

## ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ГАЗОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ\*

Л. О. Брокуэй, Калифорния, США

## I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение явлений, происходящих при столкновениях электронов с материей, начато было Ленардом<sup>1</sup> \*\* более чем 40 лет назад. Однако применение экспериментов подобного рода к исследованию структуры вещества стало возможным лишь после трех событий, имевших место 30 годами позднее. Первым из этих событий явились наблюдения Дэвиссона и Кунсмэна<sup>2</sup> над рассеянием электронов поверхностью поликристаллического никеля. Результаты этих наблюдений вместе с результатами более поздних опытов Дэвиссона и Джермера<sup>3</sup> над рассеянием электронов монокристаллами никеля позволили обнаружить интерференционные эффекты, имеющие место при рассеянии электронов. Вторым событием была предложенная де-Броглем<sup>4</sup> теория, связавшая с движением материальной частицы распространение некоторой характеристической волны, частота которой определяется массой и скоростью частицы. Третьим крупным событием данного периода было создание Гейзенбергом и Шредингером современной квантовой механики, на основании которой удалось дать более или менее полный теоретический вывод зависимости между интенсивностью электронного луча и углом рассеяния его от атома или молекулы.

Вскоре после работ Дэвиссона и де-Брогля, Томсон<sup>5</sup> и Кикучи<sup>6</sup> попытались применить дифракцию электронов к изучению кристаллической структуры. Томсон в своих опытах направлял на листочки золота, серебра, алюминия и других веществ пучок электронов, обладавших большими скоростями (от 30 до 50 kV), и нашел, что „длина волны“ его электронных лучей определялась соотношением де-Брогля и что диаметры колец на полученных им дебаевских электронограммах различных веществ могли быть объяснены на основании структур, определенных ранее рентгеновским путем. Кикучи произвел аналогичные опыты с тонкими пластинками слюды.

В 1929 и 1930 гг. Моттом<sup>7</sup> было выведено в легко применимой форме теоретическое выражение взаимодействия быстрых электронов с атомами. Томсон<sup>8</sup> и Марк и Вирль<sup>9</sup> изучали в то же время „атомный фактор“ для электронов путем измерения относи-

\* Reviews of Modern Physics, 8, 231 (1936), перевод Э. Г. Ананишвили.

\*\* Литература будет приведена в конце статьи.

тельной интенсивности колец на электронограммах, полученных от тонких металлических пленок. В 1931 г. Вирль<sup>10</sup> опубликовал результаты исследования молекулярной структуры 20 различных химических соединений, проведенного путем наблюдения дифракции электронов от молекул их паров. С этого времени метод дифракции электронов от газовых молекул получил всеобщее признание в качестве мощного средства для исследования молекулярной структуры.

Триста пятьдесят работ, появившихся в области электронной дифракции с 1930 г., распадаются на четыре группы.

Первая группа обнимающая, примерно, 50 работ, содержит исследования структуры отдельных молекул. Опыты в них производятся над веществом в газообразном состоянии, с помощью быстрых электронов; выводы этих работ касаются расположения атомов и расстояний между отдельными атомами внутри молекулы. Влиянием электронной структуры здесь можно пренебречь. Эта специальная область дифракции электронов является темой настоящего обзора.

Вторая группа, состоящая, примерно, из 65 работ, обнимает исследования моноатомных газов медленными электронами, обычно при напряжении ускоряющего поля ниже 1000 V. Сюда относится хорошо известный эффект Рамзауэра. Здесь уже распределение электронов в атоме играет важную роль, и объектом исследования являются здесь поперечные сечения атомов; выводы о них делаются на основании распределения интенсивности по углам, с одной стороны, и на основании возбуждения и ионизации атомов бомбардирующими электронами — с другой. Некоторые моноатомные газы<sup>11</sup> также подвергались бомбардировке медленными электронами. Поскольку атомные факторы для медленных электронов не очень хорошо известны, расположение атомных центров (ядер) в молекуле не может быть определено, с помощью дифракции медленных электронов. Ядра оказываются более эффективно защищенными электронной оболочкой в случае медленных электронов, нежели в случае быстрых; как упругое, так и неупругое рассеяние здесь в большей мере, чем для случая дифракции быстрых электронов, определяется электронной структурой молекул. Полное теоретическое истолкование рассеяния имеется только для случая молекулы  $H_2$ <sup>12</sup>. Мы не касаемся в настоящей работе этой области дифракции электронов газовыми молекулами, так как она далека от занимающей нас темы.

Третья группа экспериментов по электронной дифракции, обнимающая на сегодняшний день около 150 публикаций, касается дифракции быстрых электронов твердыми телами, включая сюда кристаллические порошки, монокристаллы металлов и минералов, кристаллические и аморфные органические вещества и поверхностные слои. В этой области наблюдаены некоторые новые типы дифракционных явлений<sup>13</sup>; основной интерес здесь лежит в распределении атомов; новые результаты получены в важной области поверхностных структур. Меньшая способность проникновения

электронов по сравнению с рентгеновскими лучами делает первые особенно удобными для исследования поверхностных свойств. Изучались также „внутренние потенциалы“ кристаллов, обуславливающие различие в скоростях электронов снаружи и внутри кристалла.

К четвертой группе относятся исследования смешанного типа, включая сюда некоторые теоретические стороны вопроса, не затронутые в предыдущих группах, теоретическую и экспериментальную работу по поляризации электронов, определение физических констант, проверку соотношения де-Брогля для очень больших скоростей и т. д.

Перед тем как перейти к подробному обсуждению дифракции электронов газовыми молекулами, следует коснуться интересов, движущих в широком смысле работниками данной области и определяющих содержание предлагаемой работы. Развитие данной области физического эксперимента обуславливалось необходимостью разрешения многочисленных проблем структурной химии, на которые, как оказалось, она могла дать прямой ответ. Примерами таковых являются геометрическая конфигурация изомеров, тетраэдрическое расположение связей в органических соединениях жирного ряда, плоская форма бензольного кольца, углы между валентностями атомов различных элементов и новейшие соображения о взаимной зависимости междядерного расстояния химически связанных атомов и других свойств связи, как например электронной структуры, энергии диссоциации, электрического момента и т. д. В результате, первоначальное использование этого метода свелось к определению структуры молекул.

Углубленной разработке подвергались те особенности эксперимента, на основе которых можно было построить метод определения междоатомных расстояний, дающий достаточно точные результаты и в то же время достаточно простой, чтобы быть примененным на практике к большому числу соединений. Вследствие этих двух требований, предъявляемых к эксперименту, — точности результатов и простоте применения — полное количественное сравнение теоретических и наблюдаемых интенсивностей рассеяния не могло быть проведено.

Лишь в случае бензола<sup>11</sup> сравнение относительных интенсивностей было проведено для непрерывного ряда углов отражения. В разделе IV, где рассматривается методика расшифровки электронограмм, будет показано, что снимок, позволяющий судить о точности теоретических формул распределения интенсивности отраженных электронов, неприменим для определения междоатомных расстояний.

Интересы, нами обрисованные, определили направление работы, проделанной в данной области. Последующее изложение имеет в виду в равной мере как будущих работников, интересы которых совпадают с только что описанными, так и всех желающих получить общее представление о предмете или вынести независимое суждение о ценности полученных результатов. За исключением дифракции медленных электронов, мы не опустили в нашем обзоре ни одного случая рассеяния электронов газовыми молекулами.

## II. ТЕОРИЯ

## Упругое рассеяние от атомов

Требуется вывести теоретическое выражение эффекта интерференции электронов, рассеянных различными атомами в молекуле. Для этого мы рассмотрим сначала случай упругого рассеяния электронов и затем соединенный эффект всех различных видов неупругого рассеяния. Для случая упругого рассеяния мы будем рассматривать сначала один атом, а затем группу атомов с фиксированными относительными положениями. Нижеследующее решение задачи о рассеянии от одного атома приведено в той форме, в которой оно было впервые дано Моттом<sup>7</sup>.

