code>MOD</code> | остаток от деления (только целочисленные операнды). |

Приоритет 5: `^` возведение в степень.

Приоритет 6: унарные операции (самый высокий приоритет).

| | |
|----------------|---------------|
| <code>+</code> | унарный плюс; |
|----------------|---------------|

- унарный минус;
- NOT логическое отрицание.

В SL нет специального логического типа данных. В определенных условиях любое число может трактоваться как истинностное значение, при этом используется следующий алгоритм. Сначала число приводится к целому типу, если полученное целое число есть нуль, то число интерпретируется как "ложь если не нуль — как "истина". Результатом операций сравнения является 0% или 1%, в зависимости от того, истинно данное отношение, или нет.

Числовыми примитивами, которые связываются в выражениях знаками операций, могут быть:

- числовые константы любых типов;
- простые переменные;
- элементы массивов;
- функции преобразования типов $\$()$, $\%()$, $\&()$, $!()$, $\#()$;
- системные функции $\text{abs}()$, \dots , $\text{isdefine}()$
- предопределенные и пользовательские функции;
- круглые скобки (\dots) .

В SL круглые скобки трактуются как системная функция (подобная $\sin(x)$ и т. д.), которая просто возвращает значение своего аргумента, который может быть любым выражением, без изменений. Это автоматически приводит к тому, что выражения в скобках вычисляются в первую очередь.

Б.3.2 Основные управляющие операторы и структуры языка SL

Оператор присваивания

Оператор присваивания имеет синтаксис:

```
lvalue1 := ... lvalueN := expression
```

lvalue — это простые переменные или элементы массивов, в левой части оператора присваивания может встретиться от 1 до 20 членов. В правой части оператора присваивания стоит любое выражение. Оператор присваивания выполняется в SL следующим образом. Сначала вычисляется значение выражения, а затем *независимо* (!) это значение присваивается каждой из переменных левой части равенства. При этом в случае необходимости производится преобразование результата выражения к типу переменной.

Условный оператор

Полная форма условного оператора. Полная форма условного оператора имеет вид:

```
IF expr1
    операторы...
ELSEIF expr2
    операторы...
    .....
ELSEIF exprN
    операторы...
ELSE
    операторы...
ENDIF
```

Здесь `expr1...exprN` — любые выражения, значения которых будут интерпретироваться как истинностные значения в соответствии с алгоритмом, изложенным выше. Соответствующие части условного оператора будут выполнены или нет, в зависимости от значения этих выражений. Составные части `ELSEIF` и (или) `ELSE` могут отсутствовать. Никакие операторные скобки ни здесь, ни в других составных операторах не требуются. Сами ключевые слова `IF`, `ELSEIF`, `ELSE`, `ENDIF` играют роль операторных скобок.

Сокращенная форма условного оператора. Весь сокращенный условный оператор должен поместиться в одной строке (возможно с переносами):

```
IF expr THEN simple_operator
```

`Simple_operator` — это такой оператор, который не является составной частью некоторого структурного оператора, например полного `IF`. Примерами простых операторов являются оператор присваивания, оператор вызова процедуры, операторы `EXIT` и `GOTO`. Не может так же использоваться еще один сокращенный условный оператор.

Оператор выбора

Оператор выбора задает действие по одной из альтернатив, определяемой целым числом. Его действие аналогично действию условного оператора в полной форме, но он

выполняется гораздо быстрее, т. к. в операторе выбора не перебираются все возможные альтернативы, пока не встретится нужная. В раскладку он имеет ряд ограничений.

Наиболее общий вариант синтаксиса оператора выбора такой²:

```
SWITCH expression
```

```
CASE a0:
```

```
    операторы...
```

```
CASE a1:
```

```
    операторы...
```

```
    .....
```

```
CASE aN:
```

```
    операторы...
```

```
DEFAULT:
```

```
    операторы...
```

```
ENDSW
```

Здесь a_0, \dots, a_N — целые константы, причем начиная с a_0 они должны располагаться в возрастающем порядке и, обязательно, с шагом 1. Оператор вычисляет выражение `expression`, приводит результат к целому типу, а потом выполняет те действия, которые следуют за соответствующей альтернативой `CASE` :. Выполнив эти действия он сразу переходит к выполнению операторов, следующих за концом оператора выбора `ENDSW`. Если подходящей альтернативы не нашлось, выполняются операторы, следующие за `DEFAULT`:. Компонента `DEFAULT` может и отсутствовать, тогда сразу произойдет переход к концу оператора.

Пример (возможный цикл обработки горизонтального меню):

```
DO
```

```
    SWITCH _topmenu(3,reset,cursor,"Title:sample",menu,NULL)
```

```
        CASE -1: EXIT
```

```
        CASE 0: subr0()
```

```
        CASE 1: subr1()
```

```
        CASE 2: subr2()
```

```
    ENDSW
```

```
LOOP
```

²Имеются сокращенные формы синтаксиса оператора выбора.

Операторы цикла

В языке SL определены 2 типа операторов цикла: безусловный цикл `DO . . . LOOP` и цикл со счетчиком `FOR . . . NEXT`.

Безусловный цикл. Синтаксис безусловного цикла таков:

```
DO
    операторы . . .
LOOP
```

Если не будет явного выхода из цикла, то он будет продолжаться бесконечно. Для явного выхода из цикла используется оператор `EXIT`. Циклы могут вкладываться друг в друга неограниченное число раз, при этом по оператору `EXIT` происходит выход только из самого внутреннего, включающего данный `EXIT`, цикла.

Для управления выполнением цикла определен также оператор `CONTINUE`. Если `CONTINUE` встретился где-то в середине цикла, то пропускаются все операторы, оставшиеся до конца цикла и происходит переход к операциям, связанным с повторением цикла.

Операторы `EXIT` и `CONTINUE` могут быть как угодно глубоко спрятаны в конструкциях типа `IF . . .`, `SWITCH . . .`, и при этом продолжают корректно работать по отношению к содержащему их циклу.

Цикл `FOR . . . NEXT`. Наиболее общий синтаксис этого цикла такой:

```
FOR loopVar:=expr1 WHILE expr2 STEP expr3
    операторы . . .
NEXT
```

Цикл выполняется следующим образом. Перед первым входом в цикл переменной цикла `loopVar` будет присвоено значение выражения `expr1`. Затем вычисляется значение выражения `expr3` и запоминается в некоторой системной области — это шаг приращения переменной цикла. Далее, каждый раз по достижении конца тела цикла значение переменной цикла будет увеличиваться на этот шаг приращения. Часть оператора цикла “`STEP expr3`” может отсутствовать, тогда шаг принимается равным 1. Перед каждым новым проходом тела цикла вычисляется значение выражения `expr2` (которое может,

вообще говоря, быть никак не связанным с переменной цикла) и если значение выражение "истина то очередной проход выполняется, в противном случае происходит выход из цикла. Операторы EXIT и CONTINUE работают с циклом FOR...NEXT точно так же, как с DO...LOOP. Тип переменной цикла может быть любой, однако это должна быть простая переменная, не могут использоваться элементы массива и любые предопределенные переменные.

Оператор GOTO

Язык SL поддерживает оператор GOTO (локальный, только внутри одного программного модуля), хотя этот оператор часто критикуется как нарушающий структурность программы. Синтаксис оператора GOTO такой:

```
GOTO lab1Name
```

Имя метки должно встретиться где-то в том же самом программном модуле, что и GOTO. Оно располагается в отдельной строке с двоеточием на конце перед той строкой программы, на которую должен произойти переход. Например:

```
START:  
a:=1  
.....  
GOTO START
```

Переход возможен и на самый конец программного модуля:

```
GOTO TheEnd  
операторы...  
TheEnd:  
END
```

Оператор возврата RETURN

Оператор возврата RETURN осуществляет выход из программного модуля в вызвавшую его программу и может встретиться в двух формах:

```
Для выхода из процедуры:          RETURN  
Для выхода из подпрограммы-функции: RETURN expression
```

Значение выражения `expression` будет возвращено в вызвавшую программу, причем тип этого значения никак не будет изменен. В процедурах роль оператора `RETURN` может играть оператор конца модуля `END`, в функциях обязательно нужен явный `RETURN` с выражением.

