

УДК 537.533;539.219

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ АТОМОВ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОНАМИ

Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, Д.Ю. Колоколов, С.Х. Шигалугов

Томский политехнический университет
E-mail: nikitenkov@fnsm.tpu.edu.ru

Предложена модель взаимодействия атома, движущегося вблизи поверхности, с поверхностными плазмонами. Поверхность твердого тела рассматривается в приближении свободных электронов (модель "желе"), атом – в двухуровневом приближении. С использованием гамильтонианов в представлении вторичного квантования и выводов теории возмущений рассчитана вероятность возбуждения атома, пересекающего поле поверхностных плазмонов, в зависимости от параметров атома и поля плазмонов. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие существование рассматриваемого процесса.

Введение

Плазменные колебания электронного газа твердых тел активно изучаются с середины прошлого века. Плазмонами называют кванты этих плазменных колебаний или, точнее, кванты, электромагнитного поля, связанного с ними. К настоящему времени установлено, что они ответственны за многие наблюдаемые экспериментально эффекты. В качестве примера можно привести гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света [1]; с использованием поверхностных плазмонов создан новый микроскоп [2]. Классическими экспериментами (вошедшими во многие монографии и учебники), в которых проявляются поверхностные и объемные плазмоны (ПП и ОП) являются измерения спектров характеристических потерь энергии электронами с начальной энергией $10^2 \dots 10^3$ эВ при прохождении ими тонких пленок или при отражении от металлических поверхностей. Установлено, что за наблюдаемые в этих спектрах особенности, соответствующие потерям энергии 2...30 эВ, ответственны ПП и ОП. В 1980-х гг. появились работы по ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) (испускание фотонов атомами, молекулами, кластерами и т.п. – продуктами распыления поверхности при воздействии на нее ионными пучками). Многие особенности спектров ИФЭ, как было показано в [3–7], связаны с взаимодействием между ПП и отлетающими от поверхности атомами. Целью настоящей работы является построение количественной модели для расчета вероятности возбуждения отлетающего от поверхности атома поверхностными плазмонами. Развитие представлений о механизмах взаимодействия между движущимися атомами и поверхностными плазмонами, на наш взгляд, приведет к еще более тонким приложениям, чем это представлено в работах [1, 2], например, к созданию новых методов исследования электронной структуры поверхности и атомов.

Модель возбуждения атомов, движущихся вблизи металлической поверхности поверхностными плазмонами

В работах [5–7] обосновано, что основой взаимодействия между движущимся вблизи поверхности атомом и ПП являются силы электрического

изображения (СЭИ), посредством которых осциллирующие дипольный и мультипольные моменты атомов оказываются сильно связанными с коллективными поверхностными осцилляциями (КПО) электронов твердого тела. Благодаря этой связи атом на достаточно близком расстоянии от поверхности может излучать и (или) поглощать плазмон. В случае ионного распыления поверхности (именно этот случай мы будем иметь в виду при дальнейшем рассмотрении) через такие состояния сильной связи проходят как первичные, так и любые вторичные частицы при отлете. Для поверхности прием хорошо известную модель «желе». В этом случае атом взаимодействует с однородным бесконечным электронным газом, плотность которого такая же, как в объеме твердого тела. Атом будем рассматривать в двухуровневом приближении.

Конкретизируя задачу, будем рассматривать только ПП. Пусть металл занимает полупространство $z < 0$ и имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega, \vec{k})$ (ω – частота, \vec{k} – волновой вектор распространяющейся в металле волны). Пусть с КПО электронов связана электромагнитная волна (рис. 1).

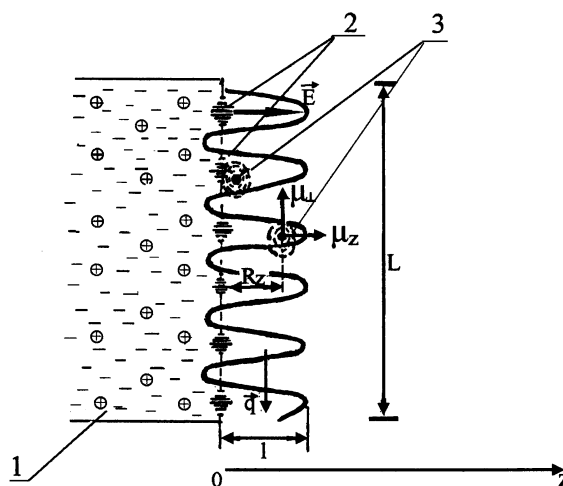


Рис. 1. Упрощенная схема взаимодействия атомных частиц с электромагнитной волной, связанной с КПО электронов металла: 1) металл; 2) КПО электронов; 3) вторичные атомы с дипольными моментами μ_x , μ_z ; \vec{E} и \vec{q} – электрический и волновой векторы электромагнитной волны, связанной с КПО электронов; R_z – расстояние атома от поверхности; L и l – размеры полости, занимаемой электромагнитной волной