Пусть имеется однородный электронный луч, движущийся в определенном направлении в свободном от поля пространстве. Электроны рассеиваются атомом, представляемым в виде небольшой области, внутри которой имеется центральное силовое поле; распределение рассеянных электронов наблюдается на большом расстоянии от атома. Если обозначить через  $r$  расстояние от наблюдательного пункта до атома, через  $\theta$  — угол между направлениями падающего и отраженного электрона и через  $N$  — число электронов в падающем луче, проходящих сквозь единицу площади сечения луча в единицу времени, то количество электронов, падающих на элементарную площадку  $dS$  в единицу времени, выражается формулой:

$$NI(\theta) \frac{dS}{r^2} \equiv NI(\theta) d\omega,$$

в которой  $I(\theta)$  — неизвестная функция, которую нужно определить. Для решения задачи прибегают к помощи шредингеровского уравнения амплитуды:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [W - V(x, y, z)] \psi(x, y, z) = 0. \quad (1)$$

Символ  $\nabla^2$  обозначает здесь собою оператор  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  в декартовых координатах. Функция  $\psi$ , являющаяся решением задачи, выражается в координатах  $x$ ,  $y$  и  $z$  с началом в центре атома, а  $|\psi|^2$  представляет собой распределение электронов как в падающем, так и в отраженном лучах.  $W$  обозначает кинетическую энергию электронов луча и остается неизменной по величине при столкновении. Величина  $W$  определяется потенциалом, приложенным при получении луча для ускорения электронов.  $V$  представляет собою потенциальную энергию взаимодействия электрона с заряженными частицами, составляющими атом, и по предположению являются функцией одного лишь  $r$ , т. е. атом предполагается обладающим сферической симметрией.

Уравнение амплитуды, решения которого независимы от времени, использовано здесь потому, что нас интересует  $|\psi|^2$  для устойчивого состояния, или, иными словами, потому что  $W$  остается

постоянным в течение всего процесса рассеяния. Использование фактора  $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$  в сочетании с получаемыми нами решениями, как известно, ведет к удовлетворительным решениям волнового уравнения Шредингера, учитывающим и время, но, поскольку нас интересует лишь вероятное распределение электронов, мы пренебрежем фактором времени.

Для больших  $r$  решение уравнения (1) должно иметь следующую форму:

$$\psi \sim e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta). \quad (2)$$

Первый член представляет собой здесь падающую плоскую волну, распространяющуюся вдоль оси  $z$ , и является решением уравнения свободного электрона

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (3)$$

Уравнение (3) имеет форму классического волнового уравнения, и постоянная  $k^2$ , являющаяся функцией  $W$ , может быть связана с длиной волны луча следующим соотношением:

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m W}{h^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}.$$

Выражая кинетическую энергию через скорость и массу, мы получаем соотношение де-Броглия:

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Второй член уравнения (2) представляет собой отраженную волну и, следовательно,

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2.$$

Если переписать уравнение (1) в форме

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi, \quad (4)$$

то наиболее общее решение может быть написано в следующей форме<sup>15</sup>:

$$\psi_0 = \psi_0 - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' \psi' d\tau', \quad (5)$$

где  $\psi_0$  есть общее решение уравнения (3).

Если считать, что интеграл в уравнении (5) представляет собой отраженную волну, то количества, находящиеся под знаком инте-

грала, допускают следующее истолкование. Вектор  $\mathbf{r}$  распространяется на элемент объема  $d\tau'$ , содержащий рассеивающее вещество.  $V'$  и  $\psi'$  представляют собой соответственно  $V(x', y', z')$  и  $\psi(x', y', z')$ . Тогда подинтегральное выражение представляет собой амплитуду и фазу в точке  $\mathbf{r}$  элементарной волны, испытавшей рассеяние в  $d\tau'$  и обладающей на расстоянии от атома, равном единице, амплитудой  $\frac{2\pi m}{\hbar^2} V'\psi' d\tau'$ . Интеграл представляет собой результат суммирования элементарных волн, рассеянных всем рассеивающим веществом, и распространяется по всему объему, в котором  $V(x', y', z')$  отлично от нуля. Координаты со штрихом в уравнении (5) относятся, таким образом, к атому, координаты же без штриха — к рассеянной волне. Рис. 1 показывает отношение координат.

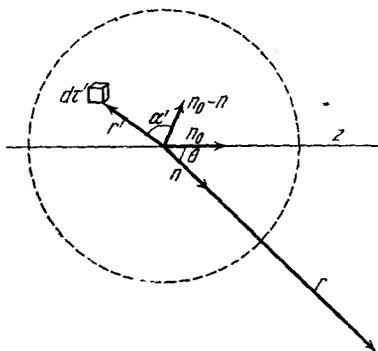


Рис. 1. Координаты при атомном рассеянии

Соответственной асимптотической формой, как во второй части уравнения (2). Так как наблюдательный пункт предполагается всегда на большом расстоянии от атома, то  $r > r'$ , и мы можем написать

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sim r - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}',$$

интеграл превращается тогда в

$$-\frac{2\pi m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}'} V'\psi' d\tau'. \quad (6)$$

Соответственным образом асимптотическая форма уравнения (5) для большого  $r$  имеет вид уравнения (2), в котором

$$f(\vartheta) = \frac{2\pi m}{\hbar^2} \int e^{-ik \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}'} V'\psi' d\tau'. \quad (7)$$

Этот интеграл является функцией уже одного  $\vartheta$ , так как координаты без штриха появляются в нем только в форме  $\frac{\mathbf{r}}{r}$  единичного

Первый член уравнения (5) должен представлять собой падающую волну. Это совместимо с определением  $\psi_0$ , т. е. решением уравнения (3), и мы можем выбрать бесконечную плоскую волну, распространяющуюся вдоль оси  $z$ , так что

$$\psi_0 = e^{ikz}.$$

Условие приемлемости уравнения (5) в качестве решения заключается в том, что интеграл в правой части должен обладать соответственной асимптотической формой, как во второй части

вектора, составляющего угол  $\vartheta$  с направлением падающего луча.

Для вычисления интеграла (7) требуется теперь привлечь на помощь борновское приближение;  $\psi'$  состоит из двух частей:  $\psi_0'$  и интеграла, соответствующего интегралу уравнения (5). Приближение Борна состоит в том, что пренебрегают интегральным выражением, т. е. принимают

$$\psi' \sim \psi_0' = e^{ikz'}. \quad (8)$$

Это равносильно утверждению, что внутри атома амплитуда падающей волны значительно больше амплитуды рассеянной волны, или, что волна, рассеянная одной частью атома, не может быть больше рассеяна другой его частью. Далее принимается, что при рассеянии не происходит сдвига фаз. Ограничения, налагаемые на конечный результат подобным приближением, рассматриваются ниже.

Если мы примем  $z' = \mathbf{n}_0 \mathbf{r}'$ , где  $\mathbf{n}_0$  есть единичный вектор, совпадающий с осью  $z$ , и если  $\mathbf{n}$  представляет собой единичный вектор  $\frac{\mathbf{r}}{r}$ , то подстановка (8) в (7) дает

$$f(\vartheta) = \frac{2\pi m}{\hbar^2} \int e^{ik(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}) \mathbf{r}'} V' d\tau'. \quad (9)$$

Чтобы провести интегрирование, прежде всего перепишем показатель. Так как  $\vartheta$  есть угол между  $\mathbf{n}_0$  и  $\mathbf{n}$ , абсолютная величина  $\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}$  равна  $2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ , и

$$k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}) \mathbf{r}' = 2k \sin \frac{\vartheta}{2} r' \cos \alpha',$$

где  $\alpha'$  есть угол между  $\mathbf{r}'$  и вектором  $(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})$ . Принимая этот вектор за полярную ось и опуская штрихи, интегрируем выражение (9):

$$\begin{aligned} f(\vartheta) &= \frac{2\pi m}{\hbar^2} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty e^{i2k \sin \frac{\vartheta}{2} r \cos \alpha} V(r) r^2 dr = \\ &= \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} V(r) r^2 dr, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$s = 2k \sin \frac{\vartheta}{2} = 4\pi \sin \frac{\vartheta}{2} \cdot \frac{1}{\lambda}.$$

Так как  $V(r)$  представляет собой потенциал поля, создаваемого атомом, то его можно выразить через плотность заряда в атоме:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{|\varrho(r')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'. \quad (11)$$

Первый член в полученном выражении обязан своим происхождением ядру с зарядом  $Ze$ , второй зависит от распределения электронов в атоме;  $\varphi(r')$  является решением уравнения Шредингера для атома со сферическим распределением заряда.