Операторы `NOP` и `ABORT`

Оператор `NOP` не вызывает никакого действия, его можно использовать при наличии пустых альтернатив в операторе `SWITCH` и т. д.

Оператор окончания `ABORT` вызывает немедленное прекращение выполнения `SL`-программы и возврат в пакет `SPRO`. Альтернативный способ окончания программы — достижение оператора `RETURN` или `END` в головном модуле `PROG`.

Вызов процедур и функций

Вызов пользовательской или predefinedной процедуры является простым оператором, который может занимать отдельную строку, встречаться в сочетании с сокращенной формой `IF`, или после `CASE` :. Вызовы всех видов функций кроме системных математических функций `abs()` . . . `tan()` так же могут встречаться, подобно подпрограммам, в виде отдельных операторов (вне выражений). Возвращаемые значения при этом, естественно, теряются. В вызовах процедур и функций возможна явная и неявная рекурсия.

Б.3.3 Запуск внешних программ

Из `SL`-программы в принципе можно запустить внешние программы (`*.EXE`, `*.COM`) любого происхождения в случае, если они не требуют параметров командной строки. Передача параметров командной строки не поддерживается, вместо этого обеспечен другой механизм передачи информации — через область связи `BIOS`. Для запуска внешних программ используется predefinedная процедура:

```
_exec(name$ [],  
      paramb$ [], parami% [], paraml& [], paramf! [], paramd# [],  
      VAR exitcode%)
```

Здесь `name$ []` - имя вызываемой программы, включая путь, если она не расположена в директории, из которой была запущена `SL`-программа. Через `VAR exitcode%`

передается код завершения вызванной программы. Из вызванной программы возможен прямой доступ к основным данным пакета, а так же к массивам параметров `paramb$[]...paramd#[]`. Все массивы параметров - необязательные параметры процедуры `_ехес`, вместо любого из них может быть передан `NULL`. Массивы `param*` могут быть как одномерные, так и двумерные, любого размера. Механизм передачи данных во внешние программы состоит в следующем. Начиная с адреса `4F0H` в области данных BIOS расположены 16 байт области межпрограммной связи. Эта область никак не используется системой, поэтому любая программа может поместить туда какие-нибудь данные для своих потомков. Фактически, процедура `_ехес` использует лишь первые 4 байта из этой области, помещая туда полный `far`-адрес массива, определенного в области данных пакета SPRO и состоящего из 17 элементов (в версии SPRO 2.1). Каждый элемент массива сам является `far`-адресом некоторой переменной или области данных пакета SPRO [138], 5 из этих адресов соответствуют массивам параметров `param*`. Используя эту информацию любая программа, способная работать с адресами, может получить прямой доступ к данным пакета SPRO для чтения и записи, а так же к массивам параметров `paramb$[],...`. Если вместо некоторого параметра был передан `NULL`, то соответствующий элемент массива адресов будет `far`-нулем `0000:0000`. Для облегчения создания внешних программ для пакета SPRO на языке Си, в состав пакета входит специальный файл определений `SL.H`.

Б.3.4 Интерфейс с пакетом SPRO

Взаимодействие с пакетом SPRO и доступ к данным пакета осуществляется через набор predefined переменных, процедур, функций и операторов. Например, predefined двухмерный массив `_spectrum[,]` дает доступ к разделам памяти пакета, где хранятся обрабатываемые спектры: `_spectrum[1,10]` означает десятый канал первого спектра, и т. д. Predefined функция

```
_topmenu(numbalt%, VAR reset%, VAR cursor%,
         title$[], menu$[], help$[]).
```

дает возможность SL-программе организовать свое собственное горизонтальное меню, аналогичные подпрограммы имеются для доступа ко всем другим стандартным элементам интерфейса пакета SPRO [138]. Кроме того, в языке SL имеется набор predefined процедур, соответствующих всем единицам функционального наполнения пакета.

```

// Пример пользовательского меню.
// Файл: menusamp.prg

PROG
  STATIC menu$[4,18] := ["Load",          \
                        "Save",          \
                        "Command",       \
                        "coRrect/transform"]
  STATIC cursor%:=0 // начальное положение курсора 0 (Load)
  STATIC reset%:=1  // сначала выдать всю картинку меню
BEGIN
  DO
    SWITCH _topmenu(4,reset,cursor,"myfirst.prg",menu,NULL)
      CASE -1: EXIT // Было нажато Esc, выход и конец.
      CASE 0: _Load()
      CASE 1: _Save()
      CASE 2: _Command()
      CASE 3: _coRrecttransform()
    ENDSW
    reset:=1 // обновить картинку меню
  LOOP
END

```

Рис. Б.4: Пример программы пользовательского меню.

При этом имя процедуры в большинстве случаев точно повторяет название соответствующего пункта в системе меню SPRO (плюс символ подчеркивание спереди). Например, пункту меню `LeastSquare` соответствует вызов процедуры `_LeastSquare()`, и т. д. Используя эти средства легко создавать пользовательские меню из различных программ SPRO. Рассмотрим пример. Пусть требуется создать пользовательское меню, включающее только следующие пункты:

```

Main menu|File|Load
Main menu|File|Save
Main menu|Command
Main menu|Processing|coRrect/transform

```

Это меню может быть оформлено в виде SL-программы, приведенной на рис. Б.4.

Мы не имеем здесь возможности далее обсуждать библиотеку SL и предопределенные переменные, приведем только список определений тех и других, по которым можно составить представление о возможностях языка.

Б.3.5 Предопределенные переменные

`_spnumb%` - количество разделов для хранения спектров;
`_spleng%` - длина спектров;
`_ch0%` - начальный канал линейной калибровки;
`_ch1%` - конечный канал линейной калибровки;
`_val0#` - начальное значение шкалы линейной калибровки;
`_val1#` - конечное значение шкалы линейной калибровки;
`_active%` - номер активного спектра (для `_spwind()`);
`_marker%` - положение маркера (для `_spwind()`);
`_setscale%` - режим установки шкалы по оси ординат (0/1) (для `_spwind()`);
`_reset%` - режим переустановки экрана (-1,0,1,2,3) (для `_spwind()`);
`_autoret%` - режим автовозврата (для `_spwind()`);
`_spcsclon%` - определена ли спец. калибровка (0/1);
`_hotkeyson%` - доступны ли горячие клавиши в меню (0/1);
`_escape%` - флаг `escape`, устанавливается при некоторых ошибках;
`_unitmode%` - режим представления данных (единицы измерения);
`_n1%` - первая размерность массива (для `isdefine()`);
`_n2%` - вторая размерность массива (для `isdefine()`);
`_colors%[57]` - массив цветов;
`_marks%[100]` - массив помеченных точек (для `_spwind()`);
`_visual%[10]` - массив номеров видимых спектров (для `_spwind()`});
`_lststrd%[2]` - массив номеров последних помеченных спектров (для `_spwind()`);
`_fbuf0![_spleng]` - вспомогательный пользовательский массив;
`_fbuf1![_spleng]` - вспомогательный пользовательский массив;
`_fbuf2![_spleng]` - вспомогательный пользовательский массив;
`_spcscscale![_spleng]` - массив специальной (поканальной) калибровки;
`_spectrum![_spnumb, _spleng]` - спектры;
`_tabitems![800]` - буфер значений ячеек таблицы (для `_table()`);
`_tabflags![800]` - буфер флагов активности ячеек таблицы (для `_table()`).

