

软 X 射线与极紫外辐射的 原理和应用

[美]D. 阿特伍德 著
张 杰 等 译

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

这本自成体系的综合教科书主要介绍软 X 射线与极紫外(EUV)辐射的基本特性,讨论它们在多个领域的广泛应用,包括用于半导体芯片制备的极紫外光刻和生物样品的软 X 射线显微。

本书由辐射、散射、波的传播、衍射、相干等相关的基本原理的阐述作为开始,然后讨论了与软 X 射线与极紫外辐射相关的许多现象和应用。为了满足尽可能多的读者的需要,本书的每一章都从重要结果和概念的总结开始,紧接着是几乎没有数学公式的引言,随后是所讨论主题的详细数学演绎。本书的内容涉及极紫外光刻、生物显微术、光谱显微术、极紫外天文学、同步辐射、高温高密等离子体物理以及软 X 射线激光。

本书还提供了大量有用的参考资料,如电子束缚能、特征发射线和光吸收截面的数据等。本书对于在工程、物理、化学和生命科学等领域工作的研究生和专业人员是非常有用的。同时它对于实际从事半体制备和材料科学的工程师也是不可缺少的参考书。

Attwood D. T. Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications. Cambridge University Press, 1999
ISBN 0-521-65214-6(hbk.)

图书在版编目(CIP)数据

软 X 射线与极紫外辐射的原理和应用/(美)阿特伍德著;张杰等译. —北京:科学出版社,2003

ISBN 7-03-010813-2

I. 软… II. ①阿… ②张… III. ①X 射线-研究 ②紫外辐射-研究 IV. O434

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 079447 号

责任编辑:张邦固 / 责任校对:柏连海
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

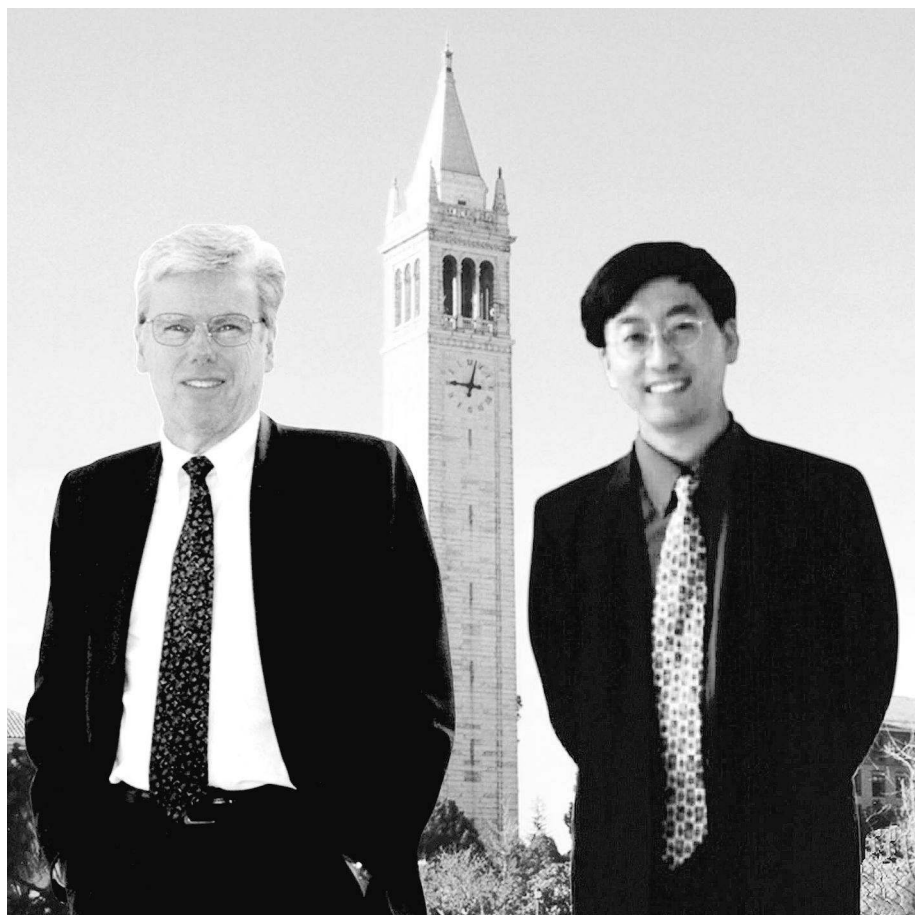
2003 年 8 月 第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003 年 8 月 第一次印刷 印张:29 3/4 插页:1

印数:1—2 000 字数:577 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)



献给 **Stanley Goldstein** 和 **Nathan Marcuviz** 教授

中文版序言

本书是对作者多年在加州伯克利大学讲授的同名课程的一个总结。本书主要介绍短波长辐射(极紫外和软 X 射线波段的电磁波)的物理和相关应用,所涉及的光谱范围是从 $0.3\text{nm}(3\text{\AA})$ 到大约 40nm 的极紫外至 X 射线波段,相对应的光子能量是从 30eV 到几千电子伏。这个波段的研究和应用之所以进展缓慢,是因为所有材料在这个波段都有非常明显的吸收。近年来这个波段对于科学和技术发展的重要性正在迅速显示出来。这种比 520nm 的绿光和 250nm 的紫外线波长更短的辐射,可以使人们利用软 X 射线显微看到更微小的结构,也可以让人们通过极紫外平版印刷描绘精细的图案。这样的极紫外平版印刷是目前到 2010 年这段时间大规模印刷用于 20GHz 计算机的集成电路的主要技术。这个波段的光子能量可以选择激发周期表上大多数元素的原子共振能级,这也就是所有材料都在这个波段都有显著吸收的原因。利用这个特点,可以探测薄膜、生物细胞以及纳米结构中的特定元素。

本书回顾了短波长辐射的基本电磁理论,极紫外/软 X 射线光源的物理背景,比如相对论性电子的同步辐射,高温高密等离子体发射,以及极紫外/软 X 射线激光等;本书还介绍了这一波段的光学元件,例如多层干涉镀膜(multiplayer interference coatings)、衍射波带片透镜和光栅、掠入射反射镜以及它们在显微,平版印刷术,极紫外天文学和表面科学方面的应用。这个新兴领域给许多具有扎实物理基础的年轻人提供了展示自己才华的舞台。

我极为高兴的得知张杰教授,一位工作在 X 射线激光国际前沿的研究者,愿意把本书翻译成中文。我深知这是一项巨大的工程,它要求翻译者对此领域的物理和技术有深厚的理解和很高的造诣。我深深地感激张杰教授,他在领导他的极其富有创新精神的北京研究组进行国际前沿工作的同时,为本书的翻译付出了宝贵的时间和巨大的努力。我相信中文版的读者一定会和我一样,感谢他和他的同事为本书的翻译所作出的贡献。

作 者
于加州伯克利
2003 年 5 月

译者的话

1998年7月,我在日本京都参加第六届X射线激光国际会议。在会上我代表徐至展、王世绩先生,代表我国的X射线激光界做了大会邀请报告。报告结束后,David Attwood教授来找我,他告诉我,他正在写一本有关软X射线与极紫外辐射的书,在书中两个章节里他分别详细介绍了我在复合泵浦X射线激光方面的工作(J Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. 1995)以及我在类镍X射线激光的饱和输出方面的工作(J Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. 1997, J Zhang *et al.*, Science 1997)。他说书的初稿已经完成了,如果我愿意的话,他可以将初稿给我寄来让我提提意见,并请我将此书的内容介绍给中国的读者。我当时以为是句客气话,没有多加考虑就一口答应下来。

没有想到翻译一本书的工作量会如此巨大。感谢我的学生苍宇、李玉同、王薇、董全力、陈正林、滕浩以及清华大学工程物理系来我们实验室做小学期实习的王琪和余慧莺同学,他们在本书的翻译过程中提供了巨大的帮助。尤其要感谢赵理曾和李赞良两位老师,他们仔细校对了译稿的每一个章节,本书中的每一句话,每一个专业词汇的标准译法都倾注了他们大量的心血。

特别要感谢小卢,她的细心核对和认真的安排极大地提高了本书的质量。

与剑桥大学出版社关于版权的谈判出奇地容易,在我们解释了我们的翻译此书的动机和目前的进展以后,剑桥大学几乎立刻就同意转让版权。而且,为了表示他们对翻译的支持,剑桥大学出版社只收取了500英镑的版权转让费。

国外最好的专业书籍的引进对于我国年轻一代的科研人员和学生来说,是非常重要的,但是,在我着手翻译这本书以后,我才明白为什么极少有工作在第一线的科研人员翻译专业书籍。单从时间上来说,在繁忙的科研工作中,的确很难抽出额外的时间来进行翻译工作。为此,我强迫自己,每天一定要挤出至少1个小时用于此书的翻译。为了翻译这本书,我常常早晨6点物理所大楼一开门就来到办公室,晚上则常常要工作到12点物理所大楼锁门。

我现在正在俄国圣彼得堡光学研究所进行为期三天的访问。出国访问期间,是我最能静下心来做事情的时候。我又将本书的几章进行了润色。想到这本书终于翻译完了,一身轻松。虽然是翻译,但在很多方面,的确比自己写书的难度有过之而无不及。这本书中凝聚着我和我的同事们的期望,希望读者们能从这本书的阅读中有所收获。