Выражение (11) можно подставить в (10), после чего конечный результат достигается путем двукратного интегрирования по частям. Другой способ, приводящий к тому же результату, основан на использовании следующей формулы Бете<sup>16</sup>:

$$\int \frac{e^{ik(n_0-n)r}}{|r-r'|} d\tau = \frac{4\pi e^{j(n_0-n)r'}}{k^2|n_0-n|^2}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (11) в (9) и упрощая с помощью формулы (12), получаем<sup>17</sup>:

$$\begin{aligned} f(\vartheta) &= \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{\hbar^2} \frac{1}{s^2} \left[ Z - 4\pi \int_0^\infty |\varphi(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \right] = \\ &= \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{\hbar^2} \frac{Z - F(\vartheta)}{s^2}; \\ s &= 4\pi \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$F(\vartheta) = 4\pi \int_0^\infty |\varphi(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr.$$

Полное решение задачи имеет вид

$$\psi = e^{ikz} + \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{\hbar^2} \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \cdot \frac{Z - F}{s^2}. \quad (14)$$

$F$  идентично с атомным фактором для рентгеновских лучей; значения его подсчитаны для всех атомов<sup>18</sup>. Благодаря тому, что свойства функции  $F$  уже изучались раньше, уравнение (13) является особенно удобной формой теоретического выражения эффекта рассеяния электронов от атома.

$F(\vartheta)$  стремится к нулю при возрастающем  $s$ , так что для малых длин волн (электроны с большими скоростями) и больших углов рассеяния происходит преимущественно от ядер; иными словами, те из числа электронов, проникающих в атом, которые пролетают ближе к ядру, рассеиваются под большими углами.

При  $\vartheta = 0$   $F(\vartheta)$  становится равным  $Z$ , но  $f(\vartheta)$  остается конечным, что можно проверить посредством аналитического выражения  $\varphi(r)$  для водородоподобных атомов с экранирующими константами<sup>18b</sup>.

### Применимость борновского приближения

Чтобы вывести теоретически условия применимости борновского приближения, нужно получить точное решение задачи и сравнить его с решением, полученным приближенным методом. Для нашей сегодняшней цели достаточно будет сослаться на книгу Мотта и Мэсси<sup>17</sup>, где в главе II проведено полное решение задачи, а в главе IV сравниваются результаты точного и приближенного методов. Условие, выведенное там, заключается в том, чтобы

$$\frac{4\pi^2 m}{h^2} \int V(r) [j_{n+\frac{1}{2}}(kr)]^2 r dr < 1 \text{ для любого } n. \quad (14a)$$

$V(r)$  здесь — потенциал поля атома, а  $j_{n+\frac{1}{2}}(kr)$  — бесселева

функция, получающаяся при разворачивании  $\frac{\sin sr}{sr}$ . Индекс  $n$  обозначает последовательные члены бесконечного ряда, входящего в точное выражение  $f(\theta)$ . Мотт и Мэсси указывают, что условие (14a) зачастую оказывается слишком строгим, так как в некоторых случаях оно нарушается для немногих первых значений  $n$ , не внося заметного расхождения между результатами точной формулы и борновского приближения.

Так как  $V$  рассматривается в качестве небольшого возмущающего потенциала, следует ожидать, что борновское приближение окажется более точным для высоких значений энергий бомбардирующих электронов. Количественный подсчет<sup>19</sup> показывает, что условию (14a) для случая рассеяния легкими атомами достаточно хорошо удовлетворяют значения энергии электронов в несколько сот вольт. Для атомных номеров около 50 и выше требуются уже энергии порядка 10 000 V. Так как почти все исследования молекулярной структуры дифракцией электронов проводились с помощью полей в 40—50 kV, то борновское приближение не создает здесь никаких затруднений, и поэтому формула, получающаяся с его помощью, обладает явным преимуществом перед точной формулой, приведенной в предыдущем разделе, применение которой к интересующим нас задачам требует затраты чрезвычайно большого труда.

### Упругое рассеяние от молекул

Наблюдение дифракции электронов от газовых молекул производят при следующих экспериментальных условиях: первичный луч падает на большое число молекул, взаимная ориентация которых совершенно произвольна. Концентрация молекул газа достаточно мала, чтобы каждая молекула могла рассеивать независимо от других. При теоретическом рассмотрении рассеяния сначала вычисляют эффект для одной молекулы с определенной фиксирован-

ной ориентацией и затем берут средний результат для всех возможных ориентаций. Движением молекулы во время процесса рассеяния можно пренебречь.

В каждой молекуле содержится  $m$  атомов, рассеивающих электроны согласно уравнению (14). Чтобы это было возможным, необходимо сделать допущение, что функция  $V$  для каждого атома независима от других атомов и что она остается сферически симметричной. В действительности, наличие химических связей делает эти допущения неверными, но при рассеянии быстрых электронов электронная структура молекулы или составляющих ее атомов играет лишь очень незначительную роль.

Согласно (14), амплитуда и фаза рассеянной волны даются выражением  $\frac{e^{ikr}}{r} f(\vartheta)$ . Если перенести начало координат внутрь молекулы (при этом, в общем случае оно не совпадает с центром какого-либо атома) и обозначить  $i$  й атом индексом  $i$ , то волна, рассеянная  $i$ -ым атомом, будет

$$\psi_i = e^{\frac{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}} e^{ikz_i} f_i(\vartheta),$$

где  $\mathbf{r}$  представляет собой радиус-вектор пункта наблюдения, а  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор центра  $i$ -ого атома. Множитель  $e^{ikz_i}$  необходим, так как фаза рассеянной волны находится в зависимости от фазы падающей волны (рис. 2).

Как и раньше,  $r > r_i$ , так что

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| \sim r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i,$$

где  $\mathbf{n}$  представляет собой единичный вектор направления  $\mathbf{r}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \psi_i &= \frac{e^{ikr}}{r} e^{ikz_i - nr_i} f_i(\vartheta) = \\ &= \frac{e^{ikr}}{r} e^{ik(n_0 - \mathbf{n})r_i} f_i(\vartheta). \end{aligned}$$

Суммируя рассеянные отдельными атомами волны, мы получим волну, рассеянную молекулой:

$$\Psi = \sum_i \psi_i = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_i e^{ik(n_0 - \mathbf{n})r_i} f_i(\vartheta). \quad (15)$$

Так как фазы волн, рассеянных отдельными молекулами, находятся в совершенно произвольном соотношении, то чтобы получить средний результат для всех возможных ориентаций, нужно

взять среднюю квадратичную амплитуд отдельных молекул. Соответственным образом прежде всего получаем выражение для

$$I = \Psi \Psi^* = \frac{1}{r^2} \left[ \sum_i e^{ik(n_0 - n) r_i} f_i(\theta) \right]^2 = \\ = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j e^{ik(n_0 - n) r_{ij}}, \quad (16)$$

где  $r_{ij} = r_i - r_j$  — расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами в молекуле.

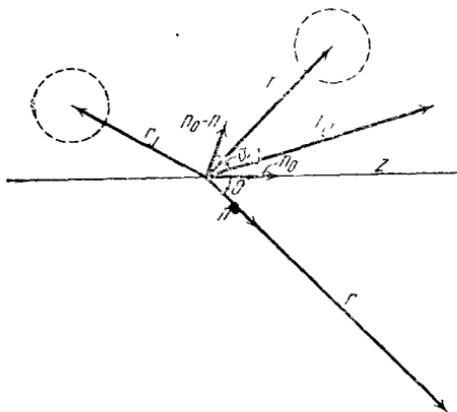


Рис. 2. Координаты при молекулярном рассеянии

Ориентация молекулы может определяться любым из векторов  $r_{ij}$ . Средний результат получается путем интегрирования каждого члена двойной суммы по переменному углу в сферических полярных координатах, принимая вектор  $(n_0 - n)$  за полярную ось:

$$I(\theta) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha_{ij} \int_0^\pi d\beta_{ij} e^{isr_{ij} \cos \alpha_{ij}} = \\ = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (17)$$

где

$$f_i = \left( \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right) \cdot \left( \frac{Z - F_i}{s^2} \right), \\ s = \frac{4\pi \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)}{\lambda},$$

и  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами.