Б.3.6 Библиотека функций и процедур; операторы ввода-вывода

Переход от каналов к энергиям и обратно:

```
FUNC _chanen(chan)
FUNC _enchan(en)
FUNC _dchanden(dchan)
FUNC _dendchan(den)
```

Интерактивное графическое окно (ввод графических данных и просмотр спектров).

```
PROC _spwind()
Данные графического окна:
    _active%
    _marker%
    _setscale%
    _reset%
    _autoret%
    _marks%[100]
    _visual%[_spnumb]
    _lststrd%[2]
```

PROC _virtpict(spectrum![]) - отрисовка массива сплошной линией

Контекстная помощь:

```
PROC _sethelp(helpname$[])  
PROC _help(item$[])
```

Поддержка меню:

```
FUNC _topmenu(numbalt%, \  
              VAR reset%, \  
              VAR cursor%, \  
              title$[], \ (NULL)  
              menu$[], \  
              help$[]) // (NULL)  
  
FUNC _pulldown(level%, \  
              numalt%, \  
              VAR cursor%, \  
              setswdth%, \  
              menu$[], \  
              sets$[], \ (NULL)  
              help$[]) // (NULL)  
  
FUNC _popup(xl%,yt%, \ (-1,-1)  
           numbalt%, \  
           VAR cursor%, \  
           setswdth%, \  
           title$[], \ (NULL)  
           menu$[], \  
           sets$[], \ (NULL)  
           help$[]) // (NULL)  
  
FUNC _ways(numalt%,title$[],menu$[])  
FUNC _confirm(question$[])
```

Редактирование таблиц:

```
PROC _table(xl%,yt%, \ (-1,-1)  
           ncol%, \  
           nline%, \  
           windhght%, \  
           suprcol%, \  
           save%, \  
           itmwdht%[], \ (NULL)  
           comtitle$[], \ (NULL)  
           titles$[], \  
           comments$[], \ (NULL)  
           helpitem$[], \ (NULL)  
           map%[]) // (NULL)
```

Входные и выходные данные таблицы:

```
_tabitems![800]
_tabflags%[800]
```

Окно для ввода чисел с клавиатуры:

```
оператор INPUT mesage$[], lvalue
```

Окно для ввода строк с клавиатуры:

```
PROC _getstring(title$[],dest$[])
```

Преобразование символьного формата в числовой и обратно:

```
PROC _valtostr(dest$[],minwidth%,just%,maxdigit%,value#)
PROC _strtoval(source$[],VAR dest#)
```

Обработка строк:

```
FUNC _instr(start%,string1$[],string2$[])
FUNC _len(string$[])
PROC _string(dest$[],length%,symbol$)
PROC _left(dest$[],source$[],numb%)
PROC _right(dest$[],source$[],numb%)
PROC _mid(dest$[],source$[],start%,numb%)
PROC _cat(dest$[],source$[])
PROC _copy(dest$[],source$[])
```

Оператор PRINT (вывод строки на экран между горизонтальным меню и графическим окном):

```
PRINT string1$[],...,stringN$[] [,]
```

Текстовый вывод на экран и текстовые окна:

```
PROC _outstring(x%,y%,color%,string$[])
PROC _textbar(xl%,yt%,xr%,yb%,color%)
PROC _crewindow(xl%,yt%,xr%,yb%,colframe%,colfield%)
PROC _savewindow(numb%,xl%,yt%,xr%,yb%)
PROC _clrwindow(numb%)
```

Прием нажатой клавиши:

```
PROC _getkey(VAR ascii$,VAR scancode$)
```

Файлы: открытие, закрытие, существование:

```
PROC _open(filename$[],filenumb%)
FUNC _exist(filename$[])
PROC _close(filenumb%)
```

Файлы: последовательный текстовый вывод:

```
оператор FPRINT filenumb%,string1$[],...,stringN$[] [,]
PROC _rewrite(filenumb%)
```

Файлы: последовательный текстовый ввод:

```
оператор FINPUT filenumb%, lvalue    (ввод чисел)
PROC _fgetstring(filenumb%,dest$[])  (ввод строк)
```

Файлы: двоичный ввод-вывод и прямой доступ:

```
оператор FGETVAR filenumb%, lvalue
оператор FPUTVAR filenumb%, lvalue
PROC _rewind(filenum%,startend%)
FUNC _getpos(filenum%,VAR filerest&)
PROC _setpos(filenum%,pos&)
```

Работа с директориями и дисками:

```
PROC _currdir(path$[])
PROC _sprodir(path$[])
PROC _setdisk(disknumb%)
PROC _chdir(path$[])
```

Меню файлов (окно ввода имени файла):

```
FUNC _getname(inoutnam$[])
FUNC _crename(inoutnam$[])
```

Запуск внешних программ:

```
PROC _exec(filename$[], \
    paramb$[], \ (NULL)
    parami$[], \ (NULL)
    paraml&[], \ (NULL)
    paramf![], \ (NULL)
    paramd#[], \ (NULL)
    VAR exitcode%)
```

Графика:

```
PROC _getpixel(x%,y%,VAR color%)
PROC _putpixel(x%,y%,color%)
PROC _getbar(xl%,yt%,dx%,dy%,buf$[])
PROC _putbar(xl%,yt%,dx%,dy%,buf$[])
PROC _bar(xl%,yt%,dx%,dy%,color%)
PROC _line(xl%,yt%,xr%,yb%,color%)
PROC _graphtext(x%,y%,color%,just%,direct%,string$[])
```

Сообщения:

```
PROC _topmes(message$[])
PROC _clrtopmes()
PROC _centrmes(message$[])
```

Восстановление help-экрана окна интерактивной графики:

```
PROC _rstrhelp()
```

Время и звук:

```
PROC _sound(freq%,waitms%)
```

Системные математические функции:

```
abs(x)  atn(x)  cos(x)  exp(x)  int(x)  rnd(x)
sgn(x)  sin(x)  sqr(x)  tan(x)  log(x)
```

Другие математические функции:

```
FUNC _nrnd(x)      (нормальное случайное число со ст. откл. x)
FUNC _prnd(x)      (пуассоновское случайное число со средним x)
FUNC _unitpeak(gs0lr1#, asymm#, x#)
FUNC _unitpeksqr(gs0lr1#, asymm#)
```

Математические процедуры:

```
PROC _randomize(start%)

PROC _derivative(mode%,          \ 0 - инициализация, 1 - работа
                    pattern%,     \ 3,5,...,51
                    chan%,        \
                    spectrum![],  \
                    VAR m0#,      \
                    VAR m1#,      \
                    VAR m2#)
```

Приложение В

Линейный конфлюэнтный анализ

Рассмотрим следующую статистическую модель. Пусть в эксперименте измеряются пары величин $\{x_i, y_i\}$, причем x_i рассматриваются как независимые переменные, а y_i как их функции. Про каждое экспериментальное значение x_i и y_i известно, что оно является реализацией нормальной случайной величины с некоторым (неизвестным) ожидаемым значением и известной дисперсией σx_i^2 для величин x_i и σy_i^2 для величин y_i . Будем считать, что истинное значение ожидаемых величин x в каждом эксперименте находится вне контроля экспериментатора (экспериментатор не может на них влиять) и подчиняется некоторому априорному распределению вероятностей с плотностью $\mathcal{P}(\bar{x})$. Пусть из априорных соображений известно, что между величинами x и y имеется линейная связь:

$$y = a + bx \quad (\text{В.1})$$

с неизвестными коэффициентами a и b . Требуется получить оптимальную оценку параметров линейной зависимости (В.1) используя экспериментальные значения $\{x_i, y_i\}$ и дисперсии $\{\sigma x_i^2, \sigma y_i^2\}$.

Плотность вероятности того, что истинное значение x оказалось в точке \bar{x} , а экспериментальные значения x и y оказались в точках x_i и y_i есть

$$p_i(\bar{x}; x_i, y_i) = \frac{\mathcal{P}(\bar{x})}{2\sigma x_i \sigma y_i} \exp \left[-\frac{(\bar{x} - x_i)^2}{2\sigma x_i^2} - \frac{(a + b\bar{x} - y_i)^2}{2\sigma y_i^2} \right] \quad (\text{В.2})$$

Тогда маргинальная функция распределения для x_i и y_i при любом \bar{x} есть:

$$p_i(x_i, y_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} p_i(\bar{x}; x_i, y_i) d\bar{x} \quad (\text{В.3})$$

Будем считать, что $\mathcal{P}(\bar{x})$ — равномерное распределение на некотором сегменте, а все экспериментальные точки расположены достаточно далеко (дальше, чем σx_i) от границ

этого сегмента. Тогда интеграл (В.3) с подстановкой (В.2) вычисляется точно и с точностью до постоянного множителя найдем

$$p_i(x_i, y_i) = \frac{1}{\sqrt{\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2}} \exp \left[-\frac{(a + bx_i - y_i)^2}{2(\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2)} \right].$$

Совместная плотность распределения для всех пар экспериментальных точек определяется как $P(\{x_i, y_i\}) = \prod_i p_i$, а логарифмическая функция правдоподобия есть

$$\ln P = -\frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{(a + bx_i - y_i)^2}{\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2} + \ln(\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2) \right]. \quad (\text{В.4})$$

Параметры линейной зависимости (В.1) найдем из условия максимума функции правдоподобия (В.4). Эта задача сводится к поиску минимума функции

$$S(a, b, \{x_i, y_i\}) = \frac{1}{n-2} \sum_i \left[\frac{(a + bx_i - y_i)^2}{\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2} + \ln \left(1 + \frac{b^2 \sigma x_i^2}{\sigma y_i^2} \right) \right], \quad (\text{В.5})$$

где n — количество пар экспериментальных точек. Как видно, в данном случае метод максимального правдоподобия не сводится к методу наименьших квадратов, даже в его нелинейной модификации.