张杰

2001年9月2日于圣彼得堡

前 言

本书旨在介绍软 X 射线与极紫外辐射的原理和应用。本书所讨论的短波长辐射位于电磁波谱上紫外(在日常生活中我们通常将紫外线与皮肤晒黑联系)与硬 X 射线(在日常生活中我们通常将硬 X 射线与医学和牙科成像联系起来)之间的波段。由于在各种物质中的无数原子共振和随之引起的短吸收长度(典型地约为一微米或更短),波谱中的软 X 射线/极紫外区域一直发展得比较慢。然而,这个光谱波段给科学和技术提供了很大的机会,这个波段里的波长要比可见光或紫外辐射短很多,因此用这个波段的显微镜可以看到更小的结构,用这个波段的光刻可以写下更精细的图案。而且,在这个波段中像高空间分辨率的透镜和高反射率的镜片这样的光学技术已经得到了充分的发展,使得利用这个波段甚至可以做到在更短的波长都还不可能的事情。在软 X 射线/极紫外谱区中的光子能量正好基本上与几乎所有元素的主要共振线匹配。虽然这导致了非常短的吸收长度,典型地是一个微米或者更短,但是正是这个波段为元素和化学分析提供了非常精确的方法,例如在表面和环境科学中就是使用这个波段来进行元素和化学分析的。有趣的是,在低于氧吸收边的谱区中,水是相当透明的,这为在 284eV 到 543eV 的光谱“水窗”中对含碳物质成像提供了一个天然的对比机制。这为生命科学和环境科学提供了非常有趣的新机会。

对这个光谱波段的研究是最近的事情。至今,关于软 X 射线和极紫外辐射以及这个光谱波段的界限还没有普遍认同的定义。在此我们遵循天文学界、光刻学术界、大部分的同步辐射学术界和等离子体物理学界所共同认可的标准:极紫外辐射是指光子能量从大约 30eV 到 250eV(波长大约从 40nm 到 5nm)的辐射;软 X 射线则是从大约 250eV(恰低于碳的 K 吸收边)延伸到几千电子伏特(波长从 5nm 到 0.3nm)的辐射。这个波段在谱的低能端与紫外辐射的重叠部分,以及在高能与 X 射线辐射的重叠部分则还没有很好的定义。为了使大家对这个波段的光子能量有个更清楚的概念,我们以常见的绿光为例,绿光是指光子能量为 2.3eV 和波长在 530nm 左右的辐射。在这个波段的最新进展涉及到科学和技术两方面,它们是以共生的关系相互支持、相互促进。特别值得指出的是近年来电子工业界方面的纳米加工技术的巨大进步。目前的纳米加工技术已经可以提供轮廓分明的结构,其特征尺寸与本书所讨论的波长相同。在材料科学方面近年来在多层膜的制备方面的进展也是极为重要的。

本书适合物理、化学、工程和生命科学方面的研究生和专业人员阅读。它是我过去 14 年来在加利福尼亚大学授课的精华结晶。授课的对象是应用科学和技术、

电子工程和计算机科学、物理、化学、材料科学、核工程以及生物工程方面的博士生。某些情况下也有本科生。这些科学背景的差异使得这本书成为了适用于交叉学科研究的教科书。本书内容是广泛的,包含电磁理论的基本知识、各种辐射源、光学元件以及应用等各个方面的知识。本书的第一章通过回顾有关的原子物理和电磁理论的基础知识,使读者对 X 射线与极紫外辐射有了最基本的了解。接下来的章节依次介绍多层膜光学元件及其在材料科学和极紫外天文学中的应用;同步辐射和波荡器辐射;激光产生的等离子体;极紫外和软 X 射线激光器;短波长干涉;波带片透镜和它的衍射光学元件以及在生物显微术、材料显微术和纳米结构的图形;最后一章是关于利用极紫外和软 X 射线光刻对将来的特征尺寸小于 100nm 的电子器件的大批量生产的讨论。

由于本书的内容实际上非常广泛,所以它可以被最广泛的读者群所接受。本书的每一章都以简短概述与主题有关的材料和要点以及一些有选择的方程作为开始,以刺激读者学习科学知识的欲望。大部分章节都有引言部分,这是专为不熟悉此领域的读者设计的,包括启发式的讨论和阐明基本概念の説明。针对该章主题特别感兴趣的研究生和专业人员,每章也包含了方程的数学推导。为了使读者能够不费力地跟上这些数学推导,矢量计算和傅里叶变换方面的本科生训练是必要的。每一章都紧密结合了对当前极紫外和软 X 射线辐射在物理和生命科学中应用的介绍。尽管有严格的数学推导,读者也可以在每一章阅读了引言部分了解了重要概念后,直接跳到应用部分。家庭作业思考题是为了增强对本书内容的理解,使读者熟悉本书的单位和量级,并了解各种公式在当前应用的重要性,这些家庭作业思考题可以在网址 <http://www.coe.berkeley.edu/AST/sxreuv> 上找到。

本书提供了 600 多个参考文献,作为现代研究和应用的切入点。为了使这本书发挥它的参考价值,很多比较重要的方程都被包括进来了。某些情况下为了方便地当作手册使用,这些方程以带有相同单位的数值的形式重复出现。附录包括电子束缚能表,特征发射线表,很多元素的实数和虚数散射因子的表格和图,计算光吸收截面的图,最新的物理常数表,以及一些简便的矢量和数学关系式。附录还概述了国际单位制(SI),列出在这个领域常用的导出单位及换算因子。

作 者

加州大学伯克利分校

1999 年 6 月

致 谢

很高兴能借此机会感谢 Rudolf (Bob) Barton 和 Linda Geniesse 持续多年的努力。Bob 打印并编辑了文稿的好几个版本, 仔细处理了所有的方程, 并在我多次修改时表现出了高度的耐心。我的妻子 Linda 负责所有的插图和创作了全部的艺术示意图, 我相信这将有利于读者对问题的理解。当我们为了更清楚地表达而多遍修改这些原图时, 她也显示出了超乎寻常的耐心。

本书的主要内容直接来自作者在过去的十四年中的十三年里在加州大学伯克利分校的授课笔记, 因此, 本书的内容、形式和细节的程度都受到了学生很大的影响。他(她)们对问题的探索、课堂讨论、偶尔的疑问表情、所做的家庭作业、关键性的劝告以及在学期末的建议都影响了本书的每个部分。我在这里深深感谢他(她)们的贡献。特别希望感谢以下人员的特殊贡献: Kosta Adam, Junwei Bao, H. Raul Beguiristain, Kevin Bowers, Matt Brukman, Chang Chang, Gregory Denbeaux (Duke 大学), Eric DeVries, Daniel Finkenthal, Andrea Franke, Qian Fu, Ernie Glover, Kenneth Goldberg, Susanna Gordon, Joseph Heanue, Ronald Haft (UC Davis), John Heck, W. R. (Tony) Huff, Nasif Iskander, Ishtak Karim, Chih-wei Lai, Luke Lee, Sang Hun Lee, Yanwei Liu, Martin Magnuson (Uppsala 大学), Edward Moler, Vladimir Nikitin, Khanh Nguyen, Tai Nguyen, Tom Pistor, Nen-Wen Pu, Richard Schenker, Robert Socha, Regina Soufli, Alan Sullivan, Edita Tejnil, Akira Villar, Max Wei, Yan Wu, and Andrew Zenk.

本书也从我的远近同事们那里获益匪浅。准备讲义时我从劳伦斯伯克利国家实验室 X 射线光学中心的同事们那里得到了建议和一些解释。James Underwood 在本书的许多地方提供了原始材料和有用的信息, Eric Gullikson 修正了用于文中的许多图表, 现在 Argonne 国家实验室和芝加哥大学的 Kwang-Je Kim 在有关同步辐射的内容方面对我进行了耐心的指导, Werner Meyer-Ilse, Stanley Mrowka, Erik Anderson, Jeffrey Bokor (也在加州大学伯克利分校), Patrick Naulleau 和 Kenneth Goldberg, 他(她)们都在各自所擅长的领域为本书作出了贡献, 其中几位还阅读了本书特别的几章, 并提供了重要的反馈信息。加州大学伯克利分校的 Michael Lieberman 也阅读了最初的几章, 并提供了反馈。第二章和第六章的部分内容来源于那时还在纽约大学的 Nathan Marcuvitz 的讲义。

许多更遥远的其他同事也通过审阅、建议等方式赐益于本书。为此, 我要感谢 Ingolf Lindau (Stanford and Lund 大学), Bernd Crasemann (Oregon 大学), Joseph Nordgren (Uppsala 大学), David Windt (Lucent 科技大学), Claude Montcalm (利弗

莫尔国家实验室), Eric Ziegler(ESRF), Alexandre Vinogradov(列别捷夫物理研究所), Albert Hofmann(CERN), R. Paul Drake(密西根大学), R. Kauffman(利弗莫尔国家实验室), Andrei Shikanov(列别捷夫物理研究所), Luiz DaSilva(利弗莫尔国家实验室), Syzmon Suckewer(普林斯顿大学), Jorge Rocca(科罗拉多州立大学), Emil Wolf(罗切斯特大学), Günter Schmahl(哥廷根大学), Janos Kirz(SUNY, Stony Brook), Alexei Popov(Instit. Terr. Magn. Iono. Rad. Prop., Troitsk), Franco Cerdna(威斯康星大学), Donald Sweeney(利弗莫尔国家实验室), Richard Stulen(圣地亚), Hiroo Kinoshita(Himeji 大学), Victor Pol(摩托罗拉), David Williamson(SVGL), and Frits Zernike。