Квантование потенциалов поля ПП и гамильтониана взаимодействия этого поля с адсорбированными на поверхность атомами и молекулами осуществлялось во многих работах (например, в [1]). Полученные разными авторами результаты, в основном, совпадают. Отличие имеет место лишь в выражении для константы связи в гамильтониане, и оно связано с приближением, в котором рассматривается электронный газ металла при вычислении диэлектрической проницаемости. Воспользуемся гамильтонианом взаимодействия, полученным Т.К. Ли и Д.Л. Бирманом [1].

Зададимся целью рассчитать полную вероятность возбуждения вторичного атома при пересечении им полости, заполненной электромагнитной волной, связанной с КПО электронов поверхности (полем ПП). Отметим возможные, связанные с распылением поверхности ускоренными ионами, процессы возбуждения ПП: 1) кулоновским зарядом первичных ионов; 2) излучение плазмонов первичными ионами в определённую моду поля ПП, если среди первичных ионов есть возбуждённые на соответствующие уровни; 3) в результате возмущения электронов поверхности вторичными электронами и атомами.

Предполагая, что вторичный атом удаляется от поверхности в условиях, когда возбуждены КПО электронов, рассчитаем вероятность его возбуждения по следующей схеме:

1. Используя гамильтониан взаимодействия и свойства операторов рождения и уничтожения, вычислим матричный элемент для поглощения плазмонов атомом.
2. Используя нестационарную теорию возмущений и полученный матричный элемент, найдем вероятность поглощения плазмона атомом в единицу времени.
3. Пользуясь тем, что напряжённость поля ПП быстро спадает от поверхности, введём параметр τ – "эффективное время взаимодействия отлетающего атома с полем ПП" и рассчитаем вероятность поглощения плазмона за время τ . Это и будет искомым вероятностью.

Процессы, разрешённые гамильтонианом взаимодействия и матричный элемент для поглощения плазмона атомом

Пусть атом в основном состоянии начинает удаляться от поверхности в условиях, когда возбуждены ПП. Полный гамильтониан системы "атом+поле ПП" состоит из 3-х частей [1]:

$$H = H_A + H_{ПП} + H_B,$$

где H_A – гамильтониан атома с двухуровневыми состояниями:

$$H_A = \sum_{i=0,1} \varepsilon_i |i\rangle\langle i|.$$

Пусть энергия основного состояния $|0\rangle - \varepsilon_0 = 0$, а энергия состояния $|1\rangle - \varepsilon_1$ – энергия возбуждения атома. Гамильтониан поля ПП:

$$H_{ПП} = \sum_q \hbar \omega_q \hat{a}_q^+ \hat{a}_q,$$

где $\hbar \omega_q$ – энергия плазмона в моде поля ПП с волновым вектором \vec{q} ; \hat{a}_q^+, \hat{a}_q – операторы рождения и уничтожения плазмона в моде q . Гамильтониан взаимодействия атом-плазмона выберем в виде:

$$H_B = \sum_q V_q (\hat{a}_q - \hat{a}_q^+) (|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|). \quad (1)$$

Таким образом, используется гамильтониан, полученный в [1] для системы "поле ПП+адсорбированная молекула". Возможность использования (1) для наших расчётов следует из использования эквивалентных двухуровневых квантовых систем – молекулы в [1] и атома в настоящей работе.