Если функция (В.1) адекватно аппроксимирует экспериментальные точки, то качественно ясно, что величина

$$\chi_c^2 = \frac{1}{n-2} \sum_i \frac{(a + bx_i - y_i)^2}{\sigma y_i^2 + b^2 \sigma x_i^2}$$

должна быть близка к единице. Это утверждение мы принимаем без доказательства. Точные критерии статистической достоверности в линейном конъюэнтном анализе нам неизвестны, и возможно в настоящее время детально не исследованы.

Рассмотрим теперь вопросы, связанные с вычислением ковариационной матрицы параметров a и b . Параметры a и b можно определить как решение системы нормальных уравнений

$$\begin{aligned} S_a(a, b, \{x_i, y_i\}) &= 0 \\ S_b(a, b, \{x_i, y_i\}) &= 0, \end{aligned}$$

где через S_a и S_b обозначены соответствующие частные производные. Эта система определяет a и b как неявные функции величин $\{x_i, y_i\}$:

$$a = a(\{x_i, y_i\}); \quad b = b(\{x_i, y_i\}).$$

Через эти функции элементы ковариационной матрицы выражаются стандартным образом:

$$\text{cov}(p_n, p_m) = \sum_i \left(\frac{\partial p_n}{\partial x_i} \frac{\partial p_m}{\partial x_i} \sigma x_i^2 + \frac{\partial p_n}{\partial y_i} \frac{\partial p_m}{\partial y_i} \sigma y_i^2 \right), \quad (\text{B.6})$$

где p_n и p_m означают либо a , либо b . Нетрудно показать, что

$$\frac{\partial a}{\partial x_i} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial(S_a, S_b)}{\partial(x_i, b)}, \quad \frac{\partial b}{\partial x_i} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial(S_a, S_b)}{\partial(a, x_i)}, \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial a}{\partial y_i} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial(S_a, S_b)}{\partial(y_i, b)}, \quad \frac{\partial b}{\partial y_i} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial(S_a, S_b)}{\partial(a, y_i)},$$

где

$$\Delta = \frac{\partial(S_a, S_b)}{\partial(a, b)}.$$

В принципе выражения для производных (B.7) с помощью формулы (B.5) выписываются в аналитическом виде, и, тем самым, вычисляются элементы ковариационной матрицы (B.6). Однако эти выражения оказываются очень громоздкими, поэтому с практической точки зрения проще производные (B.7) найти численно немного варьируя входные данные $\{x_i, y_i\}$. Именно этот способ был использован в настоящей работе.

Литература

- [1] М. Э. Роуз. *Теория внутренней конверсии*. В кн.: Бета и гамма спектроскопия. Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, Москва, 1959, С. 373–388.
- [2] К. Т. Bainbridge, М. Goldhaber. *Influence of the Chemical State on the Lifetime of an Isomer*. Phys. Rev., 1951, V. 84, N°6, P. 1260–1261.
- [3] J. P. Bocquet, Y. Y. Chy, O. C. Kistner, M. L. Perlman, G. T. Emery. *Chemical Effects on Outer-Shell Internal Conversion in ^{119}Sn ; Interpretation of the Mössbauer Shift in Tin*. Phys. Rev. Lett., 1966, V. 17, N°15, P. 809–813.
- [4] F. Azaro, I. Perlman. *Isomeric State of Uranium-235*. Phys. Rev., 1957, V. 107, N°1, P. 318–319.
- [5] J. R. Huizenga, C. L. Rao, P. W. Engelkemeir. *27-minute Isomer of U^{235}* . Phys. Rev., 1957, V. 107, N°1, P. 319–320.
- [6] В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, В. И. Мостовой, Б. В. Одинов. *Дифференциальный спектр конверсионных электронов и энергия возбуждения $(1/2)^+$ -изомера урана-235*. Письма в ЖЭТФ, 1979, Т. 30, N°8, С. 549–553.
- [7] А. Д. Панов. *Статистическое моделирование вторичной электронной эмиссии в распаде ультрамягкого изомера ^{235}U и новое определение энергии изомерного перехода*. Международное совещание по физике ядра (XLVI Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра). Тез. докл. Международного совещания. С.-Петербург, 1996, С. 340.
- [8] М. С. Michel, F. Azaro, I. Perlman. *Energy of the Isomeric State $\text{U}^{235\text{m}}$* . Bulletin of the Amer. Phys. Soc. Ser. II, 1957, V. 2, N°7, P. 394.
- [9] R. G. Helmer, C. W. Reich. *An Excited State of ^{229}Th at 3.5 eV*. Phys. Rev. C, 1994, V. 49, N°4, P. 1845–1858.
- [10] И. И. Гольданский, В. А. Намиот. *О возбуждении изомерных ядерных уровней лазерным излучением по механизму обратной внутренней электронной конверсии*. Письма в ЖЭТФ, 1976, Т. 107, N°9, С. 495–497.
- [11] И. И. Гольданский, В. А. Намиот. *О возбуждении изомерных ядерных уровней в нагретой плазме по механизму обратной внутренней электронной конверсии*. ЯФ, 1981, Т. 33, N°2, С. 319–322.

- [12] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Изомер ^{235}U (73 эВ , $1/2^+$); возбуждение при взаимодействии с электронами.* ЯФ, 1978, Т. 28, №5(11), С. 1206–1221.
- [13] M. Morita. *Nuclear Excitation by Electron Transition and Its Application to Uranium-235 Separation.* Prog. Theor. Phys., 1973, V. 49, №5, P. 1574–1568.
- [14] Y. Izawa, S. Yamanaka. *Production of $^{235}\text{U}^m$ by Nuclear Excitation by electron transition in a laser produced uranium plasma.* Phys. Lett. B, 1979, V. 88, №1,2, P. 59–61.
- [15] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. *Обработка кривых распада 26-минутного изомера урана-235, возбуждаемого электронным ударом.* В кн.: Точные измерения в ядерной спектроскопии. Москлас, Вильнюс, 1984, С. 109–111.
- [16] Б. А. Зон, Ф. Ф. Карпешин. *Ускорение распада ядра ^{235m}U за счет резонансной внутренней конверсии, стимулированной лазерным излучением.* ЖЭТФ, 1990, Т. 97, №2, С. 401–408.
- [17] Ю. А. Тетерин, С. Г. Гагарин. *Внутренние молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров.* Успехи химии, 1996, Т. 65, №10, С. 1–25.
- [18] И. М. Банд, К. А. Кикоин, М. Б. Тржасковская, Д. И. Хомский. *Атомные механизмы возникновения состояния промежуточной валентности лантаноидов и актиноидов.* ЖЭТФ, 1988, Т. 94, №8, С. 79–95.
- [19] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. *Вариации константы распада 26-минутного изомера урана-235 и некоторые вопросы математической обработки кривых радиоактивного распада.* ВАНТ, Сер. Ядерные константы, 1984, Вып. 4(58), С. 3–11.
- [20] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. *Относительные вероятности конверсии $1/2^+$ -изомера ^{235}U на электронных орбиталях соединения $^{235}\text{UO}_3$.* ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1986, Вып. 1(34), С. 114–117.
- [21] А. Д. Панов. *Программа реального времени для одновременного набора спектра конверсии и определения постоянной распада изомерных ядер.* ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1987, Вып. 4(40), С. 79.
- [22] А. Д. Панов, В. М. Кулаков. *Исследование электронной структуры соединений урана методом конверсионной спектроскопии (количественный подход).* Обзор. Гос. комитет по использованию атомной энергии СССР, Москва, 1988, 45 с.
- [23] А. Д. Панов, Д. В. Гребенников. *“5f-особенность” в спектре конверсии 26-минутного изомера урана-235.* ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1988, Вып. 2(42), С. 53–54.
- [24] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, А. Д. Панов. *Результаты исследований валентной зоны UO_2 методами конверсионной и фотоэлектронной спектроскопии.* ВАНТ, Сер. Ядерно-физические исследования, 1989, Вып. 2, С. 35.