最后,我要感谢那些对我在伯克利的研究和教学中给予支持的人和公司,这包括能源部办公室的 Louis Ianiello, Iran Thomas, William Oosterhuis 和 Jerry Smith, 空军科学研究办公室的 Howard Schlossberg, 他多年来一直支持我们小组的学生所从事的科学研究, David Patterson, 他领导 DARPA 的“先进光刻规划”, 以及英特尔、摩托罗拉和高级微器件公司等。特别需要感谢的是英特尔公司的 John Carruthers 对这些活动和这本书的不间断地支持。感谢 Daniel Chemla 的支持和鼓励, 没有这些, 将不可能在教学、咨询和写作一本长书的同时, 维持我自己的活跃的研究组。

作者

加州大学伯克利分校

1999 年 6 月

目 录

第一章 引言	1
1.1 电磁波谱中的软 X 射线和极紫外波段	1
1.2 基本的吸收和发射过程	4
1.3 原子能级和允许跃迁	9
1.4 电磁辐射的散射、衍射和折射	17
参考文献	19
第二章 极紫外和软 X 射线波段的辐射和散射	23
2.1 麦克斯韦方程组和波动方程	23
2.2 散射场的计算	26
2.3 辐射功率和坡印亭定理	31
2.4 散射截面	34
2.5 自由电子的散射	35
2.6 束缚电子的散射	37
2.7 多电子原子的散射	40
参考文献	47
第三章 极紫外和软 X 射线波段电磁波的传播和折射率	49
3.1 波动方程和折射率	49
3.2 波传播的位相变化和吸收	54
3.3 界面上的反射和折射	58
3.4 软 X 射线与极紫外辐射的全反射	60
3.5 界面的反射系数	62
3.5.1 E_0 与入射面垂直	63
3.5.2 E_0 与入射面平行	67
3.6 布儒斯特角	70
3.7 近临界角附近场对有损耗介质的渗透	72
3.8 δ 和 β 的决定; Kramers-Kronig 关系	79
3.9 掠入射光学的应用	83
3.10 周期结构增强的反射率	84
参考文献	84
第四章 多层干涉膜	86
4.1 引言	86

4.2	散射辐射的相长干涉	87
4.3	多层镜反射的计算模型	91
4.4	多层膜的制备	94
4.5	多层膜光学的应用	95
4.5.1	表面科学中的软 X 射线与极紫外光发射显微术	95
4.5.2	极紫外与软 X 射线天文学	97
4.5.3	极紫外光刻	99
4.5.4	等离子体诊断	100
4.5.5	磁性材料的极化研究	102
4.5.6	软 X 射线微探针	104
	参考文献	107
第五章	同步辐射	111
5.1	引言	112
5.2	偏转磁铁辐射的特性	116
5.3	波荡器辐射的特性	122
5.3.1	波荡器辐射图样	124
5.3.2	中心辐射锥	126
5.4	波荡器辐射, 辐射功率、亮度和谐波的计算	128
5.4.1	波荡器方程	128
5.4.2	关于波荡器谐波的简述	132
5.4.3	中心辐射锥中的辐射功率	134
5.4.4	随角度变化的功率和总功率	148
5.4.5	波荡器辐射的谱线宽度	153
5.4.6	波荡器辐射的谱亮度	157
5.4.7	时间结构	160
5.4.8	波荡器辐射的偏振性质	162
5.5	磁偏转参数 K 对谐振运动的影响	164
5.6	从波荡器辐射转变到扭摆器辐射	169
5.7	扭摆器辐射功率与通量	174
5.8	飞秒脉冲的产生	176
	参考文献	177
第六章	高温高密等离子体物理	181
6.1	引言	182
6.2	等离子体中的短程和长程相互作用	184
6.3	描述等离子体的基本参数	187
6.4	等离子体的微观运动学和流体描述	189

6.4.1	微观描述	189
6.4.2	运动学描述	192
6.4.3	流体描述	194
6.4.4	等离子体膨胀	201
6.4.5	电子声波	202
6.4.6	离子声波	206
6.4.7	等离子体中的电磁横波	208
6.4.8	共振吸收	214
6.4.9	磁化等离子体中的波	215
6.4.10	等离子体中的非线性过程	215
6.4.11	非线性过程的阈值	219
6.5	数值模拟	221
6.5.1	粒子模拟	221
6.5.2	等离子体质量与能量运输的拉格朗日带计算	223
6.6	密度梯度:紫外和极紫外探针	225
6.7	高温高密等离子体的 X 射线发射	229
6.7.1	连续辐射与黑体辐射谱	230
6.7.2	线发射与电离瓶颈	233
6.7.3	亚千电子伏特的线发射与连续发射	237
6.7.4	几千电子伏特的线发射	243
6.7.5	超热 X 射线	245
6.7.6	激光波长趋势	246
6.8	飞秒激光脉冲的高次谐波产生	248
	参考文献	251
第七章	极紫外与软 X 射线激光	257
7.1	基本过程	257
7.2	增益	265
7.3	用复合机制在类氢碳离子中产生激光	269
7.4	碰撞泵浦类氦和类镍离子产生激光	273
7.5	小型极紫外激光器	282
	参考文献	286
第八章	短波长相干	291
8.1	时间相干性和空间相干性的概念	292
8.2	需要相干性的一些例子	297
8.3	空间滤波和谱滤波	300
8.4	波荡器辐射的空间滤波和时间滤波	301

8.5	空间相干的极紫外和软 X 射线激光	310
8.6	范西泰特-泽尼克定理	312
8.7	用短波长产生高反衬度条纹的例子	321
	参考文献	324
第九章	衍射光学与软 X 射线显微术	329
9.1	引言	330
9.2	菲涅耳波带片透镜	335
9.3	针孔与波带片对辐射的衍射	341
9.3.1	针孔	342
9.3.2	波带片	344
9.4	波带片透镜的空间分辨率	348
9.5	焦深与谱带宽度	352
9.6	超过瑞利极限的空间分辨:有效的角照明轮廓	354
9.7	高分辨率软 X 射线显微术	356
9.7.1	软 X 射线显微镜	357
9.7.2	扫描软 X 射线显微镜	358
9.8	在生命科学上的应用	359
9.8.1	软 X 射线显微镜在生物学上的应用	363
9.8.2	扫描软 X 射线显微镜在生物学上的应用	369
9.9	在物理学上的应用:用于材料科学和表面科学、空间分辨率低于 100nm 的分析工具	371
9.10	波带片制作	377
	参考文献	388
第十章	极紫外与 X 射线光刻	396
10.1	深紫外(DUV)及更短波长的光刻	397
10.2	极紫外光刻	405
10.3	X 射线贴近式光刻	409
	参考文献	414
附录	420
A	单位与物理常数	420
A.1	国际单位制(SI)	420
A.2	物理常数	422
	参考文献	422
B	电子束缚能、K 壳层和 L 壳层的主发射线以及俄歇电子能	423
	参考文献	429
C	原子散射因子、原子吸收系数和亚壳层光电离截面	430

参考文献	440
D 数学与矢量关系	440
D.1 矢量与张量公式	440
D.2 级数展开	440
D.3 三角关系	442
D.4 定积分	443
D.5 复变函数	443
D.6 傅里叶变换	445
D.7 狄拉克 δ 函数	445
D.8 柯西主值定理	446
参考文献	446
E k, ω 空间的一些积分公式	447
F 洛伦兹时空变换	450
F.1 频率与波数关系	451
F.2 角度变换	453
F.3 长度的洛伦兹收缩	454
F.4 时间膨胀	455
F.5 从 $dP'/d\Omega'$ 变换到 $dP/d\Omega$	455
参考文献	458

第一章 引言

1.1 电磁波谱中的软 X 射线和极紫外波段

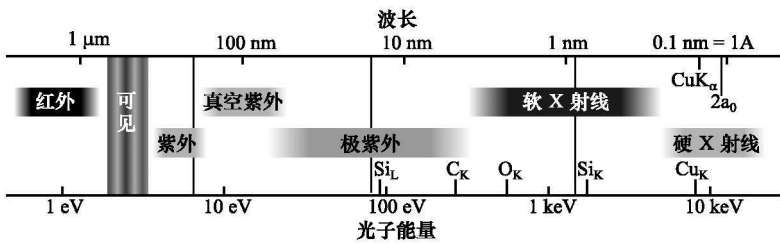
在电磁波谱中对从紫外到 X 射线波段的辐射的研究是最晚的。在电磁波谱的图表上,这段波段一般被显示为黑暗区。正是在这个波段里,存在着大量的原子共振线辐射,因而会使得辐射在很短的距离内被吸收,在物质中的典型吸收长度为纳米(nm)或微米(μm)量级。由于历史原因所限,对这个区域的探索和研究一直没有深入开展。另一方面,正是这些共振线辐射为元素(C, N, O 等)和化学(Si, SiO_2 , TiSi_2 等)鉴定提供了方法,并为科学和技术的进一步发展创造了机会。而且,由于波长相对较短,利用这个波段的辐射既可以用显微镜看到更为微小的结构,还可以光刻出更为微小的图样。对这样的可能性的研究需要在相关领域的(比如在材料科学和纳米加工方面)技术突破。这反过来又会产生新的科学认识,也许通过表面科学、化学和物理,促进现有技术的进步。对极紫外和软 X 射线光谱区的研究目前正处在一个快速发展和科学与技术相互促进的时期。