Постоянная взаимодействия ("сила" связи) V_q (4) имеет вид:

$$|V_q|^2 = \frac{\pi \hbar q \omega_p^2}{2L^2 \omega_q} \cdot e^{-2qR_z} \cdot (\vec{\mu}_\perp \cdot \vec{q})^2 + \mu_z^2 \cdot \frac{2\omega_p^2}{\omega_p^2 + 2\omega_q^2}. \quad (2)$$

Здесь \vec{q} – двумерный единичный вектор, параллельный поверхности (волновой вектор электромагнитной волны, рис. 1), R_z – расстояние атома от поверхности, $\omega_p = (4\pi N e^2 / m^*)^{1/2}$ и N – плазменная частота и плотность электронного газа металла; m^* , e – эффективная масса и заряд электрона; μ_\perp и μ_z – дипольные моменты атома (перпендикулярно и параллельно к поверхности); L^2 – эффективная площадь поверхности, рис. 1, \hbar – постоянная Планка.

Выражение (2) получено в [1] с использованием гидродинамического приближения для электронного газа. Продольная диэлектрическая проницаемость в том же приближении [8]:

$$\epsilon_1(\omega, \vec{k}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \beta^2 k^2},$$

где $\beta^2 = (3/5)v_F^2$, v_F – скорость электрона на уровне Ферми металла. Поперечная диэлектрическая проницаемость определяется условием $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega, k=0)$. Дисперсионное соотношение для ПП имеет вид:

$$\frac{\beta^2 q^2}{\omega_q^2} = \frac{1}{4} + (1 + \epsilon(\omega_q))^2.$$

Вводя временные множители и используя известное тождество $\hat{b}_i \hat{b}_j \equiv |i\rangle\langle j|$, где \hat{b}_i, \hat{b}_j – операторы рождения и уничтожения атомного состояния, перепишем (4) в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ПА} = \sum_q V_q (\hat{a}_q \exp(-i\omega_q t) - \\ - \hat{a}_q^+ \exp(-i\omega_q t)) (\hat{b}_0^+ \hat{b}_1 + \hat{b}_1^+ \hat{b}_0). \end{aligned} \quad (3)$$

Гамильтониан (3) имеет точно такую же форму, что и гамильтониан H_{ED} использованный в [9] для описания взаимодействия двухуровневого атома с квантовым полем электромагнитной волны, поэтому дальнейший анализ процессов, разрешённых $H_{ПА}$ будет во многом (но не во всём) похож на анализ, проведенный в [9] для H_{ED} . Перемножим скобки в (3). В результате под знаком суммы получим 4

слагаемых, каждое из которых соответствует определённым процессу, разрешённому гамильтонианом $\hat{H}_{ПА}$. В таблице приведены диаграммы, которыми можно описать результат действия каждого из слагаемых на определённое начальное состояние системы "атом+поле ПП". Из диаграмм, приведенных в таблице, только диаграммы № 1 и 2 соответствуют разрешённым законом сохранения энергии процессам поглощения и испускания плазмона атомом. Диаграмма № 1 – поглощение плазмона атомом с переходом в возбужденное состояние; диаграмма № 2 – испускание плазмона возбужденным атомом с переходом в основное состояние. Наличие членов № 3 и 4 в $\hat{H}_{ПА}$ говорит о том, что возможны процессы (более высокого порядка, чем № 1 и 2), описываемые комбинацией диаграмм № 3 и 4, в которых выполняется закон сохранения энергии для процесса в целом и не выполняется в промежуточных состояниях. В настоящей работе эти процессы не рассматриваются.

Таблица. Процессы, разрешенные в системе "атом-поле ПП" гамильтонианом НПА

№	Член гамильтониана $\hat{H}_{ПА}$, ответственный за процесс	Состояние системы	
		Начальное	Конечное
1	$V_q \hat{a}_q \hat{b}_1^+ \hat{b}_0 \exp(-i\omega_q t) V_q$		
2	$-V_q \hat{a}_q^+ \hat{b}_0^+ \hat{b}_1 \exp(i\omega_q t)$		
3	$V_q \hat{a}_q \hat{b}_0^+ \hat{b}_1 \exp(-i\omega_q t)$		
4	$-V_q \hat{a}_q^+ \hat{b}_1^+ \hat{b}_0 \exp(i\omega_q t)$		