- [25] А. Д. Панов. *Количественный анализ спектров электронов конверсии изомера урана-235*. ВАНТ, Сер. Ядерно-физические исследования, 1989, Вып. 2, С. 34–35.
- [26] А. Д. Панов. *Исследование возможности расширения энергетического диапазона электронного спектрометра РФС-2 для развития метода конверсионной электронной спектроскопии*. Препринт ИАЭ-5810/14, 1994, 24 с.
- [27] А. Д. Панов. *Электронная конверсионная спектроскопия высокого разрешения в области энергий до 20 кэВ*. В кн.: Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра. Тез. докл. Международного совещания. С.-Петербург, 1995, С. 432.
- [28] А. Д. Панов. *Анализ поверхностных пленок с помощью метода рентгено-электронной спектроскопии для плоских и хаотических поверхностей*. Поверхность. Физика, химия, механика. 1995, №10, С. 21–34.
- [29] А. Д. Панов. *Квантовый парадокс Зенона и распад изомера ^{235m}U в веществе*. Изв. Академии Наук, Сер. физич., 1995, Т. 59, №5, С. 133–144.
- [30] А. Д. Панов. *Факторы подавления интерференционных эффектов в вероятностях конверсии изомерного перехода урана-235*. Препринт ИАЭ-5901/2, 1995, 21 с.
- [31] А. Д. Панов. *Статистическое моделирование неупругих процессов, сопровождающих конверсию 76 эВ изомера урана-235 в веществе*. Препринт ИАЭ-5954/2, 1995, 31 с.
- [32] А. Д. Панов. *К определению парциальных вероятностей конверсии в конверсионной спектроскопии 76 эВ изомера урана-235*. Препринт ИАЭ-5960/2, 1996, 31 с.
- [33] А. Д. Панов. *Мажоритарная оценка точности алгоритма выделения упругого сигнала в конверсионной спектроскопии изомера урана-235*. Препринт ИАЭ-5976/2, 1996, 14 с.
- [34] А. Д. Панов. *Подавление интерференционных эффектов в вероятностях конверсии 76 эВ изомерного перехода ^{235}U* . Международное совещание по физике ядра (XLVI Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра). С.-Петербург, 1996, С. 339.
- [35] А. Д. Панов. *Quantum Zeno Effect, Nuclear Conversion and Photoionization in Solids*. Annals of Physics, 1996, V. 249, №1, P. 1–33.
- [36] А. Д. Панов. *Количественная конверсионная спектроскопия ультрамягкого изомерного перехода урана-235 и электронная структура оксидов урана*. ЖЭТФ, 1997, Т. 111, №6, С.
- [37] А. Д. Панов. *Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL*. Препринт ИАЭ-6019/15, 1997, 31 с.
- [38] М. Роуз. *Поля мультиполей*. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1957, 132 с.
- [39] М. А. Листенгартен. *Внутренняя конверсия гамма-лучей*. В кн.: Гамма-лучи. Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1961, С. 271–507.

- [40] М. Роуз. *Теория внутренней конверсии*. В кн.: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Атомиздат, Москва, 1969, С. 26–42.
- [41] А. И. Ахиезер, Б. В. Берестецкий. *Квантовая электродинамика*. Наука, Москва, 1969, 623 с.
- [42] И. М. Банд, М. А. Листенгартен, А. П. Фересин. *Аномалии в коэффициентах конверсии гамма-лучей*. Наука, Ленинград, 1976, 175 с.
- [43] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Конверсия ядерных переходов малой энергии ($\hbar\omega \leq 3\text{кэВ}$) на внешних электронных оболочках свободного атома*. Препринт ИАЭ-3174, 1979, 83 с.
- [44] И. М. Банд, Л. А. Слив. *Область формирования коэффициентов внутренней конверсии на высоких оболочках атома*. Письма в ЖЭТФ, 1970, Т. 11, №1, С. 306–308.
- [45] I. M. Band, L. A. Sliv. *Formation Region of Internal Conversion Coefficients*. Nucl. Phys. A, 1970, V. 156, N°1, P. 170–182.
- [46] G. T. Emery. *Perturbation of Nuclear Decay Rates*. Ann. Rev. Nucl. Sci., 1972, V. 22, P. 165–202.
- [47] K. P. Dostal, M. Nagel, D. Pabst. *Variations in Nuclear Decay Rates*. Z. Naturforsch, 1977, V. 32a, N°3/4, P. 345–361.
- [48] H. Daniel. *Influence of Chemical Environment on Lifetimes in Nuclear Physics*. Atomic Energy Review, 1979, V. 17, N°2, P. 287–343.
- [49] К. В. Макарюнас. *Химические изменения вероятностей радиоактивных превращений*. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1983, Т. 47, №1, С. 18–27.
- [50] O. Dragoun. *Internal Conversion Electron Spectroscopy*. Adv. in Electronics and Electron Physics, 1983, V. 60, P. 1–94.
- [51] В. Н. Герасимов. *Спектроскопия электронов внутренней конверсии и электронная структура технеция в соединениях*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Москва, 1987, 220 с.
- [52] В. Н. Герасимов, В. М. Кулаков. *Конверсионная электронная спектроскопия вещества: основные результаты и перспективы развития*. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1990, Т. 54, №9, С. 1705–1715.
- [53] В. Н. Герасимов, Д. В. Гребенников, В. М. Кулаков, С. К. Лисин, В. В. Харитонов. *Спектр конверсионных электронов перехода 1,56 кэВ в ^{201}Hg* . В кн.: Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра. Тез. докл. 42-совещания. Наука, Ленинград, 1992, С. 182.
- [54] В. Н. Герасимов, В. М. Кулаков, В. В. Харитонов. *Эффекты химического окружения на спектр электронов внутренней конверсии ($M1 + E2$)-перехода в ^{201}Hg* . В кн.: Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра. Тез. докл. 43-совещания. С.-Петербург, 1993, С. 390.

- [55] В. Н. Герасимов, В. М. Кулаков, В. В. Харитонов. *Изменение структуры КЭС-спектра внешних электронов ртути для (M1 + E2)-перехода ^{201}Hg при вариации химического окружения*. Программа и тезисы докладов 5-го международного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. МГУ, ПРИНТ, 1993, С. 63.
- [56] В. Н. Герасимов, Д. В. Гребенников, В. М. Кулаков, С. К. Лисин, В. В. Харитонов. *Процесс внутренней конверсии (M1 + E2)-перехода с энергией 1,56 кэВ в ^{201}Hg* . Препринт ИАЭ-5815/2, 1994, 40 с.
- [57] J. W. Petersen, G. Weyer, E. Holzschuh, W. Kundig, ISOLDE Collaboration. *High Resolution Conversion Electron Spectroscopy of Valence Electron Configurations* Phys. Lett. A, 1990, V. 146, N°4, P. 226–230.
- [58] О. Бор, Б. Моттельсон. *Структура атомного ядра. Т. 2*. Мир, Москва, 1977, 664 с.
- [59] J. Almeida, T. von Egidy, P. H. M. van Assche, H. G. Börner, W. E. Davidson, K. Schreckenbach, A. I. Nameson. *Vibration and Single-Particle States In ^{235}U* . Nucl. Phys. A, 1979, V. 315, N°1,2, P. 71–89.
- [60] I.-L. Lamm. *Shell-model calculations on deformed nuclei*. Nucl. Phys. A, 1969, V. 125, N°3, P. 504–530.
- [61] F. A. Gareev, S. P. Ivanova, L. A. Malov, V. G. Soloviev. *Single-particle energies and wave functions for the Saxon-Woods potential and the levels of odd-A nuclei in the actinide region*. Nucl. Phys. A, 1971, V. 171, N°1, P. 134–164.
- [62] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Конверсионный ЕЗ-переход с изомерного состояния ^{235}U (73 эВ)*. ЯФ, 1976, Т. 23, N°2, С. 273–281.
- [63] В. М. Кулаков. *Ядерные свойства нуклидов*. В кн.: Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, Москва, 1991, С. 993–1054.
- [64] В. И. Жудов, Д. В. Гребенников. *Пробег атомов отдачи $^{235\text{m}}\text{U}$ в $^{239}\text{PuO}_2$* . ВАНТ, Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент), 1990, Вып. 11(19), С. 100–101.
- [65] К. Н. Шлягин. *Электронные спектры Pu^{239} , Pu^{240} , Pu^{241}* . ЖЭТФ, 1956, Т. 30, N°5, С. 817–823.
- [66] Г. И. Новикова, Л. Н. Кондратьев, Ю. П. Соболев, Л. А. Гольдин. *Альфа-распад Pu^{239}* . ЖЭТФ, 1957, Т. 32, N°5, С. 1018–1021.
- [67] J. O. Newton. *The Coulomb Excitation of U^{235} , Pu^{239} and U^{238}* . Nucl. Phys., 1957, V. 3, N°3, P. 345–363.
- [68] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. *Экспериментальное исследование процесса возбуждения $(1/2)^+$ -изомера ^{235}U электронным ударом*. ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1983, Вып. 4(25), С. 38.