图 1.1 显示了电磁波谱的一部分——从红外延伸到 X 射线区,它们所对应的波长标在图的顶部,它们所对应的光子能量标在图的底部。图中所显示的主要的光谱区域是红外区(IR),它与分子的共振线和热辐射相联系;从红到紫的可见光区,与颜色和视觉相联系;紫外区(UV)与日灼和电离辐射相联系,而极紫外(EUV)和软 X 射线(SXR)区即这本书的主题;最后是硬 X 射线区,与医学和牙科用于诊断的 X 射线相联系;同时通过使用衍射和其它技术,硬 X 射线区也与晶体、材料和生物学样品的科学分析相联系。

如图 1.1 所示,极紫外区是指光子能量从约 30eV 到约 250eV 的区域,相应的真空波长约为 5nm 到 40nm^{*}。软 X 射线区是指光子能量从约 250eV(恰好低于碳的 K 吸收边)到十几个千电子伏的区域,如图 1.1 所示。这些光谱区是以原子的主要共振线和大多数小原子序数(Z)和中等原子序数(Z)的元素的吸收边为主要特征的(这里 Z 是原子序数,即核内的质子数)。表 1.1 给出了一些常见元素的主要原子吸收边^{**}和光子能量为 100eV 到 1keV 的 $1/e$ 吸收长度。K 和 L 吸收边分

* 在这个光谱区通常用电子伏特(eV)或千电子伏(keV)来表示光子能量。光子的能量通常表示为 $\hbar\omega$, 其中 \hbar 是普朗克常数除以 2π , $\omega = 2\pi f$ 是角频率。波长 λ 通常以纳米($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)和埃($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)为单位。参见附录 A 中物理常数和转换因子。

** 这个光谱区的标准参考数据请见参考文献 1~4。



观察更为微小的结构
写更为微小的图样
对元素和化学结构敏感

图 1.1 从红外(IR)到 X 射线区的电磁光谱。可见光用红(650nm)、绿(530nm)、蓝(470nm)波长表示。较短波长的是紫外(UV)辐射、极紫外(EUV)辐射、软 X(SXR)射线和硬 X 射线。作为参考,图中还显示了硅在 99.2eV(12.5nm 波长)的 L 吸收边,碳在 284eV(4.37nm)的 K 吸收边,氧在 543eV(2.28nm)的 K 吸收边,硅在 1.84keV(0.674nm)的 K 吸收边,铜在 8.98keV(0.138nm)的 K 吸收边,铜在 0.154nm 或 1.54Å(8.05keV)的 K_{α} 发射线,以及二倍的玻尔半径 $2a_0 = 1.06\text{Å}$,它是玻尔氢原子模型中 $n=1$ 的轨道直径,但是它更一般的是指一个尺度,即所有原子中的大部分电荷将包括在该尺度内。垂直虚线表示用于隔离真空的通常窗口材料的透射极限。图中显示了通常厚度的熔石英(纯 SiO_2)在 200nm、约 100nm 厚的硅氮薄膜(Si_3N_4)在 15nm,和 $8\mu\text{m}$ 厚的铍箔在约 1nm 的短波透射极限。

别对应从原子最紧束缚的态(主量子数分别为 $n=1$ 和 $n=2$ 的轨道),通过光吸收电离一个原子实电子所需要的光子能量,这将在这一章的后面进行描述。图 1.1 显示了碳(C_K)、氧、硅和铜的 K 吸收边,还显示了刚好在 100eV 以下的硅的 L 吸收边(Si_L)。

在表 1.1 中,我们可以看到许多吸收边都处于软 X 射线和极紫外光谱区。这个光谱区域与邻近的光谱区域的差别是,在这个光谱区域中,所有的材料都有很强的吸收。在较低的光子能量下(即在可见光和紫外光谱区)和在较高的光子能量下(即在硬 X 射线区),很多材料变得透明,一般不需要利用真空隔离技术。例如,图 1.1 显示的垂直虚线表示通常的窗材料的透射极限,用这些材料可做成面积达数平方厘米的真空窗口,既可以用于保持真空,又允许图示光谱区域的辐射透过。在 UV 区,毫米厚度的熔石英,一种纯 SiO_2 的形式,可以透射的波长短至 200nm。当波长更短时,就进入了真空紫外区域(VUV)。对这个区域的辐射,空气和所有材料都是吸收的。图中所示的正巧短于 1nm 波长的虚线是薄的铍箔(约为 $8\mu\text{m}$)的透射极限,它可透过能量大于约 1.5keV 的光子。很多年以来,这两种材料被定义为是可得到的窗口材料的极限。近年来,像硅氮化物(理想配比的 Si_3N_4)这样的一些薄膜($\approx 100\text{nm}$),已经使透射窗扩展到了恰好在 100eV 以下的光子能量,如图 1.1 所示。

表 1.1 一些元素的 K 和 L 吸收边,还给出了光子能量为 100eV 和 1keV 时的 1/e 吸收深度。所给出的能量精确到电子伏特的个位。这些值对气体(N₂, O₂)是在真空条件下测定的,对金属是相对其费米能级测定的,对半导体是相对其价带的顶部测定的。波长值给到三位有效数字。这些 K 边和 L 边的值可以随原子的化学环境的不同而稍有改变。表中 K 边和 L 边的值取自 Williams¹ 的测定,吸收长度由 Henke、Gullikson、Davis³ 测得

元素	Z	K吸收边 /eV	L吸收边 /eV	λ_{K-abs} /nm	λ_{L-abs} /nm	l_{abs}	
						100eV /nm	1keV / μm
Be	4	112	—	11.1	—	730	9.0
C	6	284	—	4.36	—	190	2.1
N	7	410	—	3.02	—	—	—
O	8	543	—	2.28	—	—	—
H ₂ O						160	2.3
Al	13	1 560	73	0.795	17.1	34	3.1
Si	14	1 839	99	0.674	12.5	63	2.7
S	16	2 472	163	0.502	7.63	330	1.9
Ca	20	4 039	346	0.307	3.58	290	1.3
Ti	22	4 966	454	0.250	2.73	65	0.38
V	23	5 465	512	0.227	2.42	46	0.26
Cr	24	5 989	574	0.207	2.16	31	0.19
Fe	26	7 112	707	0.174	1.75	22	0.14
Ni	28	8 333	853	0.149	1.45	16	0.11
Cu	29	8 979	933	0.138	1.33	18	0.10
Se	34	12 658	1 434	0.0979	0.865	63	0.96
Mo	42	20 000	2 520	0.0620	0.492	200	0.19
Sn	50	29 200	3 929	0.0425	0.316	17	0.17
Xe	54	34 561	4 782	0.0359	0.259	—	—
W	74	69 525	10 207	0.0178	0.121	28	0.13
Au	79	80 725	11 919	0.0154	0.104	28	0.10

虽然由于大量原子共振线的存在和有效的光吸收使得对这个波段开展研究的难度很大,但是这个波段却为元素和化学鉴定提供了一种非常灵敏的工具,从而为科学和技术创造了很多的机遇。在这个波长很短、但还没有短到妨碍高分辨率光学技术发展的光谱区,可以进行直接成像和进行高空间分辨的光谱研究,其空间分辨率可达几十纳米,因此创造了更多的科学和技术发展的机遇。水窗波段对水的相对透明以及它与其它元素的自然对比度更进一步增加了这样的机遇,例如生命科学及环境科学中的光谱学研究。

在下面的段落中,我们将简要地回顾一下吸收、散射和光发射的基本过程;原子能级和允许跃迁;以及相应的吸收边和特征发射线。我们注意到两个与极紫外/软 X 射线光谱区的波长有关的有趣的特点。一般说来,波长比玻尔半径大, $\lambda \gg$

a_0 , 这里 a_0 是玻尔氢原子模型的第一个定态电子轨道 ($n=1$) 的半径^{*}。更有意义的是, 直径 $2a_0=1.06\text{\AA}$ 包围了多电子原子中大部分电荷^{**}, 以致于在很大程度上, 对散射的处理可简化为各个电子经历了相当一致的相位变化, 这个假设不适用于更短波长的 X 射线波段。而且, 由于光的波长在原子尺度上是大的, 远大于康普顿波长^{4,5} ($\lambda \gg \lambda_c = h/mc = 0.0243\text{\AA}$), 光子的动量传递在散射中可以忽略, 即光子动量 $\hbar k \ll \hbar k_c$, 这里 $k=2\pi/\lambda$ 是波数, 这再次简化了对这个光谱区域散射的分析。

最后, 我们用在这个光谱区的常用单位⁸, 给出一些数值关系⁷ 来结束这一节。基于真空中的色散关系, $f\lambda = c$ 或 $\omega = kc$, 这里 c 是真空中的光速^{***}, $\omega = 2\pi f$, 光子的能量和波长 λ 的乘积由下式给出 (参见物理常数值附录 A)

$$\hbar\omega \cdot \lambda = hc = 1239.842\text{eV} \cdot \text{nm} \quad (1.1)$$

波长用 nm 作单位时, 一焦耳能量相应的光子数为

$$1\text{J} \rightarrow 5.034 \cdot 10^{15} \lambda[\text{nm}] \text{ 光子} \quad (1.2a)$$

或按照功率

$$1\text{W} \rightarrow 5.034 \cdot 10^{15} \lambda[\text{nm}] \text{ 光子} / \text{s} \quad (1.2b)$$

这里 $1\text{nm} = 10\text{\AA}$ 。所以波长为 $\lambda = 1\text{nm}$ 时的一 W 功率相当于的光子通量为 $5.034 \cdot 10^{15}$ 光子/s, 每个光子的能量为 $E = 1240\text{eV}$ 。