Эта формула (за исключением фактора  $f_i$ ) была выведена Дебаем<sup>20</sup> и, независимо от него, Эренфестом<sup>21</sup> в 1915 г. для случая рассеяния рентгеновских лучей молекулами.

Из уравнения (17) явствует, что  $I(\theta)$  является функцией строения молекулы. Суммирование распространяется на все атомы, так что расстоянию между любыми двумя ядрами соответствует определенный член суммы. Члены, в которых  $i = j$ , приводятся к  $f_i^2$ .

### Неупругое рассеяние

Неупругое рассеяние может происходить несколькими путями; молекула может быть поднята на один из уровней, соответствующих возбужденному электронному состоянию (что может привести к диссоциации молекулы, но не обязательно); она может, потеряв электрон, оказаться ионизированной, или, наоборот, в случае бомбардировки очень медленными электронами даже приобрести электрон; наконец, молекула может претерпеть изменение колебательной или вращательной энергии. Интересующим нас вопросом является поведение электронного луча при процессах рассеяния, сопровождающихся подобными энергетическими изменениями. Особенно интересным при изучении молекулярной структуры методом электронной дифракции является вопрос о когерентности рассеянных волн, или, иначе говоря, о появлении при неупругом рассеянии интерференционных эффектов, зависящих от строения молекулы.

Ответ на этот вопрос вытекает уже из того обстоятельства, что наблюдаемый при эксперименте эффект представляет собой соединенный эффект всех неупругих процессов. Интерференционные эффекты имеют место<sup>22</sup>, когда все молекулы возбуждаются до одного определенного состояния и длина волны всех рассеянных электронов испытывает одинаковое изменение. Однако, принимая во внимание, что в действительности возбуждение молекул происходит до всевозможных уровней выше нормального, соединенный эффект рассеяния должен привести к некогерентности рассеянного луча. Возбуждение молекул до состояний, соответствующих смежным уровням колебательной и вращательной энергий без нарушения электронной структуры может иметь место, если энергия бомбардирующих электронов меньше некоторого минимума, необходимого, чтобы вызвать электронные изменения. В случае быстрых электронов (т. е. электронов с энергией, превышающей наибольший ионизационный потенциал самого тяжелого атома в молекуле) оказывается уже невозможным говорить о поднятии молекул лишь до небольшого числа определенных энергетических уровней. Поэтому неупругое рассеяние будет при этих условиях некогерентным, и никаких дифракционных эффектов, связанных со структурой молекул, наблюдаться не будет.

Тем не менее желательно было бы получить выражение распределения по углам неупруго рассеянных электронов, поскольку они дают на электронограмме фон, который необходимо учитывать

при расшифровке наряду с дифракционной картиной упруго рассеянных электронов. Полного расчета для суммарного эффекта неупругого рассеяния от молекул еще не имеется. Однако вероятно, что рассматривая рассеяние от каждого атома в отдельности и затем суммируя по всем атомам в молекуле, можно вывести результат, не отличающийся в значительной мере от действительности. Подобное решение дано было Морзе<sup>23</sup>, показавшим, что выражение некогерентного рассеяния для рентгеновских лучей, выведенное Гейзенбергом<sup>24</sup>, применимо и для быстрых электронов, если умножить его на фактор рассеяния от одного электрона,  $(\sin \frac{\theta}{2})^{-4}$ .

Обобщенное выражение интенсивности рассеянного луча, учитывающее изменение длины волны, имеет вид

$$I(\theta) = \sum_l A^2 \frac{k_l}{k_0} \left[ \int \Phi_l^*(\mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i(k_l \mathbf{n} - k_0 \mathbf{n}_0) \mathbf{r}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right]^2. \quad (18)$$

Координаты  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  являются соответственно координатами атомного и бомбардирующего электронов;  $k_0$  и  $k_l$  представляют собой волновые числа,  $\frac{2\pi}{\lambda_0}$  и  $\frac{2\pi}{\lambda_l}$ , до и после столкновения;  $\Phi_l^*(\mathbf{r})$  — волновая функция, описывающая состояние атома после столкновения, а  $\Phi_0(\mathbf{r})$  — та же функция до столкновения с электроном.  $V$  представляет собой потенциал бомбардирующего электрона в поле атома;  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}_0$ , как и раньше, являются единичными векторами направлений падающего и отраженного лучей. Индексы  $l$  обозначают различные состояния возбуждения; суммирование распространяется на все возможные состояния. Индекс  $0$  относится к начальному состоянию, которое мы можем считать нормальным состоянием молекулы. Это выражение содержит в себе и упругое рассеяние, поскольку при  $l=0$  оно приводится к формуле, выведенной выше.

Уравнение (18) легко выводится из уравнения Шредингера для полной системы, т. е. волнового уравнения, содержащего в неявной форме координаты как атомного, так и падающего электронов, и в котором член, представляющий собой энергию, является суммой энергий атома в его нормальном состоянии и кинетической энергии падающего электрона. Предполагается, что в решения входят функции падающего электрона и другие функции для атома. Выражая общее решение в „интегральной“ форме и пользуясь борновским приближением, можно получить уравнение (18).

Морзе вывел уравнение (18) для случая быстрых электронов, когда  $k_l$  можно считать равным  $k_0$ . Результат имеет вид

$$I(\theta) = \left( \frac{8\pi^2 m \epsilon^2}{\hbar^2} \right)^2 \left\{ \frac{(Z - F)^2}{s^4} + \frac{S(v)}{s^4} \right\}. \quad (19)$$

Первый член в точности совпадает с выражением, полученным выше для интенсивности упруго рассеянной волны (ср. уравнение

(14), а второй член содержит  $S(\vartheta)$ , функцию некогерентного рассеяния для рентгеновских лучей, выведенную Гейзенбергом. Бевилогуа<sup>25</sup> подсчитал значения  $\left(\frac{S}{Z}\right)$ , рассматривая последнее как функцию от  $v = sb$ , где  $b = \frac{0,176}{Z^3}$ .  $S$  стремится к нулю вместе с  $\vartheta$  и возрастает до величины  $Z$  при больших углах.  $\frac{S}{s^4}$ , напротив, достигает очень большой конечной величины при  $\vartheta = 0$  и быстро уменьшается при возрастании угла. Поведение обоих членов (19), таким образом, является весьма сходным.

Полное выражение эффекта дифракции быстрых электронов от газовых молекул имеет вид

$$I(\vartheta) = I_0 \left( \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \left\{ \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} + \sum_i \frac{S_i}{s^4} \right\}, \quad (20)$$

причем  $I(\vartheta) d\omega$  равно числу электронов, рассеянных в пределах пространственного угла  $d\omega$  в единицу времени;  $I_0$  равно числу электронов, проходящих сквозь единицу площади сечения падающего луча в единицу времени;  $f_i = \frac{(Z-F)_i}{s^2}$  — атомный фактор для электронов;  $Z$  — атомное число;

$$F = 4\pi \int_0^\infty |\varphi(r)|^2 \left( \frac{\sin sr}{sr} \right) r^2 dr,$$

атомный фактор для рентгеновских лучей<sup>18</sup>;  $s = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ ;  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами молекулы;  $S$  — табличное значение функции неупругого рассеяния<sup>25</sup>. Применение этой формулы к изучению молекулярной структуры рассматривается в разделе IV.