- [69] M. S. Freedman, F. T. Porter, F. Jr. Wagner, P. P. Day. *Transmission in 26-min U^{235m} of Less Than 23 Electron Volts*. Phys. Rev., 1957, V. 108, N°3, P. 836–841.
- [70] H. Mazaki, S. Shimizu. *The transition energy of $^{235}U^m$* . Phys. Lett., 1966, V. 23, N°2, P. 137–138.
- [71] M. Neve de Mevergnies. *Energy of the isomeric transition in ^{235}U* . Phys. Lett. B, 1970, V. 32, N°6, P. 482–484.
- [72] M. Neve de Mevergnies. *Equipment and Techniques for the Study of the Decay of U^{235m}* . Nucl. Instr. Meth, 1973, V. 109, P. 145–155.
- [73] В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, В. И. Мостовой, Б. В. Одинов. *Спектр конверсионных электронов $(1/2)^+$ -изомера урана-235*. Тез. докл. XXIX Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Ленинград, Наука, 1979, С. 564.
- [74] S. Shimizu, H. Mazaki. *The Effect of Chemical State on the Decay Constant of a Nuclear Isomer ^{235m}U* . Phys. Lett., 1965, V. 17, N°3, P. 275–276.
- [75] H. Mazaki, S. Shimizu. *Effect of Chemical State on the Decay Constant of U^{235m}* . Phys. Rev., 1966, V. 148, N°3, P. 1161–1167.
- [76] M. Neve de Mevergnies. *Effect of Environment on the Half-Life of $^{235}U^m$* . Phys. Lett. B, 1968, V. 26, N°10, P. 615–617.
- [77] M. Neve de Mevergnies. *Chemical Effect on the Half-Life of U^{235m}* . Phys. Rev. Lett., 1969, V. 23, N°8, P. 422–425.
- [78] M. Neve de Mevergnies. *Perturbation of the ^{235m}U Decay Rate by Implantation in Transition Metals*. Phys. Rev. Lett., 1972, V. 29, N°17, P. 1188–1191.
- [79] M. Neve de Mevergnies. *Use of the Isomeric Nucleus $^{235}U^m$ as a Probe for Surface Adsorption and Desorption Studies*. Vacuum, 1972, V. 22, N°10, P. 463–465.
- [80] M. Neve de Mevergnies, P. Del Marmol. *Effect of the Oxidation State on Half-Life of U^{235m}* . Phys. Lett. B, 1974, V. 49, N°5, P. 428–430.
- [81] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов. *Период полураспада $(1/2)^+$ -изомера урана-235*. В кн.: Тез. докл. XXIX Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Наука, Ленинград, 1979, С. 563.
- [82] O. Dragoun, Z. Plajner, F. Schmutzler. Max-Planck-Institut für Kernphysik, Report MPIH, V5, Heidelberg, Germany, 1969.
- [83] O. Dragoun, Z. Plajner, F. Schmutzler. *Contribution of outer atomic shells to total internal conversion coefficients*. Nuclear data tables A, 1971, V. 9, N°2, P. 119–135.
- [84] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Исследование конверсионного процесса в связи с эффектами химического окружения атома*. Обзор ИАЭ, Москва, 1982, 64 с.

- [85] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Изменение скорости конверсии E3-перехода изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ ($76,8\text{ эВ}$, $1/2^+ \rightarrow 7/2^-$) при вариации конфигурации валентной зоны оболочки атома.* ЯФ, 1983, Т. 38, №6, С. 1397–1402.
- [86] Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов. *Исследование процесса конверсии мягких ядерных переходов ($\hbar\omega \leq 3$) кэВ в связи с эффектами химического окружения атома.* ВАНТ, Сер. Ядерные константы, 1984, Вып. 2(56), С. 36–55.
- [87] B. W. Veal, D. J. Lam, W. T. Carnall, H. R. Hoekstra. *X-Ray Photoemission spectroscopy study of hexavalent uranium compounds.* Phys. Rev. B, 1975, V. 12, №12, P. 5651–5663.
- [88] Yu. A. Teterin, V. M. Kulakov, A. S. Baev, N. B. Nevzorov, I. V. Melnikov, V. A. Streltsov, L. G. Mashirov, D. N. Suglobov, A. G. Zelenkov. *A Study of Synthetic and Natural Uranium Oxides by X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Phys. Chem. Minerals, 1981, V. 7, №1, P. 151–158.
- [89] М. Е. Дяткина. *Основы теории молекулярных орбиталей.* Наука, Москва, 1975, 189 с.
- [90] R. S. Mulliken. *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I.* J. Chem. Phys., 1955, V. 23, №10, P. 1833–1840.
- [91] Д. П. Гречухин, В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. А. Солдатов, Ю. А. Тетерин. *Прямое наблюдение сильной гибридизации электронных орбит в спектрах электронов внутренней конверсии.* Письма в ЖЭТФ, 1980, Т. 31, №11, С. 627–630.
- [92] В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, Ю. А. Тетерин. *Экспериментальное исследование влияния химического окружения на спектр конверсионных электронов $(1/2)^+$ -изомера урана-235 ($^{235\text{m}}\text{U}$).* В кн.: Тез. докл. XXX Сопещения по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Наука, Ленинград, 1980, С. 614.
- [93] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, А. Д. Панов. *Поиск конверсии 26-минутного изомера урана-235 на электронах второй координационной сферы.* ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1986, Вып. 3(36), С. 48.
- [94] В. И. Жудов, В. М. Кулаков, А. Д. Панов. *Анализ спектров конверсии окислов 26-минутного изомера ^{235}U и наблюдение конверсии на 5f-электронах.* ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1986, Вып. 3(36), С. 50.
- [95] N. Beatham, A. F. Orchard, G. Thornton. *On the photoelectron spectra of UO_2 .* J. of Electron Spectrosc. and Rel. Phen., 1980, V. 19, P. 295–211.
- [96] А. Д. Панов, И. И. Сурина. *Некоторые вопросы анализа электронных спектров в диапазоне 0–1.5 кэВ.* Отчет ИАЭ 50.05/118, 1984, 42 с.
- [97] Д. В. Гребенников, В. И. Жудов, В. М. Кулаков, А. Д. Панов. *Конверсионный спектр фторида $1/2^+$ изомера урана-235.* В кн.: Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра. Тез. докл. 39-го совещания. Наука, Ленинград, 1989, С. 506.