1.2 基本的吸收和发射过程

在这一节, 我们将简要地回顾辐射与物质相互作用的基本过程。在图 1.2 中, 我们给出了原子的简化模型, 以实心圆点代表的电子围绕具有正电荷 $+Ze$ 的原子核运动, 在 X 射线符号中, 电子轨道以 K, L, M 标记, 与之相对应的主量子数分别为 $n=1, 2, 3$ 。一个更精确的原子模型将在下一节予以讨论, 但是图 1.2 所示的模型对目前的介绍已经足够了。

图 1.2(a)所示的是一个入射到多电子原子中的初级电子, 它具有的能量足以在近距离碰撞中碰出一个原子实电子。通常将该入射电子称为初级电子, 图中显示它以某个新的角度, 带着减小了的能量 (E'_p) 被原子散射离开, 在这种情况下, 损失的能量用于克服原子实电子的束缚能, 及后来成为自由电子并被称为次级电子的动能 (E_s)。然后, 在强的核势能的作用下, 较高层轨道上的电子将填充原子实

* $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 = 0.529\text{\AA}$, m 是电子静止质量, e 是电子电量, ϵ_0 是真空介电常数, \hbar 是普朗克常量除以 2π 。参见 Eisberg 和 Resnick 的参考文献 5 中对玻尔的氢原子模型的讨论 (第四章) 到对多电子原子波动力学的讨论 (第十章)。还可参见 Tipler 的参考文献 6, 它有一些更初步的介绍。

** 在多电子原子中, 内壳层的半径一般很小, 其量级为 a_0/Z , 因为它们受到没有得到外层电子屏蔽的, 几乎全部高 Z 核的库仑引力的作用。一些外层电子典型地以半径 na_0 做轨道运动。参见 Eisberg 和 Resnick 的参考文献 5。

*** 在真空和材料中传播的极紫外和软 X 射线的相速度将在第二、三章由麦克斯维方程组导出。

的空位,伴随着发射具有特征能量等于两个壳层能量差的光电子。图 1.2(b)显示一个相关的过程——光电离,在这个过程中一个具有充分高能量的光子被原子吸收,其能量传递给一个发射的光电子,它的动能等于入射光子的能量减去该层电子的束缚能。由于 L 层电子的束缚能小于 K 层电子的束缚能,它将携带较大的动能离开原子。附录 B 中表 B.1. 给出从氢到铀的电子束缚能。

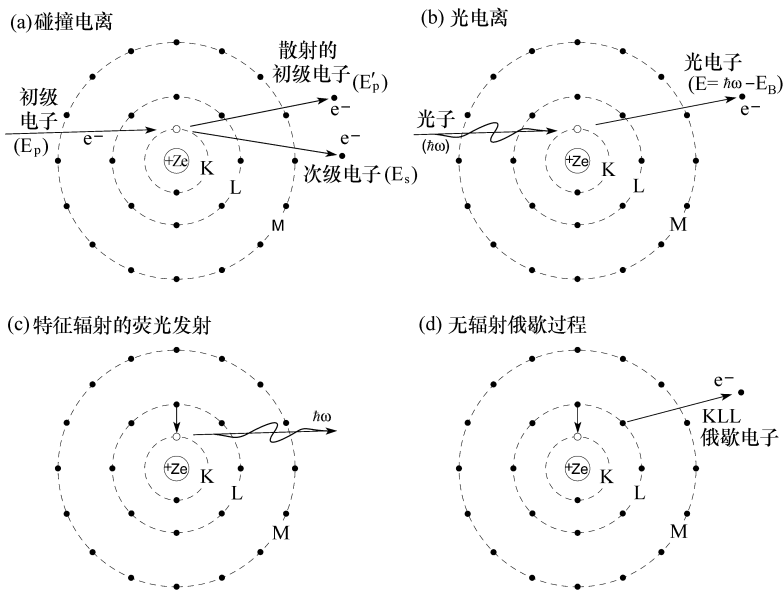


图 1.2 (a) 当一个带有足够高能量 E_p 入射的初级电子, 将一个原子实电子从 K 壳层撞击出去后, 被原子散射。能量减少为 E'_p 的初级电子将沿一个新的方向运动。所失去的能量是用来克服被碰出的束缚电子的束缚能, 和作为次级电子的动能。原子实的空位(在图中的情况是 K 层的空位)可以被 L 和 M 层的电子填充。(b) 一个具有充分高能量 $h\omega$ 的入射光子被原子吸收, 并发射一个光电子, 其动能等于光子的能量减去该电子的束缚能。这样产生了一个空位, 它最终将被外层电子填充。(c) 一个原子实内有空位的原子, 随着高层电子跃迁填充该空位, 伴随特征能量光子的发射(荧光辐射), 将重新调整空位的分布。(d) 原子通过无辐射俄歇过程调整原子实的中空位的分布, 在俄歇过程中, 一个电子跃迁到空位上, 同时发射一个具有特征能量的次级电子。该次级电子不一定从相同的壳层发射。

在这两种电离过程[(a)和(b)]中, 原子实内都留下了空位。在强的核势能的作用下, 较高层的电子通过两种竞争过程之一填充空位, 使原子重新调整自己, 以处于最低的总能量状态。在(c)中, 原子通过荧光过程重新排布, 在这个过程中, 电子跃迁伴随着发射特征能量等于原子在初态和末态的能量差的光子。附录 B, 表 B.2 给出了特征发射能。在竞争效应(d)中, 原子通过发射具有特征能量的次级俄歇电子, 来重新调整自己。发射的俄歇电子用三个大写字母来标记, 第一个代表原始空位所在的层, 第二个代表从哪一层来的电子填充了该空位, 第三个代表俄歇电

子从哪一层被发射。在荧光发射和俄歇过程的竞争中,高 Z 原子更易于发射荧光,如图 1.3 所示,而低 Z 原子倾向俄歇过程⁹。在附录 B,表 B.3 中给出了从锂到铀的俄歇电子能量¹⁰。由于俄歇电子有固定的特征能量,在表面和界面分析中,它们被广泛地用作元素的特征。

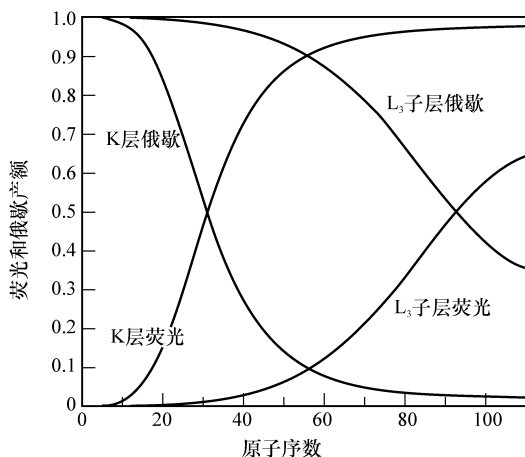


图 1.3 作为原子序数 Z 函数的 K 层和 L_3 层的荧光和俄歇产额。俄歇产额包括所有非辐射贡献。(根据橡树岭国家实验室 M. Krause 的测定。)

光发射光谱学是通过测量光电子的动能随入射光子能量的变化来研究原子、分子以及表面的。这个过程被广泛地应用于元素的鉴别和分析表面原子或近表面原子的化学键合。像一般的应用那样,图 1.4 显示当具有固定能量的光子照明表面或薄膜时,将提供释放束缚电子进入连续态所必须的能量。通过使用众所周知的电子束缚能表(附录 B,表 B.1),所观察到的动能可以被用于鉴别元素的存在。由于原子实电子的束缚能受外层电子轨道参数(分子中的化学键合,固体中的价带和导带)的影响,光发射也为化学状态的研究提供了强有力的工具^{11~17}。由于 L 层能量比更紧密束缚和屏蔽的 K 层电子的能量,对于外层电子的键合更敏感,L 层电子在光发射研究中用得更普遍。

当发射的光电子在材料中传输时,它将很可能通过与其它电子的相互作用(个体碰撞或集体运动)很快地失去能量。图 1.5 显示在铝和金¹⁸中,作为电子能量函数的典型电子射程数据,以及对许多材料都适用的一条普适曲线^{19,20}。由于极紫外/软 X 射线光谱能区的入射光子能量的特性,显然光电子的射程将非常短,其量级为 1nm,以致这些技术明显地仅局限于表面科学。

当观察被电子轰击的固体材料的发射光谱时,同时观察到特征线的发射和连续谱的发射是很典型的。后者被称为韧致辐射,这个词来自德语“减速射线”。图 1.6 是该过程的简单示意图。当给定速度为 v ,或能量为 E 的电子,以各种最近的

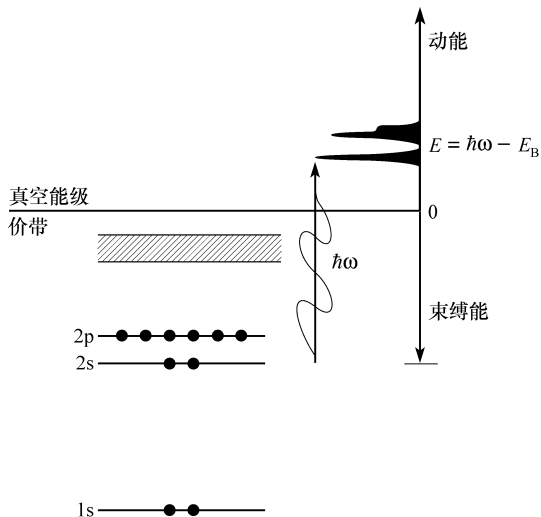


图 1.4 光发射过程, 一个被吸收的光子将能量传递给材料-真空界面附近的一个束缚电子, 使它跃迁到连续谱中的自由电子态, 其动能 (E) 等于入射光子的能量 ($\hbar\omega$) 减去它的束缚能 (E_B)。