### Температурный эффект

Эффект тепловых колебаний атомов при рассеянии рентгеновских лучей газовыми молекулами исследован Джемсом<sup>26</sup>. Результаты его теоретических соображений применимы и к дифракции электронов. Джемс показывает, что привносимое тепловыми колебаниями изменение как когерентной, так и некогерентной интенсивности может быть выражено температурным фактором, вводимым в когерентные члены формулы (20). Этот фактор равен  $e^{-A}$  где

$$A = 8\pi^2 \overline{\delta r_{ij}^2} \left( \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} \right)^2.$$

Среднее квадратичное изменение расстояния  $r_{ij}$  между двумя атомами  $\overline{\delta r_{ij}^2}$  является функцией температуры. Когда  $i=j$ ,  $\delta r_{ij}=0$  и температурный фактор становится равным единице. Для различных друг от друга значений  $i$  и  $j$ ,  $e^{-A}$  — меньше единицы и уменьшается с увеличением угла. Формула интенсивности с учетом температурного фактора имеет вид:

$$I = K \left\{ \sum_i f_i^2 + \sum_i \sum_j' f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} e^{-A} + \sum_i \frac{S_i}{s^4} \right\}.$$

Влияние температурного фактора сказывается лишь на относительно небольшой части суммарной интенсивности, именно, на тех членах двойной суммы со штрихом в приведенной формуле, в которых  $i \neq j$ .

Джэмс подсчитал  $\overline{\delta r_{ij}^2}$  исходя из координат атомов в двухатомных молекулах и тетраэдрических молекулах типа  $\text{XY}_4$ . Воспользовавшись частотами, полученными из спектроскопических наблюдений, он подсчитал  $\overline{\delta r_{ij}^2}$  при различных температурах для молекул  $\text{CCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Так как подсчитанное изменение интенсивности очень незначительно, Джэмс не смог обнаружить температурный эффект на рентгенограммах паров  $\text{SiCl}_4$ , снятых при 100 и 300°С. Аналогичные опыты с  $\text{CCl}_4$ , произведенные ван-дер Гринтеном<sup>27</sup> дали также отрицательный результат.

Очевидно, что при дифракции электронов от газовых молекул температурный эффект должен быть также незначительным. Дегар, Пиерар и ван-дер-Гринтен устанавливают в недавно опубликованной заметке<sup>28</sup>, что при расшифровке электронограммы  $\text{CCl}_4$  поправка на температурный фактор необходима для объяснения интенсивностей во внешней части электронограммы. Во всяком случае при измерении межуатомных расстояний с помощью дифракции электронов температурный фактор не оказывает влияния на результат.

Следует отметить еще одно обстоятельство: уравнение (20) относится к быстрым электронам, но не содержит релятивистских поправок. Электроны, ускоренные в полях напряжением от 30 до 60 kV, заключаются между верхним и нижним пределами уравнения (20). При вычислении длины волны с помощью соотношения де-Броглия следует пользоваться релятивистским выражением для массы электрона.

### III. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наблюдение дифракции электронов от газовых молекул в принципе не представляет особых трудностей. Электронный пучок заставляет пройти сквозь струю газа и улавливают его каким-либо регистрирующим устройством. На практике приходится для получения четких электронограмм соблюдать ряд различных предосторожностей. Скорость (т. е. длина волны) электронов пучка должна варьировать лишь в очень небольших пределах, и пучок должен

быть хорошо диафрагмированным. Объем пересечения пучка с газовой струей должен быть возможно меньше, а для этого требуется во избежание рассеяния электронов молекулами газа во всем приборе проводить опыт в высоком вакууме. Ввиду того, что вся съемка должна быть произведена в течение долей секунды, регистрирующее устройство почти неизбежно сводится к фотографической эмульсии. Эмульсия должна быть защищена от рентгеновских лучей и от других родов излучения.

Принцип устройства электронографа, применяемого в настоящее время, восходит к конструкции, предложенной еще Вирлем<sup>10</sup>. Прибор состоит из двух частей: разрядной трубки и дифракционной камеры, включая сюда кассету для фотографической пластинки. Разрядная трубка служит источником электронов и сообщается с дифракционной камерой лишь через узкое отверстие в аноде, служащее диафрагмой для электронного пучка. Струя исследуемого газа движется в направлении, перпендикулярном направлению пучка, и частично конденсируется на холодных стенках, частично же удаляется высоковакуумным насосом, соединенным с дифракционной камерой. Кассета устроена таким образом, чтобы можно было последовательно подвести под электронный пучок флуоресцирующий экран и несколько пластинок.

Чтобы лучше иллюстрировать технику эксперимента, мы приведем описание прибора, применяемого в нашей лаборатории, сопровождая кратким объяснением все те части, для которых нам приходилось выбирать между различными конструкциями.

В качестве источника электронов применялись как холодный, так и горячий катоды. В трубке с холодным катодом последний состоит из пластинки с плоской или слегка вогнутой поверхностью. Фокусирование электронного пучка на поверхности анода происходит частично благодаря кривизне поверхности катода. В той части прибора, где находятся оба электрода, поддерживается остаточное давление газа в  $10^{-2}$  мм ртутного столба. При приложении высокого напряжения возникают в результате газового разряда ионы и электроны, причем последние получают ускорение, направленное к аноду. Преимущества, обычно приписываемые разрядным трубкам с холодным катодом, заключаются в простоте их конструкции, в отсутствии цепи накала катода и в автоматическом фокусировании электронного пучка благодаря объемным зарядам в трубке. Большинство исследователей, работающих в данной области, пользовалось разрядными трубками этого типа.

Опыт автора позволяет утверждать, что трубка с горячим катодом допускает лучшее фокусирование пучка, позволяет совершенно независимо управлять напряжением и током и дает устойчивый разряд, не нуждаясь в манипулировании газовыми кранами. При этом потери мощности на аноде составляют, примерно, одну сотую таких же потерь в трубках с холодным катодом. Наконец, при работе с горячим катодом допустимо применение невыпрямленных напряжений. Описываемая ниже разрядная трубка обладает несколькими особенностями.

Собственно катод (рис. 3, *A*) представляет собой вольфрамовую нить сечением около 0,01 мм, изогнутую в форме шпильки для волос. Концы нити зажаты в два зажима, из которых один укреплен на конце 3 мм стержня из монель-металла, а другой на конце такой же 10 мм трубки. Стержень проходит внутри трубки и изолирован от последней стеклянной трубкой со стороны катода и слюдяными прокладками с наружной стороны, причем соединение здесь уплотнено вакуумной замазкой (Glyptal lacquer). Трубка и стержень служат для подводки тока накала нити. Трубка укреплена изолирующим соединением в пластине *C*. В пластине *D*

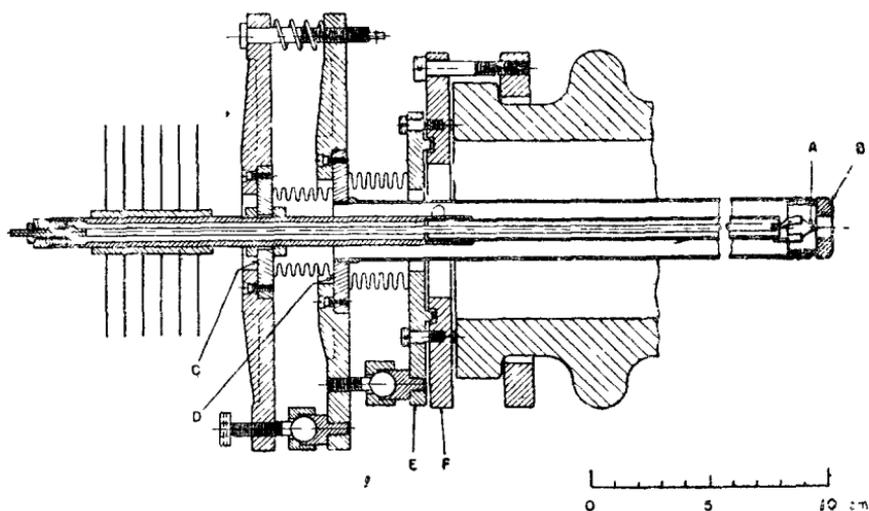


Рис. 3. Катодный комплекс

укреплена трубка из нержавеющей стали диаметром в 25 мм, несущая на внутреннем конце цилиндрическую шапочку *B*, окружающую нить накала. Шапочка эта, снабженная отверстием, диаметр которого равен 6 мм, а глубина — 9 мм, служит для фокусирования электронного пучка на аноде, находящемся на расстоянии, примерно, в 25 мм от катода. Благодаря изолирующему соединению у *C* к цилиндру *B* может быть приложено добавочное напряжение обратного знака по сравнению с нитью, величина которого обычно берется около 200 В. Добавочное напряжение и глубина расположения нити внутри цилиндра подбираются таким образом, чтобы диаметр фокусного пятна на аноде был не больше 1 мм.