Пользуясь диаграммой № 1 и соответствующим ей членом гамильтониана $\hat{H}_{ПА}$ (таблица), рассчитаем матричный элемент M_{II} для поглощения ПП атомом. Воспользуемся известными свойствами операторов рождения и уничтожения:

$$\hat{a}_q |n_q\rangle = n_q^{1/2} |n_q - 1\rangle, \quad (4)$$

$$\hat{a}_q^+ |n_q\rangle = (n_q + 1)^{1/2} |n_q + 1\rangle, \quad (5)$$

$$\hat{b}_i^+ \hat{b}_j |l\rangle = |i\rangle \delta_{jl}, \quad (6)$$

где $|n_q\rangle$ – вектор состояния поля ПП с числом плазмонов n с волновым вектором q ; $|i\rangle, |l\rangle$ – состояния атома. Обозначая состояние объединенной системы "поле ПП+атом" через $|n_q, i\rangle$, получим для матричного элемента поглощения плазмона с переходом атома в возбужденное состояние с помощью (4–6):

$$M_I = \langle n_q - 1, +1 | H_{IA} | n_q, 0 \rangle = iV_q n_q \exp(-i\omega_q t). \quad (7)$$

Расчёт вероятности поглощения плазмона невозбужденным атомом в единицу времени

Вычислим скорость поглощения плазмона атомом. Пусть в момент времени $t=0$ атом находится в основном состоянии и начинает взаимодействовать с полем ПП. Зададим $D(t)$ в форме: $D(t)=d \cdot \exp(-i\omega_q t)$ при $0 < t < \tau$ и $D(t)=0$ при $t \geq 0$ и $t \geq \tau$. В первом порядке теории возмущений вероятность перехода атома в возбужденное состояние в единицу времени будет определяться выражением [9]:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 1 | d | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega_q). \quad (8)$$

Матричный элемент, в (8), имеет вид:

$$M_B = \langle 1 | D(t) | 0 \rangle = \langle 1 | d | 0 \rangle \exp(-i\omega_q t), \quad (9)$$

здесь $\langle 1 | d | 0 \rangle = \int \phi_1^* d \phi_0 d\xi$; ϕ_0, ϕ_1 – волновые функции стационарных состояний атома, ξ – координаты.

Пользуясь тем, что у M_{II} и M_B (ср. (7 и 9)) одинаковая временная зависимость, перепишем (8) с учётом квантования поля, заменив $\langle 1 | d | 0 \rangle$ в (8) множителем $iV_q n_q^{1/2}$ (7). В результате получим:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |V_q|^2 n_q \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega_q). \quad (10)$$

Формула (10) применима для случая, когда атом взаимодействует только с одной модой поля ПП. В случае взаимодействия атома со спектром плазмонов конечной ширины следует заменить в (10) n_q средним числом плазмонов \bar{n} в поле с непрерывным спектром и перейти к спектральному представлению для δ -функции. Вычислим \bar{n} через амплитуду электрического поля E_0 электромагнитной волны, связанной с КПО электронов:

$$\bar{n} = \frac{A \int W(\omega) d\omega}{\hbar\omega_0} \approx \frac{AE_0^2}{2\hbar\omega_0} \cdot \epsilon_0, \quad (11)$$

здесь $W(\omega)$ – плотность энергии поля в единичном спектральном диапазоне, $A=L^3$ – объем полости, содержащей поле ПП; ω_0 – частота поля ПП (точнее электромагнитной волны, связанной с ПП). Приближенное равенство в (11) означает, что не учитывается специфика поля ПП, связанная с распространением электромагнитной волны КПО электронов не только в вакууме над поверхностью, но и в металле; δ -функцию в (10) заменим нормированным распределением лоренцевой формы с параметром затухания $\Gamma = \hbar \cdot \Delta\omega$:

$$\delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega_q) \rightarrow \frac{\hbar \cdot \Delta\omega / \pi}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega_0)^2 + (\hbar \cdot \Delta\omega)^2}, \quad (12)$$

где ω_0 – частота, соответствующая максимуму распределения; π – нормировочный коэффициент.

При совпадении частоты атомного перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ ($\omega_1 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) / \hbar$) с частотой максимума распределения ω_0 : $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \hbar\omega_0$, (12) запишется:

$$\delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega_q) = \frac{1}{\pi \hbar \Delta\omega}.$$

Заменяя в (10) n_q на среднее значение \bar{n} (16):

$$P = \frac{L^2 l E_0^2}{\hbar^3 \omega_0 \Delta \omega} |V_q|^2 \cdot \mathcal{E}_0. \quad (13)$$

Используя (2) для $|V_q|^2$ в (13), находим:

$$P = \frac{\pi E_0^2 l q \omega_p^4}{\hbar^2 \omega_0^2 \Delta \omega (\omega_p^2 + 2\omega_0^2)} \times (\mu_x \vec{q} + \mu_z) \cdot \exp(-2qR_z) \cdot \mathcal{E}_0. \quad (14)$$

Последнее соотношение (14), позволяет рассчитать вероятность поглощения плазмона возбуждённым атомом в единицу времени при условии, что атом покоится в пределах объёма $A=L^2l$ (рис. 1) на расстоянии R_z от поверхности.