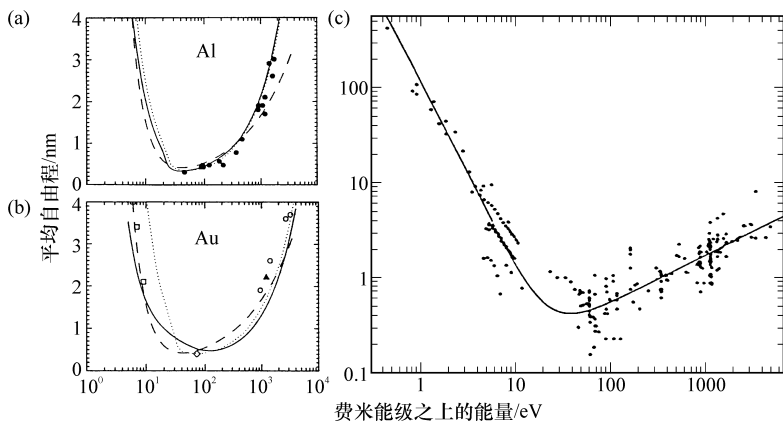


图 1.5 作为电子能量函数的电子平均自由程。(a) 铝、(b) 金、(c) 很多材料的组合。(a) 和 (b) 中的数据来自 Penn¹⁸, (c) 中的数据来自 Seah 和 Dench¹⁹。各条曲线反映发展一个普适模型, 以描述固体中电子的非弹性散射的努力。

趋近距离 (closest approach), b (碰撞参数), 趋近一个电子或核时, 它们经历了宽范围的加速 (这取决于相互作用的强度), 并因此在宽的能量范围上发射光子。当入射电子的数量很大, 而且它们的碰撞参数分布很宽时, 将产生较宽的连续谱辐射。当电子直接与束缚电子碰撞而导致光发射时, 如前面图 1.2(a) 所示, 特征线的发射也被观察到。正如典型的观察到的那样, 图 1.7 说明了这两种现象。特征线的

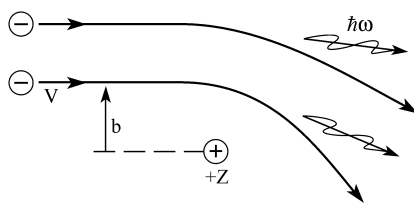


图 1.6 当一个入射电子经过原子核被加速时,主要将发生轫致辐射。当大量电子以各种最近的距离 b 、随机地与核相互作用时,它们将在一个宽的范围经历不同的加速度和碰撞时间,结果产生了一个宽的连续谱。

发射性质和命名将在下一节中予以讨论。

历史上,宏观观测光吸收过程[图 1.2(b)]是让辐射通过薄箔,并观测其强度随箔厚度的变化来完成的²²。如图 1.8 所示,当厚度的增量为 Δx 时,透射强度 I 相对入射强度 I_0 有一个减少量 ΔI ,从而

$$\Delta I / I_0 = -\rho\mu\Delta x$$

这里, ρ 是质量密度, μ 是由能量和材料决定的吸收系数。用微分极限写上式($\Delta x \rightarrow dx$, $\Delta I \rightarrow dI$),并对它积分,得到对数依赖的关系,

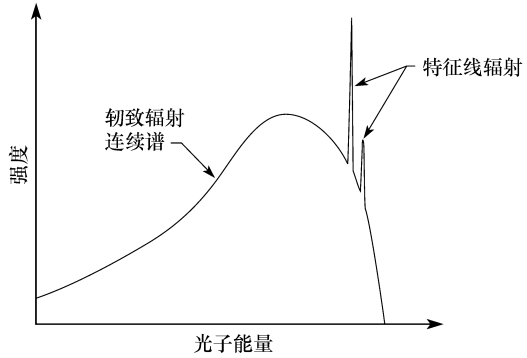


图 1.7 入射电子轰击固体靶时产生的连续辐射和窄线发射。正如从一个放电管的阳极可能被观察到的那样。

$\ln(I / I_0) = -\rho\mu x$,或写成指数形式

$$I / I_0 = \exp(-\rho\mu x) \tag{1.3a}$$

这里 $\mu = \mu(E, Z)$,光子能量 $E = \hbar\omega$, Z 代表原子序数, μ 被称为质量吸收系数,尽管这有些不适宜,但这是历史形成的。在附录 C 中给出了一些有代表性材料的 μ 的标准值。同一个表达式可用原子密度 n_a 和光电子吸收截面 σ_{abs} 写作

$$\frac{I}{I_0} = e^{-n_a \sigma_{\text{abs}} x} \tag{1.3b}$$

这里 σ_{abs} ,也被称作光电离截面,它依赖元素(Z)及光子能量。附录 C 给出某些代表性元素的 σ_{abs} 曲线。更完全的数据在参考文献 4 中给出。式(1.3a)和(1.3b)代表了对这同一过程进行的宏观的和微观的描述,在第三章,3.2 节中将进一步推导这些公式,在那里将证明 $\mu = \sigma_{\text{abs}} / A m_u$,这里 A 是原子质量单位系数, m_u 是原子的质量单位(近似等于一个质子或中子的质量),如附录 A 所示。两组数据有些区别,这是因为薄箔吸收系数(μ)是由实验所获得的,因此涉及一种特定固体材料或分子组成中的原子。截面 σ_{abs} 是对单个、孤立的原子计算出来的。后者的优点在

于它们包含了原子各个亚壳层的不同贡献,如图 1.8(d)所示。

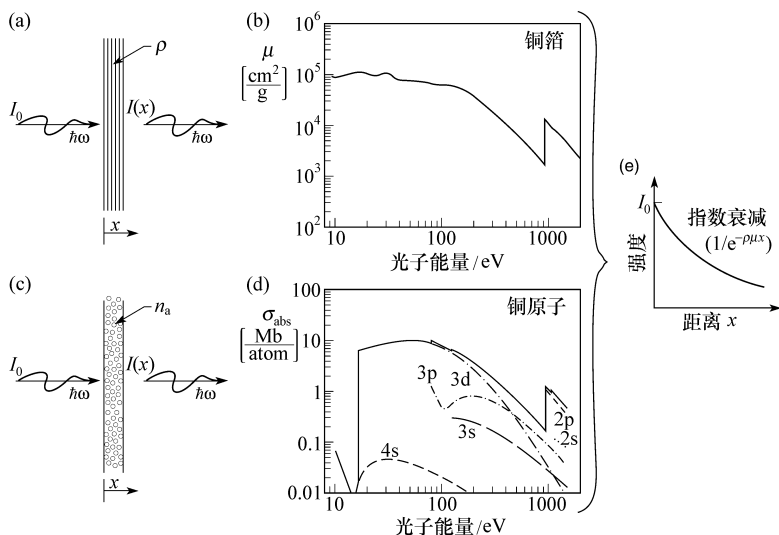


图 1.8 (a)在固定光子能量下,随薄箔厚度 x 的增加所观察到的光吸收,(b)一个例子,铜的质量吸收系数 μ (由 Henke, Gullikson, Davis 提供)。在原子水平上对相对过程的描述如图(c),(d)铜原子的光吸收(光电离)截面(由 Yeh 和 Lindau⁴ 提供)。辐射的指数衰减如图(e)所示。比较(b)和(d),所观察到的不同是由于在金属铜箔中的固态效应造成的。对铜最引人注意的是缺少了能量恰好高于 10eV 的原子 3d 吸收边。

尽管图 1.8(b)和(d)是同一物理过程的宏观和微观表现,但某些区别是值得注意的。在低光子能量下,金属铜箔中的固体效应[1.8(b)]是重要的,其结果是刚好在 10eV 以上的孤立铜原子的锐 3d 边[1.8(d)]没有被观察到。这些数据对原子和固体研究者来说是有很大兴趣的。在附录 C 中分别给出了测量和计算的曲线。基于出现最近邻原子时的吸收和发射过程的细节,各种技术被用于研究在固体中和表面上原子的位置,文献中的例子参见参考文献 11~17。

1.3 原子能级和允许跃迁

对原子能级及能级间的允许跃迁的现代认识是从玻尔-卢瑟福的原子模型开始的,按照这个模型,原子是由一个小的带正电荷 $+Ze$ 的原子核及带负电荷 e 的电子组成的,电子在量级为 1\AA 的相对大的半径上围绕原子核做轨道运动。卢瑟福在 1911 年进行了 α 粒子散射实验,证明了原子中带正电的非常小的核的存在。基于卢瑟福的实验结果和普朗克的量子化的谐振子的辐射概念(1900 年),以及大量的原子发射频率(或波长)按特定的数字序列排列的窄特征谱线的光谱数据,1913 年玻尔提出了第一个部分成功的原子的量子化模型。通过使带正电的核的