Расположение нити внутри цилиндра очень сильно влияет на поведение электронного пучка. В целях удобства регулировки пластина *C*, соединенная с *D* гибким металлическим мехом, крепится к последней в 3 точках: в одной — шаровым шарниром, а в двух других — жесткими пружинами, которые растягиваются упорными вичтами. С помощью длинных изолирующих рукояток винты эти

можно вращать, когда нить находится уже под высоким напряжением, наблюдая эффект регулировки на флуоресцирующем экране в съемочной камере. Пластина *D* прикреплена к *E* таким же точно образом, причем новая пара регулировочных винтов позволяет, перемещая весь катод относительно анода, добиться совмещения фокусного пятна с отверстием в последнем. Пластина *E* крепится четырьмя короткими винтами к *F*, причем соединение уплотнено прокладкой из специальной резины. Благодаря этому последнему соединению весь катодный комплекс может быть с легкостью снят от прибора, и смена нити производится в течение нескольких минут.

Для получения резкой дифракционной картины необходимо, чтобы все электроны пучка обладали одинаковыми или во всяком случае очень близкими скоростями. Добиться этого можно несколькими

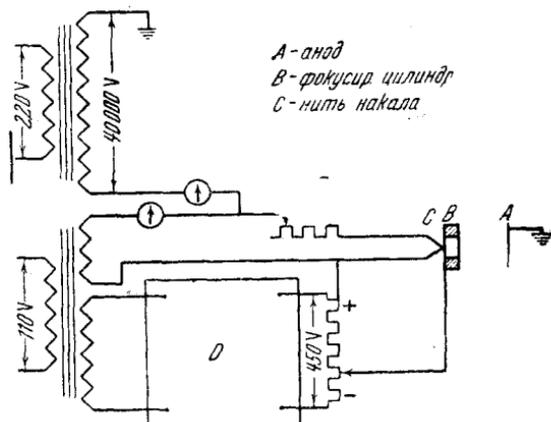


Рис. 4. Схема соединения электронографа

различными способами. Наиболее удобным источником высокого напряжения в настоящее время является трансформатор, в особенности ввиду наличия на рынке недорогих медицинских рентгеновских установок. Вышеописанная трубка может быть включена непосредственно во вторичную цепь подобного трансформатора (рис. 4). Напряжение во вторичной цепи трансформатора приблизительно синусоидально, но разрядная трубка благодаря своему вентилирующему действию гасит половину волны, так что ток проходит лишь в течение половины каждого периода. Электроны, испускаемые нитью в течение этого рабочего полупериода, получали бы всевозможные ускорения — от нуля и до максимальной величины, если бы не добавочный потенциал обратного знака, приложенный к фокусирующему цилиндру. Это обратное напряжение не позволяет электронам оставить катод до тех пор, пока разность потенциалов между нитью и анодом не превысит некоторой минимальной величины. При работе с описанной конструкцией добавочного

потенциала в 400 V оказывалось достаточно, чтобы совершенно погасить пучок при напряжении в 50 kV. Во время работы добавочное напряжение спускают возможно ниже без особого вреда для однородности электронного луча. Проверку можно произвести, наблюдая на флуоресцирующем экране эффект, производимый магнитным полем, или же по резкости колец электронограммы золотой пленки. Ток можно регулировать не меняя добавочного напряжения, простым изменением накала нити. Если высокое напряжение изменяется синусоидально, то ток может проходить в течение шести сотых каждого полупериода, и колебание напряжения не будет превышать  $\frac{1}{2}\%$ . Описанное устройство дает хорошее управление электронным пучком и требует лишь установки для высокого напряжения, имеющейся почти в каждой лаборатории.

При другом способе электронный пучок, прошедший сквозь отверстие в аноде, пропускают через магнитное поле. В том месте магнитного спектра, которое соответствует желаемой скорости электронов, вырезают пучок новой диафрагмой. Этот метод менее удобен, чем предыдущий, и полезный ток при нем составляет лишь небольшую часть общего тока.

Лучше всего пользоваться установками высокого напряжения, дающими выпрямленный ток. Вентили и конденсаторы имеются на рынке, и хотя стоимость оборудования также должна быть принята во внимание, все же постоянный ток имеет два больших преимущества, оправдывающих затраты. Первое преимущество состоит в том, что колебания напряжения могут быть в значительной мере сглажены; если первичное напряжение устойчиво, простая фильтрующая система позволяет поддерживать их на величине не больше  $0,1\%$ . Второе преимущество заключается в возможности непосредственного измерения с большой точностью напряжения поля, определяющего длину волны электронного луча в момент съемки; для этой цели пользуются вольтметром с очень большим сопротивлением.

Параллельно разрядной трубке включают реостаты из высококачественной проволоки сопротивлением, примерно, в 50 мегаомов. О разности потенциалов на полюсах разрядной трубки судят по току в реостатах, или же измеряя падение напряжения на небольшом участке параллельного сопротивления. Вольтметр подобного рода особенно удобен для наблюдения за колебаниями мощности высоковольтной установки. Пульсация выпрямленного напряжения, частота которой равна или вдвое больше частоты переменного тока, питающего трансформатор, может быть сглажена введением достаточной фильтрующей емкости, но колебания в первичной цепи необходимо наблюдать на вольтметре. Колебания эти компенсируют вручную или с помощью вакуумного регулятора, напряжение для которого берут от параллельного сопротивления. Так как абсолютная величина напряжения определяет длину волны электронного луча, которую пользуются при расчете электронограммы, то необходимо произвести градуировку в длинах волн. Отсчет напряжения может производиться по вышеописанному вольтметру высокого сопротивления, и тогда

при допущении, что ускоряющий потенциал сообщает всем электронам пучка эквивалентную кинетическую энергию, длина волны вычисляется из соотношения де-Брогя в релятивистской форме. Формула имеет следующий вид:

$$\lambda = \left(\frac{150}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{h}{(\varepsilon m_0)^2} \left\{1 + \frac{eV}{600m_0c^2}\right\}^{-\frac{1}{2}} \text{ см},$$

$$= \left(\frac{150}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \{1 + 9,834 \cdot 10^{-7} V\}^{-\frac{1}{2}} \text{ \AA},$$

где  $V$  — ускоряющий потенциал в вольтах.

Градуировку измерительного прибора непосредственно в длинах волн можно произвести другим способом, снимая электронограммы золота<sup>5, 9</sup>. На пути пучка помещают золотую пленку, достаточно тонкую, чтобы быть проницаемой для электронов, и получают, ввиду микрокристаллического строения золота, электронограмму порошка, расположение колец которой идентично с расположением колец на обычной дебаевской рентгенограмме. Уравнение Брэгга для кубических кристаллов

$$\lambda = \frac{\left(2a_0 \sin \frac{\theta}{2}\right)}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}$$

позволяет вычислить значение длины волны, соответствующее любому кольцу;  $a_0$  обозначает здесь ребро элементарного куба и равно<sup>29</sup> 4,070 Å;  $\theta$  — угол отклонения (отраженного луча от падающего, обозначаемый при дифракции рентгеновских лучей через  $2\theta$ ), а  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — миллеровские индексы отражающих плоскостей. Для гранецентрированной решетки золота  $h$ ,  $k$ ,  $l$  могут быть только все четными или все нечетными. Табл. 1 показывает, как производится индентирование и вычисление длины волны для электронограммы листочка золота, снятой при ускоряющем напряжении 39,600 V. Для перекрывающихся колец берется среднее значение  $(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$ ; в которое каждая форма входит пропорционально числу ее плоскостей. Градуирование в длинах волн с помощью электронограммы производится для нескольких напряжений и повторяется с промежутками в несколько месяцев для проверки вольтметра.