Интегральная вероятность возбуждения атома в поле поверхностных плазмонов

Пусть теперь атом движется с некоторой постоянной скоростью v в направлении от поверхности. Заменяя в экспоненте (14) $R_z = v \cdot t \cdot \cos \alpha$ и проинтегрировав по времени от $t=0$ до $t=\tau=l/v \cos \alpha$ (α – угол между направлением движения атома и нормалью к поверхности), получим:

$$P_a = \int P dt = \frac{\pi E_0 \omega_p^4 (\mu_x \vec{q} + \mu_z) l}{2 \hbar^2 \omega_0^2 \Delta \omega (\omega_p^2 + 2\omega_0^2) v \cos \alpha} \times [1 - \exp(-2ql)] \cdot \mathcal{E}_0. \quad (15)$$

Выражение (15) даёт полную вероятность возбуждения атома в поле ПП за время взаимодействия (τ) при отлёте атома от поверхности.

Для численных оценок по формуле (15) сделаем следующее упрощение. Положим $\mu_x = \mu_z = \mu = a_0 \cdot e \cdot N_e$, a_0 – боровский радиус, N_e – число электронов в атоме. Величину $|\mu_x \vec{q} + \mu_z|$ усредним по случайным ориентациям атома: $|\mu_x \vec{q} + \mu_z|^2 = (1/3) |\mu_x|^2 = (1/3) (N_e \cdot a_0 \cdot e)^2$. Тогда для оценок P_a (15) получим:

$$P_a = \frac{2\pi E_0^2 \cdot \omega_p^4 \cdot (a_0 \cdot N_e \cdot e)^2 l}{3 \hbar^2 \omega_0^2 \cdot \Delta \omega (\omega_p^2 + 2\omega_0^2) \cdot v \cdot \cos \alpha} \times [1 - \exp(-2ql)] \cdot \mathcal{E}_0. \quad (16)$$

Если частота электромагнитной волны, связанной с КПО совпадает с частотой КПО ($\omega_p = \omega_0$), получим:

$$P_a = \frac{2\pi E_0^2 \cdot (a_0 \cdot N_e \cdot e)^2 \cdot l}{9 \hbar^2 \cdot \Delta \omega \cdot v \cdot \cos \alpha} \cdot [1 - \exp(-2ql)] \cdot \mathcal{E}_0. \quad (17)$$

Величина P_a рассчитывалась с использованием (16) и (17) при следующих значениях параметров: $\omega_0 = 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\hbar \omega_0 = 5 \text{ эВ}$); $\omega_p = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ ($\hbar \omega_p = 10 \text{ эВ}$); $\beta = \sqrt{3} v_F = 8 \cdot 10^5 \text{ м/с}$; $\mathcal{E}_0 = 1$; $\Delta \omega = 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\hbar \Delta \omega = 0,08 \text{ эВ}$; $l = 10^{-8} \text{ м}$; $v = 10^4 \text{ м/с}$; $N_e = 10$. Значения ω_0 , ω_p , v_F , $\Delta \omega$ выбраны из требования их близости к реальным значениям для большинства простых металлов. Значение l выбрано в соответствии с результатами работ по ГКР, эффекту сил электрического изображения, авторы которых, при разногласиях в вопро-

се о законе спада напряжённости поля ПП от поверхности, единодушны во мнении, что поле ПП может иметь существенную величину на расстоянии, не превышающем 100 \AA . Скорость $v = 10^4 \text{ м/с}$ наиболее вероятна для вторичных частиц, распыляемых из твердых тел ионными пучками с энергией порядка ед. кэВ. Амплитуду E_0 выберем равной напряжённости поля (E), энергия взаимодействия которого с атомом ($W_B = \vec{\mu} \vec{E}$) равна вещественной части энергии взаимодействия, рассчитанной как

$$\Delta(W) = \frac{\sum_q |V_q|^2}{(\epsilon_i - \hbar \omega_q - i\Gamma)} \text{ в [1]; или равной энергии фи-}$$