库仑力, $Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$, 等于在量子化的圆周轨道上带有轨道角动量 $mvr = n\hbar$ ($n=1, 2, 3, \dots$) 运动的电子的向心力, mv^2/r , 玻尔找到单电子原子定态电子轨道的能量 E_n 和半径 r_n

$$E_n = \frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

和

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} \cdot n^2 \quad (1.5)$$

这里 e 和 m 分别是电子的电量和质量, Ze 是原子核的电量, ϵ_0 是真空介电常数, \hbar 是普朗克常数除以 2π 。

不考虑电子的连续加速, 玻尔模型只允许当电子从一个定态跃迁到另一个定态时, 原子才能发射具有特征能量的辐射

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.6)$$

所谓特征是由于上式中含 Z^2 依赖的关系, 因此对应于特定的元素辐射, 并且还由于上式中的数字序列涉及 n_i 和 n_f 的各种可能的组合。这里的常数 $me^4/32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 = hcR_\infty = 13.606\text{eV}$, 从早期对氢光谱的研究开始就被称为里德伯常数, 它给出氢原子 ($Z=1$) 的基态的电离势* ($n_i=1, n_f=\infty$), 氢原子的第一玻尔半径的数值 $r_1 \equiv a_0$, 是表征原子半径的通用尺度。从(1.5)式可得

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.529\text{\AA} \quad (1.7)$$

用里德伯常数和第一玻尔半径, 核电荷数为 Z 的单电子原子的特征发射线和半径可表示为

$$\hbar\omega = (13.606\text{eV}) Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.8)$$

$$r_n = \frac{a_0 n^2}{Z} \quad (1.9)$$

玻尔模型的巨大成功在于它能够精确地符合众所周知的氢原子光谱的 Balmer 线系(1885), 它对应 $n_f=2, n_i=3, 4, 5, \dots$ 以及对实验上(1890)已知的里德伯常数都给出了精确的理论值。这很快就拓展到了当时还未知的 Lyman 线系, 这一线系的大部分在紫外区, 其 $n_f=1, n_i=2, 3, 4, \dots$; Paschen 系, $n_f=3, n_i=4, 5, 6, \dots$; 以及分别为 $n_f=4, n_f=5$ 的 Brackett 和 Pfund 线系, 这两个线系都在红外区。Sommerfeld(1916)进一步扩大了玻尔原子模型的成功, 他引入了椭圆形轨道和第二个方位角量子数, 用以表征轨道的椭圆程度。此外, 考虑到电子运动的相对论性质(对氢原子来说 $v/c \approx 10^{-2}$), Sommerfeld 证明了量子化的椭圆轨道将在光

* 从一个原子电离一个电子所需要的能量。

谱中引入能量的精细结构,就像在实验中观察到的那样。

然而,这些成功也引起了关于模型和物理本质的问题。在这些光谱线系中,并不是所有预言的发射线都被观察到了,这表明在可能的量子态中只有一些跃迁是被允许的。的确,这个模型对跃迁速率或谱线强度不能作任何预言。更一般的说,该模型与经典的辐射物理相矛盾之处在于它的基础,即:电子在允许的轨道上连续加速同时却没有辐射产生及因此所引起的能量损失。现在把对上述模型有贡献的理论统称为“旧量子理论”。紧接着的是革命性创新的十年*之后,从1925到1930年,薛定谔、海森伯、狄拉克和其他人,发展了基于波动力学的新量子理论。在这种理论中,用概率的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 来描述粒子。结合引入电子自旋,新的量子力学能准确预言符合实验结果的原子的性质。

量子力学是用波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 来描述粒子的运动的^{5,6,23~26}。波函数服从薛定谔波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1.10)$$

这里 m 是粒子的质量, $V(\mathbf{r})$ 是势能, ∇ 是矢量梯度。粒子能量和动量与算符的对应分别为

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.11)$$

和

$$\mathbf{p} \rightarrow i\hbar \nabla \quad (1.12)$$

在波动力学中,在坐标 $d\mathbf{r}$ 内发现一个粒子的概率是

$$P(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (1.13)$$

Ψ^* 是 Ψ 的复数共轭, $d\mathbf{r}$ 是围绕位置 \mathbf{r} 的标量体积的缩写符号,例如在直角坐标系内 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ 。函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 是归一的,因此

$$\iiint |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (1.14)$$

更进一步,如位置矢量,能量和动量等量的期待值用以下的积分形式给出。矢量位置的期望值为

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \iiint \mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (1.15)$$

这是粒子在时刻 t 会被发现的一个可能的平均位置。能量的期望值为

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t) E \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t) (\partial \Psi(\mathbf{r}, t) / \partial t) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.16)$$

动量的期望值为

* 为了回顾这段历史,可参看例如 Tipler(参考文献6),Eisberg 和 Resnick(参考文献5)。

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{p} \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= -i\hbar \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (1.17)$$

这里用到了式(1.11)和(1.12)。

假设薛定谔方程对单电子原子解的时间函数为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp(-iEt/\hbar) \quad (1.18)$$

库仑势能为

$$V(\mathbf{r}) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) \quad (1.19)$$

且 $\Psi(\mathbf{r})$ 在球坐标内是可以分离变量的

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (1.20)$$

这里 θ 是关于 z 轴的角度。通过要求这些函数是有限、连续、单值和可归一的, 将引入三个量子数 n, l 和 m_l , 分别对应每个坐标。对负能量, 这些量子数对应在离散的、量子化能量轨道上的束缚电子。对正能量, 态是连续的, 电子是自由的。这里 n 是主量子数, 与径向坐标相联系, n 允许取整数 $1, 2, 3, \dots$ 。轨道量子数 l 与 θ 坐标相联系, 并与角动量相关, $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, l 只能取 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 的整数。磁量子数 m_l 与波函数关于角 ϕ 的连续性相联系, 它与角动量的 Z 分量的关系为 $L_z = m_l \hbar$, m_l 的取值局限于整数: $-l, \dots, l+1, \dots, 0, 1, \dots, l$ 。

当引入第四个量子数 m_s 后, 量子力学的描述就完整了。 m_s 与固有的电子角动量或自旋 s 相联系。 s 的值为 $1/2$, 量子数 m_s 可以取值 $\pm 1/2$ 。这符合泡利不相容原理: 没有两个电子可以有完全相同的量子数。另外, 电子自旋允许自旋-轨道耦合, 这在能量上符合发射线中所观察到的精细结构。

对量子数 n, l, m_l, m_s 所列举的限制加上不相容原理, 使得在每个壳层上的电子数是有限的。例如, 第一层 $n=1$, 只能有两个电子, 其量子数 $l=0, m_l=0, m_s=\pm 1/2$ 。第二层 $n=2$, 可以有八个电子, 两个在 $l=0$ 的亚壳层上, 六个在 $l=1$ 的亚壳层上, 分别带有量子数 $l=0, m_l=0, \pm 1$ 及 $m_s=\pm 1/2$ 的组合。第三层 $n=3$, 可容纳十八个电子, 其量子数组合为 $l=0, m_l=0, m_s=\pm 1/2$; $l=1, m_l=0, \pm 1, m_s=\pm 1/2$; $l=2, m_l=0, \pm 1, \pm 2, m_s=\pm 1/2$; 等等。在光谱学的符号中, 电子组态用 n, l 表示, 例如氩原子 ($Z=18$) 将被写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, 这里 s 对应 $l=0$ 亚壳层上的电子, p 表示 $l=1$ 的电子 (d 表示 $l=2, f$ 表示 $l=3$ 等等), 历史上先将 s 用于表示 $l=0$ 的电子, 后来又将 s 用来表示自旋。

在对量子数 n, l, m_l 有约束的条件下, 薛定谔方程提供了一组波函数 Ψ_{n, l, m_l} , 用它来描述原子的状态。例如, 在位置 \mathbf{r} 附近 $d\mathbf{r}$ 坐标内发现一个处于状态 Ψ_{n, l, m_l} 的电子的概率, 由(1.13)式给出为 $|\Psi_{n, l, m_l}|^2 d\mathbf{r}$ 。对原子的这个特殊状态, 矢径(轨道)的期望值由(1.15)式给出

$$\langle \mathbf{r}_{n, l, m_l} \rangle = \iiint \Psi_{n, l, m_l}^* \mathbf{r} \Psi_{n, l, m_l} d\mathbf{r}$$

这与玻尔模型不同,此时只能知道坐标的概率。而在玻尔模型中,则有非常确定的轨道坐标。有趣的是,对于氢原子,能量的期望值等于加上自旋-轨道耦合修正后的玻尔原子的能量(式(1.4))。作为坐标显函数的氢原子波函数以及它们包含自旋-轨道精细结构在内的能量,在文献 5,27,28 中有详细描述。

原子两个定态之间发生跃迁的概率正比于量子力学的偶极跃迁矩阵元的平方^{29~31}。这里我们将初态和末态分别表示为 Ψ_i 和 Ψ_f ,则偶极跃迁矩阵元可表达为

$$-e\langle r_{if} \rangle = -e \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_f d\mathbf{r} \quad (1.21)$$

在从较高能量的定态 Ψ_i 跃迁到较低的能量定态 Ψ_f 期间,电子的平均位置以频率 $\omega_{if} = (E_i - E_f)/\hbar$,在这两个态之间振荡,如图 1.9 所示。量子力学看来,原子是处在一个混合态,在这样的一种状态下,发现原子在较高态的概率从 1 到零逐渐减小,而在同一跃迁期间(寿命),发现它在较低态的概率从零增加到 1。在此跃迁期间,电子典型地要进行上百万次振荡。这就对辐射的自发发射提供了一种量子力学的描述,当原子通过光吸收(光发射的逆过程)或与电子碰撞而被激发到较高的能级之后,将发生自发辐射。结果辐射的辐射线宽依赖于跃迁的持续时间(寿命),因为后者影响波振荡的数目,而振荡对应所发射的光子或波列。波列越长,波长越确定,因此线宽也越窄。