- [98] Д. В. Гребенников, В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. *Количественный анализ спектров конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{UF}_4$* . ВАНТ, Сер. Ядерно-физические исследования, 1990, Вып. 5(13), С. 68–69.
- [99] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фольман, и др. *Электронная спектроскопия*. Мир, Москва, 1971, 493 с.
- [100] Т. А. Карлсон. *Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия*. Машиностроение, Ленинград, 1981, 426 с.
- [101] В. В. Немощкаленко, В. Г. Алешин. *Электронная спектроскопия кристаллов*. Наукова думка, Киев, 1976, 335 с.
- [102] В. И. Нефедов, В. Т. Черепин. *Физические методы исследования поверхности твердых тел*. Наука, Москва, 1983, 296 с.
- [103] В. И. Нефедов. *Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984, 255 с.
- [104] *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. Под редакцией Д. Бриггса и М. П. Сиха. Мир, Москва, 1987, 592 с.
- [105] J. C. Fuggle, A. F. Burr, L. M. Watson, D. J. Fabian, W. Lang. *X-ray Photoelectron Studies of Thorium and Uranium*. J. Phys. F: Metal Phys., 1974, V. 4, N°2, P. 335–342.
- [106] B. W. Veal, D. J. Lam. *X-ray photoelectron studies of thorium, uranium, and their dioxides*. Phys. Rev. B, 1974, V. 10, N°12, P. 4902–4908.
- [107] А. Л. Губский, А. П. Ковтун, Ю. А. Тетерин, А. С. Баев. *Электронное строение и структура спектров РЭС уранильных соединений*. Препринт ИАЭ-4053/12, 1984, 56 с.
- [108] Ю. А. Тетерин, А. С. Баев. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов. Обзор*. Гос. комитет по использованию атомной энергии СССР, Москва, 1986, 101 с.
- [109] J. H. Scofield. *Hartree-Slater subshell photoionization cross sections at 1254 and 1487 eV*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1976, V. 8, P. 129–137.
- [110] М. В. Рыжков, В. А. Губанов, Ю. А. Тетерин, А. С. Баев. *Электронное строение и рентгеноэлектронные спектры уранильных соединений*. Радиохимия, 1991, N°1, С. 22-28.
- [111] А. Майзель, Г. Леонхард, Р. Сарган. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наукова думка, Киев, 1981, 419 с.
- [112] Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов, В. В. Мурахтанов, и др. *Рентгеновские спектры молекул*. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, 1977, 330 с.
- [113] Л. Н. Мазалов. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, 1982, 110 с.

- [114] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Изд-во Ленинградского Университета, Ленинград, 1981, 132 с.
- [115] К. И. Нарбутт, И. П. Лапутина. *О возможности определения степени окисления урана по эмиссионным рентгеновским спектрам*. Известия АН СССР, Сер. Физическая, 1962, Т. 26, №3, С. 409–411.
- [116] С. Bonnelle, G. Lachère. *Analyse par spectroscopie X des distributions 5f de l'uranium dans le metal et UO₂*. J. de Physique, 1974, V. 35, №3, P.295–299.
- [117] И. И. Ляховская, В. М. Ипатьев, Т. М. Зимкина. *Длинноволновые рентгеновские 5d-спектры тория и урана в соединениях с кислородом и фтором*. Журн. Структ. Химии, 1977, Т. 18, №4, С. 668–672.
- [118] Ю. А. Тетерин, В. А. Терехов, К. Е. Иванов. *Внутренние валентные молекулярные орбитали и структура рентгеновских O_{4,5}(U)-эмиссионных спектров урана в оксидах UO₂ и γ-UO₃*. Доклады Академии Наук, 1995, Т. 345, №3, С. 356–359.
- [119] К. Д. Вагнер. *Сводка данных по энергиям Оже-электронов, фотоэлектронов и Оже-параметрам*. В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, Москва, 1987, С. 530–562.
- [120] Yu. A. Teterin, K. E. Ivanov, A. Yu. Teterin, A. M. Lebedev, L. Vukchevich. *The study of the oxygen states in the oxides of uranium and other elements using Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. In: Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'96). Book of Abstracts. Printing-house of the VINČA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1996, P. 68.
- [121] Т. Галлон. *Актуальные вопросы электронной Оже-спектроскопии*. В кн.: Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Под редакцией Л. Фирменса, Дж. Вэнника и В. Декейсера. Мир, Москва, 1981, С. 236–280.
- [122] В. В. Кольцов, А. А. Римский-Корсаков. *Влияние проводящего окружения на распад изомера ^{235m}U*. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1989, Т. 53, №11, С. 2085–2088.
- [123] О. В. Ворыхалов, Е. А. Зайцев, В. В. Кольцов, А. А. Римский-Корсаков. *Исследование распада изомера ^{235m}U внутри проводящей среды*. Изв. Академии Наук, Сер. физич., 1992, Т. 56, №1, С. 30–38.
- [124] В. Ю. Добрецов. *Интерференция электронов при конверсии E3-перехода (ħω ≈ 76,8 эВ) изомера урана ^{235m}U, помещенного в решетку серебра*. ЖЭТФ, 1992, Т. 102, №3(9), С. 774–790.
- [125] М. М. Всеволодов, В. Ю. Добрецов, Д. П. Гречухин. *Влияние гибридизации электронных состояний оболочки урана, погруженного в серебро, на вероятность конверсии изомера ^{235m}U*. ЯФ, 1992, Т. 55, №2, С. 304–309.
- [126] Е. В. Ткаля. *Поляризация вакуума электромагнитного поля и электродинамические процессы на ядре*. Препринт ИАЭ-4833/2, 1989, 19 с.

- [127] В. В. Кольцов, Е. В. Ткаля. *Поляризация вакуума электромагнитного поля и изменение скорости конверсионного распада атомных ядер*. ДАН СССР, 1990, Т. 312, №2, С. 361–363.
- [128] В. В. Кольцов. *О вероятности конверсионного перехода ядер $^{235\text{m}}\text{U}$, находящихся в серебре*. Изв. Академии Наук, Сер. физич., 1993, Т. 57, №1, С. 100–106.
- [129] А. А. Солдатов. *Релятивистский вариант X_α -рассеянных волн метода расчета электронной структуры молекул и комплексов. Уравнение Дирака*. Препринт ИАЭ-3916/1, 1984, 32 с.
- [130] J. C. Ashley, C. J. Tung, R. H. Ritchie, V. E. Anderson. *Calculations of mean free paths and stopping powers of low energy electrons ($\leq 10 \text{ keV}$) in solids using a statistical model*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1976, V. NS-23, №6, P. 1833–1837.
- [131] I. Lindau, W. E. Spicer. *The probing depth in photoemission and Auger-electron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1974, V. 3, P. 409–413.
- [132] M. P. Seach, W. A. Dench. *Quantitative electron spectroscopy of surfaces*. Surf. Interface Anal., 1979, V. 1, №1, P. 2–11.
- [133] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid. *Extended X-ray absorption fine structure — its strengths and limitation as a structural tool*. Rev. of Mod. Phys., 1981, V. 53, №4, P. 769–806.
- [134] И. Б. Боровский, Р. В. Ведринский, В. А. Крайзман, И. П. Саченко. *EXAFS-спектроскопия — новый метод структурных исследований*. УФН, 1986, Т. 149, №2, С. 275–324.
- [135] M. A. Kelly, C. E. Tyler. *A Second-Generation ESCA Spectrometer*. Hewlett-Packard Journal, 1973, V. 24, №11, P. 2–14.
- [136] А. В. Елецкий. *Диффузия*. В кн.: Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, Москва, 1991, С. 375–390.
- [137] А. Д. Панов, Д. В. Гребенников, А. А. Арутюнов. *Организация обмена данными между ЭВМ СОУ-1 и IBM PC/AT*. Отчет ИАЭ 50.05/135, 1990, 24 с.
- [138] А. Д. Панов. *Программирование в среде пакета SPRO. Язык программирования SL*. Отчет ИАЭ 50.05/109, 1993, 59 с.
- [139] А. Д. Панов. *Базовая система сбора, представления и обработки информации для электронного спектрометра РФС-2*. Отчет ИАЭ 50.05/134, 1990, 93 с.
- [140] А. Д. Панов. *Оптимизация измерений константы экспоненциального распада с помощью двухканального временного анализатора*. Отчет ИАЭ 50.05/5, 1986, 15 с.
- [141] А. А. Самарский, Е. С. Николаев. *Методы решения сеточных уравнений*. Наука, Москва, 1978, 598 с.