зисорбции ($W_{\text{физ}}$), обусловленной взаимодействием атома с ПП. Оказывается (см. [6]), что $\text{Re} W \approx W_{\text{физ}} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ на расстояниях $1 \dots 5 \text{ \AA}$ от поверхности. Таким образом, $\mu \approx E \approx 10^{-2} \text{ эВ}$, откуда $E_0 = E \approx 10^7 \text{ В/м}$. При указанных значениях параметров получим $P_a \approx 1$, т.е. вероятность резонансного возбуждения атома, пересекающего поле ПП с постоянной скоростью при указанных условиях, очень высока. Расчеты по (17) дают $P_a \approx 1$ при $\Delta \omega \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Экспериментальные данные

Классическими экспериментами, в которых проявляются ОП и ПП, является измерение спектров характеристических потерь энергии электронами с начальной энергией от сотен эВ до тысяч кэВ при прохождении электронами тонких пленок металлов или при их отражении от металлических поверхностей. Наблюдаемые особенности этих спектров в диапазоне потерь энергии $2 \dots 30 \text{ эВ}$ обусловлены ПП и ОП. На рис. 2 и 3 сопоставлены результаты исследований спектров характеристических потерь энергии электронами (с начальной энергией до 1 кэВ) при прохождении тонких пленок алюминия и магния [10] с результатами изучения спектров ИФЭ тех же металлов (по данным работ авторов [11]). Имеет место корреляция между величинами потерь энергии электронами и величинами энергий возбуждаемых уровней распыленных и отраженных атомов и ионов. Действительно (см. рис. 2 и 3), из большого числа уровней, с которых возможны излучательные переходы в атомах и ионах [12] и каждый из которых мог бы возбуждаться, возбуждаются лишь те, энергия которых соответствует интервалам потерь энергии электронами. Поскольку потери энергии электронами связаны с возбуждением ими ПП и ОП, то возбуждение уровней распыленных и отраженных атомов и ионов можно связать с их взаимодействием с плазмонными полями. Такой же вывод следует из корреляций между величинами населенностей энергетических уровней атомов при распылении и при прохождении тонких пленок. Поскольку возбуждение атомов при прохождении ими тонких пленок связано с обменом плазмонами (см. [6]), то можно полагать, что и возбуждение распыленных частиц также связано с плазмонами.

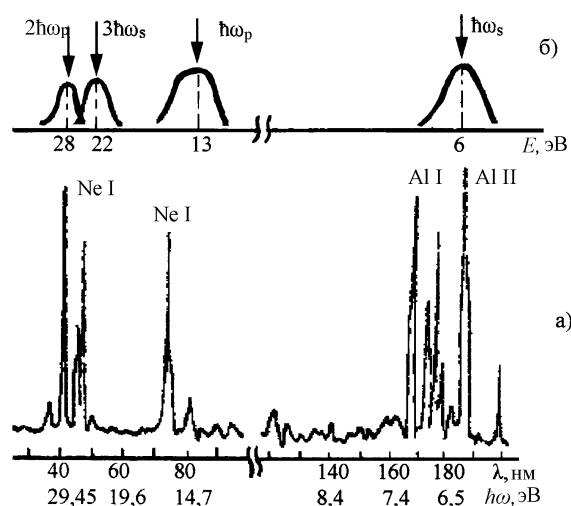


Рис. 2. Сравнение спектра ИФЭ при бомбардировке Al ионами Ne^+ (а) со спектром энергетических потерь электронов при прохождении тонких плёнок Al (б). Стрелками показаны характерные энергии ПП ($\hbar\omega_s$) и ОП ($\hbar\omega_p$). Линии возбуждённых: Ne I – атомов неона, Al I, Al II – атомов и ионов Al

Подтверждением описанного механизма возбуждения вторичных атомов поверхностными плазмонами можно считать и факт существования явления ГКР. Действительно, все модели ГКР [1], объясняющие в той или иной мере закономерности этого явления, построены на предположении наличия связи адсорбированных молекул с КПО электронов. Поэтому можно говорить об исключительной важности ПП в любых электромагнитных взаимодействиях вблизи металлических поверхностей, в том числе и во взаимодействиях движущихся атомов и ионов с поверхностью.