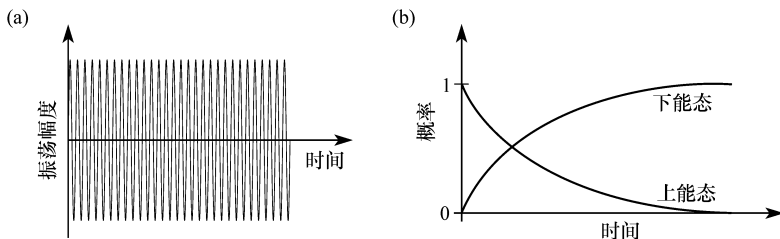


图 1.9 (a)从高能态 Ψ_i 到低能态 Ψ_f 的辐射衰变涉及一个混合的原子态,处于这个态中的原子将在这两个态之间振荡,振荡频率为 $\omega_{if} = (E_i - E_f)/\hbar$ 。(b)在等于几百万个振荡周期的跃迁寿命期间,在上能态找到原子的概率将缓慢地衰变到零(Following Liboff³¹)。

跃迁概率依赖于由(1.21)式给出的积分矩阵元。这个积分通过电流密度 $\mathbf{J} = -en\mathbf{v}$ 有一个经典对应,它的时间导数在计算麦克斯韦方程组所描述的辐射时要用到,我们将在第二章回到这个主题。这里的粒子密度由 $\Psi^* \Psi$ 给出,电荷密度由 $-e\Psi^* \Psi$ 给出,速度由 $d\mathbf{r}/dt \rightarrow -i\omega_{if}\mathbf{r}$ 给出,因此经典电流的时间导数与量子力学偶极矩阵元[式(1.21)]的导数相对应。当两个波函数 Ψ_i, Ψ_f 产生一个有限的振荡幅度 $\langle \mathbf{r}(t) \rangle$,即由(1.21)式给出的矩阵元时,用量子力学的话说则发生了由初态 Ψ_i 到末态 Ψ_f 的跃迁。如果波函数 Ψ_i, Ψ_f 使得积分等于零,则没有振荡可以导致跃迁,那么此跃迁就是不被允许的。考察这个积分可以看出, \mathbf{r} 是坐标的

奇函数(用 $-r$ 代替 r 将改变积分的符号),这就要求初态和末态具有相反的宇称(即在积分坐标中,一个是偶的,另一个是奇的),以便积分不为零。波函数的宇称是随量子数 l 的增加而交替变化的,这导致氢原子或单电子原子^{5,6,23~31}的允许跃迁的选择定则为

$$\Delta l = \pm 1 \quad (1.22)$$

更进一步,由轨道和自旋角动量的矢量和所决定的总角动量量子数 j ,必须满足

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (1.23)$$

这里 j 可取值 $l+s$, $l-s$,或 s (当 $l=0$ 时)。对于两个 $j=0$ 的态之间的跃迁是不允许的。注意:为了使允许跃迁过程中角动量守恒,所发射的光子必须带走一个角动量量子(\hbar)^{5,29}。这些允许跃迁产生了在实验中观察到的强的特征光谱发射线。更进一步,原子在任何两个态之间的跃迁概率^{23,29,30},可以基于(1.21)式给出的矩阵元而被计算出来。

正如前面图 1.2 所描述的光发射过程中所发生的那样,当一组量子数分配给一个原子实的能级空位时,多电子原子跃迁的选择定则也将遵循相似的定则。图 1.10 和 1.11 说明多电子原子的能级和几个主要跃迁。图 1.10 介绍了 X 射线的命名法,在那里, $n=1$ 的状态被命名为 K 层, $n=2$ 为 L 层, $n=3$ 为 M 层等等。末态是基态($n=1$)的发射线被命名为 K 层发射,在这里表示成 K_α, K_β 等等。释放一个 K 层电子,使之到达具有零束缚能的自由态所需要的能量被命名为 K 吸收边, $E_{K,abs}$ 。超过这个值的多余能量将转换成自由电子的动能。相似的符号也被用于 L 层的发射。

虽然,图 1.10 对于入门是有用的,然而它过于简单,没有显示壳层的亚结构,并且它意味着用一组按顺序排列的下标为 α, β 等的希腊字母,系统地标注序列的发射线。实际上,这些谱线的历史命名对今天是没有太大价值的。图 1.11 更为精确地显示了铜原子($Z=29$)的能级和一些众所周知的跃迁(在对数尺度上)。它给出了每个壳层的量子数 n, l 和总角动量 j 的值,还给出了亚壳层的标记和光谱符号。对铜原子这个特例,还给出各个能级和一些众所周知的跃迁的能量值。要注意由于各种角动量状态的自旋轨道耦合所引起的明显的能量精细结构^{5,27,28}。还要注意铜的 29 个电子用光谱学符号被写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,因此是由 K, L, M 三个闭合壳层加上单个价电子或导电子组成。在附录 B 中给出直到铀($Z=92$)的元素的束缚能¹及主要发射线²的数值表。

在以后的章节中我们最感兴趣的是多电子原子中电荷的空间分布,因为我们将计算电磁辐射的散射,并且对极紫外和软 X 射线辐射的波长 λ 比原子半径大这个假设感兴趣。为此,图 1.12 显示了氩原子的填满了的量子态($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)的概率径向电荷分布密度。由于强的核吸引($Z=18$),K 层电子($1s; n=1, l=0$)被拉到了小半径区域,其最概然的径向坐标比氢原子玻尔半径 a_0 小得多。L 层的 $2s$ 和 $2p$ 壳层(分别是 $n=2, l=0$; 和 $n=2, l=1$)的大部分电荷分布在半径小于

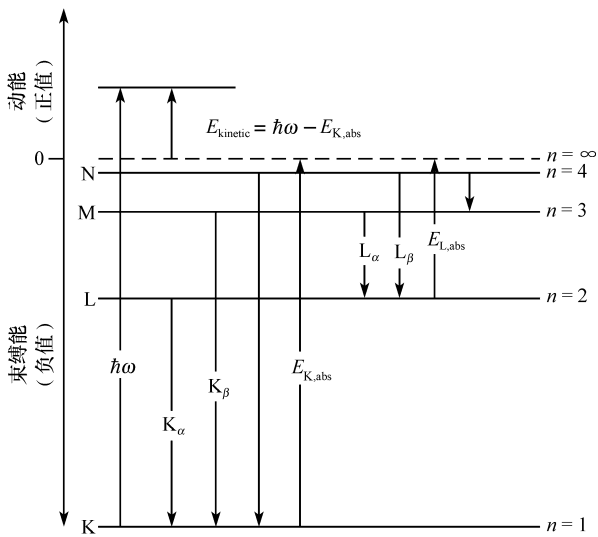


图 1.10 多电子原子的能级。显示了 K 层 ($n=1$), L 层 ($n=2$), M 层 ($n=3$), N 层 ($n=4$), 以及提供在确定的光子能量上发射窄特征谱线的跃迁。图例包括 K_{α} ($n=2$ 到 $n=1$), K_{β} ($n=3$ 到 $n=1$), L_{α} ($n=3$ 到 $n=2$) 等等。还显示了吸收边能量, 例如 $E_{K,abs}$, 即将一个 K 层 ($n=1$) 电子放到连续极限 ($n=\infty$) 所要求的能量。对一个能量 $\hbar\omega > E_{K,abs}$ 的入射光子, 一个 K 层电子可以被电离到连续极限以上带有正动能的态, 如图所示。L 层电子可以获得较大的动能。图中的束缚能没有按比例绘制。发射线的下标不是像这里所表现的那样系统, 这在文献 22 中有所讨论 (Compton Allison²²)。

a_0 的区域内, 然而, 只有 M 层的 3s 和 3p 壳层在半径 a_0 到 $3a_0$ 的区间有大的概率。所以在波长量级是 1 纳米或更长 (大约 $20a_0$) 的极紫外和软 X 射线散射计算中, 一个合理的近似是所有的电子都近似地处于相同的相位, 并集体 (同相) 地向各个方向散射。这个近似不能用于更短的 X 射线波长 (在那里 $\lambda \approx a_0$), 至少对外层价电子能级是不适用的。注意半径超过 a_0 的价电子对应着那些对化学键起作用的电子, 因此在第一级近似上, 它们设立了在分子, 晶体, 或其它固体中的原子的表观尺寸。这种对内部电子的紧密束缚可以解释为什么在固体和分子中, 具有明显不同原子序数的原子所占据的体积是非常相近的; 在较高 Z 的元素中, 额外的电子的大部分都局限于紧靠着高度带电的核的轨道上, 而外层价电子的径向电荷分布, 或等效平均半径, 则与较低 Z 的原子没有太大区别。例如, 在钻石中, 碳原子的间距仅 1.5\AA 。作为对比, 氢原子 $n=1$ 的平均直径 ($2a_0$) 是 1.1\AA 。对于面心立方的结晶硅 ($Z=14$)。相邻硅核的间距为 2.4\AA , 对普通的盐 (NaCl), 最接近的 Na 核和 Cl 核的间距为 2.8\AA ^{27,32}。的确, 对原子质量 197 和质量密度为 19.3g/cm^3 的金 ($Z=79$), 原子间的距离只有 2.9\AA 。自然状态下, 金原子之间, 其它高 Z 原子之间或低 Z 原子之间, 它们的原子间距几乎都是一样的。