- [142] А. Н. Юдин. *Алгоритмы интерполяции и экстраполяции потенциала и его производных в трехмерной области*. Сибирское отделение РАН, Вычислительный центр, Препринт №964. Новосибирск: 1993, 29 с.
- [143] Р. П. Федоренко. *Введение в вычислительную физику*. Изд-во Московского физико-технического института, Москва, 1994, 526 с.
- [144] В. П. Ковалев. *Вторичные электроны*. Энергоатомиздат, Москва, 1987, 177 с.
- [145] G. B. Welch. *Photo-electric thresholds and fatigue*. Phys. Rev., 1928, V. 32, P. 657–666.
- [146] E. Brook, M. F. A. Harrison, A. C. H. Smith. *Measurements of the electron impact ionization cross sections of He, C, O and N atoms*. J. Phys. B: Atomic and Molec. Phys., 1978, V. 11 №17, P. 3115–3123.
- [147] O. A. Baschenko, V. I. Nefedov. *Relative Intensities in X-Ray Photoelectron Spectra. Part VII. The Effect of Elastic Scattering in a Solids on the Angular Distribution of Photoelectrons Escaping from Samples Covered with the Films of Various Thickness*. J. of Electron Spectrosc. and Rel. Phen., 1980, V. 21, №2, P. 153–169.
- [148] M. Fink, A. C. Yates. *Theoretical Electron Scattering Amplitudes and Spin Polarizations. Selected Targets, Electron Energies 100 to 1500 eV*. Atomic Data, 1970, V. 1, P. 385–456.
- [149] M. Fink, J. Ingram. *Theoretical Electron Scattering Amplitudes and Spin Polarizations. Electron Energies 100 to 1500 eV. Part II. Be, N, O, Cl, V, Co, Cu, As, Nb, Ag, Sn, Sb, I, and Ta Targets*. Atomic Data, 1972, V. 4, P. 129–207.
- [150] H. Kanter. *Slow-Electron Mean Free Paths in Aluminium, Silver and Gold*. Phys. Rev., 1970, V. 1, №2, P. 522–536.
- [151] R. L. Petry. *Critical Potentials in Secondary Electron Emission from Iron, Nickel and Molybdenum*. Phys. Rev., 1925, V. 26, P. 346–359.
- [152] И. М. Бронштейн, Б. С. Фрайман. *Вторичная электронная эмиссия*. Наука, Москва, 1969, 407 с.
- [153] В. В. Иванов. *Методы вычислений на ЭВМ*. Наукова Думка, Киев, 1986, 583 с.
- [154] В. И. Нефедов, Ю. А. Тетерин, Т. Райх, Х. Ниче. *Определение межатомных расстояний в урановых соединениях по расщеплению $U_{6p_{3/2}}$ -уровня*. Доклады Академии Наук, 1996, Т. 348, №5, С. 634–636.
- [155] Л. В. Володько, А. И. Комяк, Д. С. Умрейко. *Ураниловые соединения. Спектры и строение. Том 1*. Изд-во БГУ им. В. И. Ленина, Минск, 1981, 431 с.
- [156] V. A. Gubanov, A. Rosen, D. E. Ellis. *Electronic structure and bonding in ThO_2 and UO_2* . Sol. St. Comm., 1977, V. 22, №4, P. 219–222.
- [157] V. A. Gubanov, A. Rosen, D. E. Ellis. *Electronic Structure of Mono- and Dioxides of Thorium and Uranium*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, V. 41, №7, P. 975–986.

- [158] Н. П. Клепиков, С. Н. Соколов. *Анализ и планирование экспериментов методом максимального правдоподобия*. Наука, Москва, 1964, 185 с.
- [159] С. Y. Yang, K. H. Jonson, J. A. Horsley. *Relativistic X_α -scattered-wave calculation for uranyl ion*. J. Chem. Phys., 1978, V. 68, N°3, P. 1001–1005.
- [160] J. H. Wood, M. Boring, S. B. Woodruff. *Relativistic Electronic Structure of UO_2^{++} , UO_2^+ and UO_2* . J. Chem. Phys., 1981, V. 74, N°9, P. 5225–5233.
- [161] P. F. Walch, D. E. Ellis. *Effects of Secondary Ligands on the Electronic Structure of Uranyls*. J. Chem. Phys., 1976, V. 65, N°6, P. 2387–2392.
- [162] В. А. Глебов, В. С. Нефедов. *Электронное строение и свойства уранильных соединений. Квазирелятивистский расчет МО ЛКАО уранила*. Координационная химия, 1981, Т. 7, N°11, С. 1664–1672.
- [163] В. А. Глебов, В. С. Нефедов. *Электронное строение и свойства уранильных соединений. Распределение зарядов и природа связей в группировке уранила*. Координационная химия, 1981, Т. 7, N°11, С. 1673–1681.
- [164] J. C. Halle, H. H. Lo, W. L. Fite. *Ionization of uranium atoms by electron impact*. Phys. Rev., 1981, V. 23A, N°4, P. 1708–1716.
- [165] В. Н. Герасимов. *Предложение по расширению энергетического диапазона (0–3) кэВ спектрометра HP5950A до 0–10(20) кэВ с целью использования в прецизионной конверсионной спектроскопии*. ВАНТ, Сер. Ядерно-физические исследования, 1990, Вып. 11(19), С. 95–96.
- [166] В. Н. Герасимов, В. В. Харитонов. *Проект модернизации электростатического электронного спектрометра для применения в конверсионной спектроскопии ядерных переходов с энергиями до 30 кэВ*. В кн.: Точные измерения в ядерной спектроскопии. Материалы X Международного семинара по точным измерениям в ядерной спектроскопии (ТИЯС X). С.-Петербург, 1994, С. 72–74.
- [167] R. J. Baird, C. S. Fadley. *X-ray photoelectron angular distributions with dispersion-compensating X-ray and electron optics*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1977, V. 11, P. 39–65.
- [168] Г. Эртль. *Хемосорбция и катализ на металлах (применение методов электронной спектроскопии поверхности)*. В кн.: Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Мир, Москва, 1981, С. 152–194.
- [169] М. В. Гомоюнова. *Фотоэлектронная спектроскопия адсорбированных атомов и молекул*. ЖТФ, 1977, Т. 47, N°4, С. 673–708.
- [170] G. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S. Å. L. Bergström. *Surface analysis and angular distribution in X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1974, V. 4, N°2, P. 93–137.
- [171] K. Persy, N. Gurker. *XPS-investigation of contamination layers*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1978, V. 13, P. 91–95.

- [172] G. Lewis, P. G. Fox. *The thickness of thin surface films determined by photo-electron spectroscopy*. Corrosion Science, 1978, V. 18, P. 645–650.
- [173] M. F. Ebel, M. Schmid, H. Ebel, A. Vogel. *Reduced thickness of contamination layers determined from C1s- and CKVV-lines*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1984, V. 34, P. 313–316.
- [174] Т. Райх, В. И. Нефедов. *Рентгеноэлектронный анализ поверхности с учетом слоя загрязнений*. Поверхность, 1989, №10, С. 58–64.
- [175] T. A. Carlson, G. E. McGuire. *Study of the X-ray photoelectron spectrum of tungsten-tungsten oxide as a function of thickness of the surface oxide layer*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1972, V. 1, №2, P. 161–168.
- [176] М. П. Сих. *Количественная Оже- и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*. В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Ред. Д. Бриггс, М. П. Сих. Мир, Москва, 1987, С. 203–243.
- [177] D. R. Penn. *Quantitative chemical analysis by ESCA*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1976, V. 9, №1, P. 29–40.
- [178] Справочник по специальным функциям. Ред. М. Абрамовиц и И. Стиган. Наука, Москва, 1979.
- [179] J. E. Castle, R. H. West. *Sensitivity factors, cross-sections and resolution data for use with the SiK α X-ray source*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1980, V. 19, №4, P. 409–428.
- [180] S. M. Hall, J. D. Andrade, S. M. Ma, R. N. King. *Photoelectron mean free paths in barium stearate*. J. of Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1979, V. 17, №3, P. 181–189.
- [181] D. A. Shirley. *High-resolution X-ray photoelectron spectrum of the valence band of gold*. Phys. Rev. B, 1972, V. 5, №5, P. 4702–4714.
- [182] А. П. Кучеров. *Вычисление величин, характеризующих спектральные полосы*. Журн. Прикл. Спектроскопии, 1984, Т. 41, №1, С. 79–82.
- [183] А. Д. Панов. *Автоинтерактивная программа для разложения сложных контуров на отдельные линии. Описание и инструкция по эксплуатации*. Отчет ИАЭ 50.05/100, 1987, 91 с.
- [184] А. Д. Панов. *Автоинтерактивная программа для разложения сложных контуров на отдельные линии*. ВАНТ, Сер. Общая и ядерная физика, 1988, Вып. 2(42), С. 92.