Заключение

Предложенная модель возбуждения плазмонами атома, движущегося вблизи поверхности твердого тела; приведенные численные оценки и экспериментальные результаты позволяют утверждать, что линии ИФЭ в области энергий свыше 4 эВ обусловлены излучательной релаксацией уровней атомов и ионов, возбужденных при взаимодействии их с объемными и поверхностными плазмонами. Поэтому дальнейшие экспериментальные исследования в данном направлении могут привести к созданию высокочувствительных методов изучения плазмонов и, тем самым, элек-

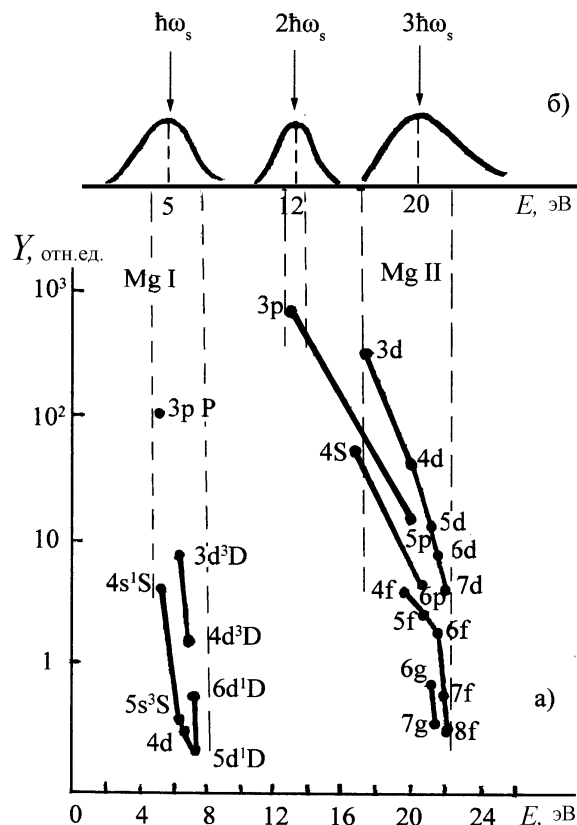


Рис. 3. Сравнение энергии возбуждённых уровней распыленных атомов и ионов Mg (Mg I, Mg II) при бомбардировке Mg ионами Ar^+ (а) со спектром энергетических потерь электронов при прохождении тонких плёнок Mg (б). Пунктирными линиями выделены области энергий, в которых есть возбужденные уровни Mg I и Mg II; Y – относительные населенности уровней

тронной структуры поверхности. Информативность таких методов будет существенно превосходить применяющийся для этих целей метод резонансного упругого рассеяния медленных электронов поверхностью [14], поскольку в спектрах ИФЭ наблюдаются отдельные моды квантованных плазмонных полей. Приведенные экспериментальные факты являются, по-видимому, первым прямым наблюдением квантовой природы плазмонных полей, поскольку в рамках развитой выше модели каждая линия ИФЭ является результатом взаимодействия атома с определенной модой квантованного плазмонного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. – Перевод с англ. под ред. В.М. Аграновича. – М.: Мир, 1984. – 408 с.
2. Ваянский С.И. Микроскоп на поверхностных плазмонах // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 8. – С. 76–82.
3. Никитенков Н.Н. К вопросу о природе сплошного оптического спектра в исследованиях вторичной фотонной эмиссии при распылении // Диагностика поверхности ионными пучками: Тез. докл. Всес. семинара. – Запорожье, 1983. – С. 83–85.
4. Некоторые вопросы образования спектра ионно-фотонной эмиссии при распылении переходных и редкоземельных металлов / Никитенков Н.Н.; Томский политех. ин-т. – Томск, 1983. – 27 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 10.12.1983, № 442 – 84.