Для получения четкой дифракционной картины необходимо, как указано выше, чтобы объем пересечения электронного пучка со струей газа был невелик. Ввиду интенсивности взаимодействия электронов с материей оказывается невозможным окружить газовую струю даже самыми тонкими стенками, но, с другой стороны, эта же самая интенсивность взаимодействия позволяет ограничиться столь малыми экспозициями, что поддержание струи газа в течение такого короткого про-

Таблица 1

Вычисление длины волны электронов из электронограммы золота

$$L = 12,91 \text{ см}, a_0 = 4,070 \text{ \AA}$$

Средн. диаметр в мм	(hkl)	$(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\lambda$
6,64	111	1,732	0,02185	0,0604
7,65	200	2,000	0,01476	0,0601
10,81	220	2,828	0,02090	0,0602
12,79	311, 222	3,354	0,02470	0,0600
15,32	400	4,000	0,02967	0,0604
16,87	331, 420	4,415	0,03263	0,0602
18,74	422	4,899	0,0363	0,0603
20,02	511, 333	5,196	0,0388	0,0608
21,85	440	5,657	0,0422	0,0608
22,81	531, 600, 412	5,95	0,0441	0,0603
24,31	620	6,325	0,0470	0,0605
25,62	533, 622	6,60	0,0494	0,0609
27,46	711, 551, 640	7,16	0,0530	0,0603
29,42	731, 553	7,60	0,0568	0,0608
31,65	733, 820, 644	8,22	0,0609	0,0603 $\frac{1}{2}$ проп.
33,48	751, 555, 662	8,68	0,0643	0,0603 $\frac{1}{2}$ проп.
Среднее 0,0604				

межутка времени не представляет никаких трудностей. При этом основная задача заключается в том, чтобы предотвратить распространение газа в дифракционной камере, т. е. в поддержании высокого вакуума ( $10^{-4}$  мм или выше) в пространстве, в которое вводится газ. Камера, разумеется, все время откачивается достаточно мощными диффузионными насосами, но, кроме насосов, необходимо предусмотреть еще какое-либо устройство для конденсации или удаления вводимого газа. При пользовании разрядной трубкой с горячим катодом возникает, кроме того, еще необходимость защиты разрядной трубки от газа, могущего проникнуть из дифракционной камеры.

Рис. 5. показывает конструкцию, употребляемую в нашей лаборатории. Прибор, построенный из трехдюймовой латунной трубы, разделяется на секции, соединяемые с помощью навинченных и приваренных фланцев; фланцы удерживаются вместе устройством из шести толкающих и шести тянущих винтов, с помощью которых нетрудно достичь совпадения осей отдельных секций. Соединения уплотнены резиновыми прокладками и допускают замену секций. Кроме трех изображенных на рисунке секций, прибор содержит еще дифракционную и съемочную камеры для съемки при шифоках

углах и две добавочные секции, служащие для увеличения расстояния от образца до фотоплетки.

Электроны, испускаемые нитью, ударяются в анод *A*. В центре анода имеется отверстие диаметром 0,2 мм, являющееся входом в канал того же диаметра, длина которого равна 15 см. Этот длинный канал вместе с отверстием *B* диаметром 0,4 мм и отверстием *C* диаметром 0,8 мм составляют диафрагмирующую систему. Пучок вырезается длинным и узким каналом, а широкие отверстия задерживают электроны, диафрагмированные краями внутреннего отверстия диафрагмы. Найдено, что при одинаковом электронном токе и одинаковой площади фокусного пятна диафрагма в виде

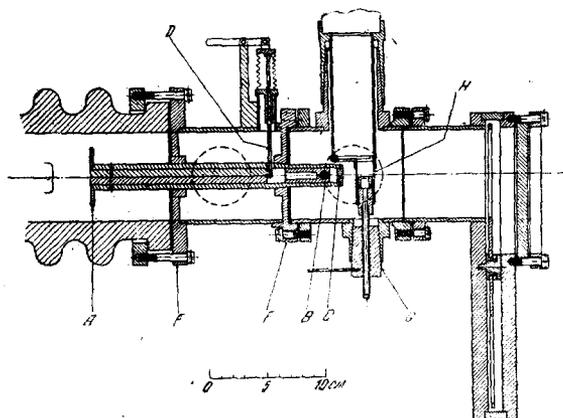


Рис. 5. Диафрагма, дифракционная и съемочная камеры

длинного канала пропускает от 10 до 20 раз больше электронов, нежели две тонкие платиновые пластинки с отверстиями того же диаметра, поставленные друг от друга на расстоянии, равном длине канала. *D* представляет собою стержень, пропущенный через небольшой металлический мех и снабженный снаружи рычагом. Он играет роль затвора, могущего закрывать и открывать отверстие диафрагмы.

Первая секция латунной трубы рис. 5 (между фланцами *E* и *F*) является в сущности частью разрядной трубки. Фланцы *E* и *F* несут диафрагмирующую систему, которую можно в случае необходимости целиком удалить со стороны катода. Отверстие в *F* имеет коническую форму, так что диафрагма всегда занимает строго определенное положение и одновременно закрывает сообщение между дифракционной камерой и разрядной трубкой. Обе камеры сообщаются между собой исключительно только через отверстия *B* и *C*. Секция *EF* присоединена к диффузионному насосу, откачивающему разрядную трубку, через двухдюймовый шланг; расположение эвакуирующего отверстия таково, что небольшое количество газа, попадающее в разрядную трубку, увлечется раньше, чем оно

успеет повлиять на разряд. Убедиться в этом можно по постоянству электронного тока в момент впуска газа в дифракционную камеру. Пластина *E*, несущая такую изолирующую фарфоровую трубку, снабжена четырьмя отверстиями для откачки. Пластина *F* обита свинцом, служащим для защиты съемочной камеры от рентгеновских лучей.

Во вторую секцию прибора вводится трубка, через которую производится выпуск газовой струи. Сопло, изображенное на рисунке, употребляется при работе с веществами, обладающими значительным давлением пара ниже  $40^{\circ}\text{C}$ . Сквозь пробку *G*, сидящую в коническом шлифе, пропущена трубка, в закрытом верхнем конце которой просверлено отверстие диаметром 0,3 мм, служащее для впуска газовой струи. Электронный пучок встречает струю, примерно, 2 мм выше конца трубки. Снаружи трубка изогнута на  $90^{\circ}$  и присоединяется с помощью шлифа через стеклянный кран к сосуду, содержащему исследуемое вещество.

Струя газа, вытекающая из сопла, направляется в отверстие трубки *H*, сообщающейся с вакуумным насосом, обладающим большой скоростью откачки. Верхний конец сопла входит внутрь трубки приблизительно на 1" таким образом, что зазор между ними не превышает 0,5 мм. Для прохождения электронного пучка в трубке *H* просверлены два отверстия, диаметр которых взят с допуском лишь на максимальный угол рассеяния. Благодаря тому, что отверстие откачивающей трубы (2 дм) значительно больше отверстий, ведущих в корпус прибора, большая часть газа удаляется настолько быстро, что последний нигде, кроме дифракционного пространства с электронным пучком, не взаимодействует. К этой секции прибора присоединяется отдельный насос (место присоединения указано на рисунке пунктирной окружностью), служащий для откачки дифракционной и съемочной камер.

Описанное устройство оказалось наиболее удобным для устранения диффузного рассеяния от распределенных в корпусе прибора газовых молекул. Было испробовано еще несколько устройств, в которых газ конденсировался на охлаждаемой до температуры жидкого воздуха поверхности. Чтобы улучшить конденсацию, мы покрывали поверхность слоем древесного угля, но для веществ с очень низкими температурами плавления, как  $\text{CF}_4$ , и это оказалось недостаточным. Другая трудность заключается в том, что невозможно охладить газовую струю охлаждаемой поверхностью, не охлаждая тем самым и вводящей газ трубки ниже точки плавления большинства исследуемых веществ и, следовательно, не закупоривая ее твердым веществом.