5. Никитенков Н.Н. О роли поверхностных коллективных возбуждений в возбуждении вторичных атомов при распылении // XII Всес. конф. по эмиссионной электронике: Тез. докл. – Ташкент, 1984. – Секц. IV, V. – С. 83.
6. О проявлении взаимодействия атомных частиц, движущихся вблизи поверхности металлов, с плазмонами в экспериментах по ионно-фотонной эмиссии / Никитенков Н.Н.; Томский политех. ин-т. – Томск, 1985. – 21 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 05.11.1985, № 1378 – 85.
7. Никитенков Н.Н. О возбуждении атома, движущегося вблизи металлической поверхности, поверхностными плазмонами // I научно-практ. конф. памяти акад. Л.В. Киренского: Тез. докл. – Красноярск, 1985. – С. 87.
8. Fuchs P., Klüwer K.L. Surface plasmon in a semi-infinite free-electron gas // Phys. Rev., B. – 1971. – V. 3. – P. 2270–2276.
9. Лоудон Р. Квантовая теория света. – М.: Мир, 1969. – 624 с.
10. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твёрдых телах. – М.: Мир, 1965. – 465 с.
11. Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлегер В.Ф. Ионно-фотонная эмиссия металлов. – Ташкент: ФАН, 1989. – 199 с.
12. Стриганов А.Р., Одинцова Г.А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 850 с.
13. Lucas A.A. Self-image excitation mechanism for fast ions scattered by metal surfaces at grazing incidence // Phys. Rev., B. – 1979. – V. 20. – P. 4991–5000.
14. Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А. Резонансное упругое рассеяние медленных электронов в твердых телах вблизи порогов неупругих каналов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 1. – С. 43–47.

УДК 531:534.536.425

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК. Ч. 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛИ АММОНИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт ТПУ. г. Юрга
E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Методами ультразвуки и теплофизики изучаются полиморфные свойства неорганических солей аммония: перхлората аммония (NH_4ClO_4), его дейтерированного аналога (ND_4ClO_4) и персульфата аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$).

Неорганические соли аммония играют заметную роль в физике и химии твёрдого состояния. Многоатомный катион с водородными связями при сравнительно низкой энергии активации его пространственной переориентации приводит к сложной картине ионного беспорядка в кристаллических соединениях аммония при изменении внешних условий. При этом инициируются как структурные фазовые переходы (полиморфные превращения), так и твёрдофазные химические реакции (термические разложения, взрывы). Структурно нестабильны почти все известные соли аммония [1], химическая же нестабильность свойственна, в основном, соединениям аммония с многоатомными анионами типа азиды аммония (анион N_3^-), нитрата аммония (NO_3^-), перхлората аммония (ClO_4^-), персульфата аммония ($S_2O_8^{2-}$) и др. Последнее наводит на мысль о том, что в сложных солях аммония возникает дополнительная нестабильность кристаллической решётки за счёт ориентационного беспорядка анионов. Структурная и химическая нестабильности, как известно [2], могут находиться в определённой связи друг с другом, а именно: полиморфные превращения скачкообразно меняют скорость химической реакции, а иногда и вообще делают химическую реакцию только принципиально возможной. В свете изложенного становится очевидной актуальность сведений о полиморфизме химически реагирующих кристаллов на основе сложных соединений аммония. Кроме того, исследование перхлората аммония (ПХА, хлорнокислый аммоний, NH_4ClO_4), широко используе-

мого в технологиях твёрдых ракетных топлив, пиротехнических средств и взрывчатых веществ, интересно и в чисто прикладном аспекте, так как проблема устойчивости изделий с применением ПХА не снимается с повестки дня уже длительное время.

Неорганические соли аммония, в частности, галогениды, при возможности принято исследовать с частичной или полной заменой протия на дейтерий путём изучения изотопического эффекта. Не является исключением в этом плане и перхлорат аммония, хотя к настоящему времени проведено ограниченное число исследований свойств ND_4ClO_4 .

Данная работа является продолжением задуманной нами серии публикаций по результатам акустических и теплофизических исследований ориентационного полиморфизма в ионно-молекулярных кристаллах [3, 4]. Как и в [4] наше внимание уделяется изучению особенностей полиморфных превращений, обусловленных переориентацией атомных группировок разного состава и строения. Цель работы состоит в изучении структурно-фазового поведения перхлората аммония и его дейтерированного аналога методами ультразвуки и теплофизики в широком интервале температур (от 77 до 625 К), включающем ромбически-кубическое полиморфное превращение NH_4ClO_4 II \rightarrow NH_4ClO_4 I при температуре $T_c = 513$ К (по разным литературным источникам T_c от 511 до 517 К [5], а также структурно – фазовой стабильности персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в температурной области, предшествующей его термическому разложению до пиросульфата аммония