Пленкодержатель представляет собой вертикальный диск с шестью трехдюймовыми вырезами, в которые помещаются флуоресцирующий экран и пять пленок. Вращение диска производится снаружи с помощью небольшого магнита, притягивающего кусочка железа, прикрепленные по окружности диска. Пленкодержатель помещен между двумя толстыми латунными пластинами, края которых соединены ободом и через центр которых пропущен винт, слу-

жащий также осью для пленкодержателя. Задняя пластина снабжена отверстием, служащим одновременно для зарядки пленок и для наблюдения флуоресцирующего экрана. Отверстие это закрыто стеклом и уплотнено резиновыми прокладками.

Электронограммы газа снимались на рентгеновских пленках, хотя, вообще говоря, возможно применение любой другой эмульсии, обладающей приблизительно теми же качествами. Эмульсия должна характеризоваться низкой контрастностью и длинной шкалой, т. е. быть чувствительной в широких пределах интенсивности. Пленка „*Par Speed Portrait*“ Истмэна оказалась достаточно удобной в работе; однако она, повидимому, несколько менее чувствительна (хотя количественных измерений нами не производилось), чем рентгеновские пленки. Для электронограмм золота, характеризующихся резкими кольцами, употреблялись пленки „*Process*“, дающие высокий контраст между дифракционными максимумами и фоном.

Для того чтобы возможно было поддерживать в приборе высокий вакуум, несмотря на постоянный приток газа из сосуда, диффузионные насосы должны обладать большой скоростью откачки и присоединяться с помощью коротких соединений большого диаметра. Разрядная трубка и дифракционная камера должны откачиваться отдельными насосами. Для откачки вышеописанного прибора употреблялись четыре металлических диффузионных насоса типа описанных Слоуном, Торнтоном и Дженкинсом<sup>30</sup>. Насосы работали на масле *Arizop oil „B“*, и один из них с диаметром корпуса 45 мм и зазором сопла 6 мм включался перед тремя остальными, обладавшими зазором 3 мм, создавая первую ступень разрежения. Один из этих трех высоковакуумных насосов присоединялся к разрядной трубке, другой — к дифракционной камере, а третий — к трубке *H* рис. 5, в которую направлялась струя газа, входящая в прибор. Первые два работали вполне удовлетворительно без ловушек с жидким воздухом, хотя эти последние согласно новейшим исследованиям Хикмэна<sup>31</sup>, касающимися конструирования высоковакуумных масляных насосов, повышают предел достижимого вакуума. Ловушка с жидким воздухом введена была, однако, в цепь третьего насоса с целью улавливания паров исследуемого вещества, отсасываемых насосом. Ловушка сконструирована была таким образом, что стеклянный сосуд, содержащий конденсированные пары вещества, можно было отнять от аппарата, не нарушая низкой температуры. Таким образом масло в насосе оберегалось от загрязнения; пары, не уловленные ловушкой, не оказывают на него заметного действия. Форвакуум для диффузионных насосов создавался механическим насосом „*Сenco Megavac*“.

Съемка производится следующим образом. Если исследуемое вещество легко конденсируется, его помещают в небольшой стеклянный сосуд с краном, присоединяемый к вводной трубке при помощи шлифа. После этого заряжают кассету и пускают насосы. Через полчаса после того как разогреются насосы, вакуум можно считать достаточно высоким. Регулируют высокое напряжение, устанавливая его на какой-либо заранее определенной величине около 40 000 V

с помощью вольтметра вторичного напряжения. Ток в разрядной трубке устанавливают от 0,05 до 0,20 мА. Наблюдая центральное пятно на флуоресцирующем экране путем регулирования добавочного напряжения и положения нити добиваются максимальной интенсивности пятна. Юстирование пучка производится один раз и в дальнейшем в течение нескольких серий электронограмм требует лишь легкой подрегулировки. После этого закрывают отверстие диафрагмы заслонкой и подводят первую пленку в положение съемки. Подогревая сосуд с исследуемым веществом на водяной бане, доводят

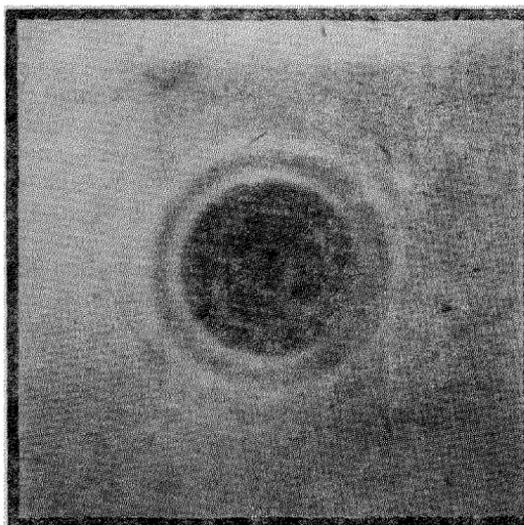


Рис. 6. Электронограмма паров  $As_4$  снята д-ром Л. Р. Максвеллом из Департамента земледелия США

его до такой температуры, чтобы давление паров вещества заключалось между 100—200 мм ртутного столба. Экспозицию производят, отодвигая на мгновение заслонку диафрагмы и одновременно открывая кран сосуда с исследуемым веществом. Для этого кран проворачивают на  $180^\circ$  приблизительно в течение 1 сек. При этом доступ для газа в прибор оказывается открытым в течение приблизительно  $\frac{1}{5}$  сек., и в это самое мгновение открывают заслонку диафрагмы. В некоторых случаях производилось три или четыре подобных экспозиции на одну и ту же пленку. Получающийся в результате снимок показывает ряд максимумов и минимумов, кажущихся несколько нерезкими по сравнению с электронограммами кристаллических порошков. Рис. 6 воспроизводит электронограмму паров  $As_4$ .

Если исследуемое вещество обладает очень низкой температурой кипения, сосуд для образца наполняется паром при давлении около

200 мм. Если вещество обладает очень низким давлением пара при температурах ниже  $50^{\circ}\text{C}$ , то изображенное на рис. 5 устройство впускной трубки оказывается уже непригодным, так как газ, нагретый выше этой температуры, будет конденсироваться в холодной трубке раньше, чем попадет в прибор.

Де-Ласло<sup>32</sup> описал удачную конструкцию прибора с газовой трубкой в качестве источника электронов, употребляемую в нескольких европейских лабораториях. В этом приборе осуществляется подогрев вводной трубки, позволяющий, по утверждению автора, доводить температуру до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Электронный пучок в этом приборе пересекает струю пара, выходящую из отверстия в съемной крышке небольшой печки, смонтированной перед самым отверстием диафрагмы. Другие типы газового сопла, описанные различными исследователями, в общих чертах совпадают с данной конструкцией. Недостатком подобного рода устройств является то, что благодаря постоянному впуску газа, в прибор попадают слишком большие количества вещества, разумеется ухудшающие качество снимка. Некоторые изменения, улучшающие эту конструкцию, разрабатываются в нашей лаборатории. Изменения эти сводятся к клапану, регулирующему впуск пара в прибор, расположенному в крышке печи и открываемому лишь в момент экспозиции. Устройство это использовалось с успехом при  $175^{\circ}\text{C}$  и в настоящее время испытывается для более высоких температур.

Несколько отличается от конструкции де-Ласло прибор Косслета<sup>33</sup>, в котором улучшены условия конденсации пара. Косслет заставляет газ течь через узкую трубку, в стенках которой имеются два отверстия для прохождения пучка электронов. Таким образом объем пересечения пучка с газовой струей оказывается ограниченным. Газ встречает по дороге охлаждаемую жирным воздухом поверхность, расположенную у самого конца трубки. Если газопроводящую трубку соединить с насосом, возможность проникновения газа в дифракционную и съемочную камеры будет еще меньше.

Зеemanом в его лаборатории в Фрейбурге сконструирован был электронограф для работы с твердыми телами<sup>34</sup>, позднее приспособленный согласно указаниям Вирля к изучению веществ в газообразном состоянии. Еще позже Зеeman заменил в своем приборе газовый разряд калящимся катодом, заключенным в фокусирующий цилиндр. Прибор и вся установка очень компактны и легко могут быть использованы в качестве трубки Ленарда или рентгеновской. Употребление его в качестве прибора для дифракции электронов от газообразных веществ описано Гретером<sup>35</sup>.

*(Продолжение в следующем номере)*