

емых также силами зеркального изображения, поскольку, когда электрон покидает эмиттер, он индуцирует в твердом теле заряд, являющийся его зеркальным изображением. При наложении внешнего однородного электрич. поля напряженностью E потенц. барьер приобретает вид кривой 2; в результате работа выхода уменьшается на

$$\Delta\Phi = e^{3/2} E^{1/2}, \quad (*)$$

где e — заряд электрона; последнее выражение для металлов применимо лишь для $E < 10^5$ В/см (когда начинается *автоэлектронная эмиссия*). Если источником электронного тока служит накаленный катод, то за счёт Ш. э. сила тока возрастает от I_0 до $I = I_0 \exp(e^{3/2} E^{1/2} / kT)$, где T — темп-ра катода; в случае фотокатода происходят сдвиг порога фотоэффекта в сторону больших длин волн и соответствующий рост фотоэлектронного тока при освещении катода.

При покрытии поверхности металла тонкой адсорбирующей плёнкой неоднородной структуры в характере Ш. э. возникают аномалии, связанные со сложным взаимодействием локальных электрич. полей между чистыми и покрытыми плёнкой участками поверхности. Вследствие этого зависимость (*) теряет силу, особенно в области полей $E \lesssim 10^4$ В/см; (аномальный Ш. э.).

При создании электрич. поля у поверхности полупроводникового источника электронов Ш. э. приобретает значительно более сложный характер, чем в случае металла. Наряду с понижением внеш. потенц. барьера здесь наблюдается как частичное проникновение электрич. поля внутрь полупроводника на глубину, зависящую от концентрации свободных зарядов, так и его частичное экранирование слоем поверхностных зарядов. В результате электрич. поле, как правило, оказывает большее влияние на работу выхода электрона, а следовательно, и на силу электронного тока у полупроводников, чем у металлов.

На основе Ш. э. можно исследовать нек-рые электронные свойства поверхностей твёрдых тел.

ШПОЛЬСКОГО ЭФФЕКТ — возникновение квазилинейчатых электронно-колебат. спектров сложных органич. соединений, растворённых в специально подобранных растворителях при низких темп-рах. Обнаружен в 1952 Э. В. Шпольским и его сотрудниками Л. А. Климовой и А. А. Ильиной.

В обычных условиях спектры сложных органич. соединений представляют собой сплошные широкие полосы, извлечь информацию о строении молекул и их составе из таких спектров трудно или невозможно. Ш. э., позволяющий регистрировать спектры, состоящие из узких спектральных линий, даёт возможность изучать эти важные объекты.

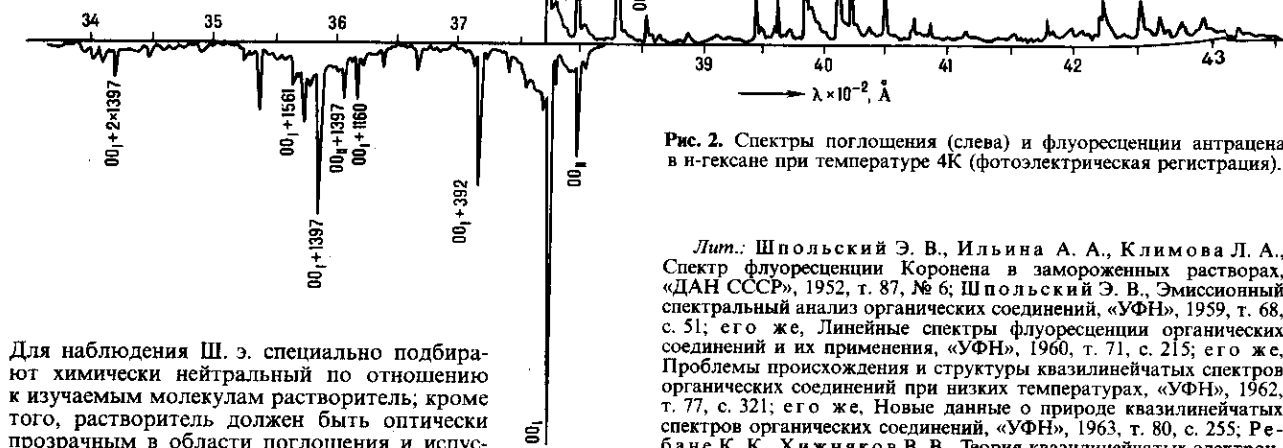
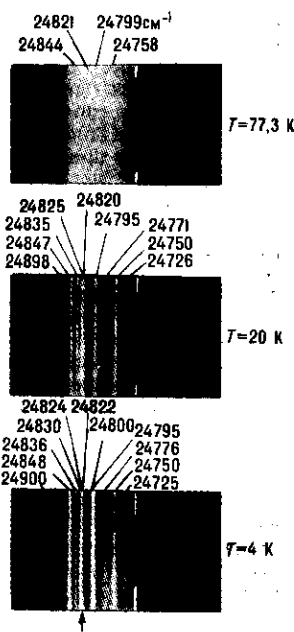


Рис. 1. Спектры 3, 4-бензпирена в н-гептане при различных температурах (регистрация на фотоплёнке).



кания изучаемых молекул. Такими свойствами обладают, напр., n-парафиновые углеводороды. Исследуемое вещество растворяют в малых концентрациях ($\sim 10^{-3}$ — 10^{-7} г/см), затем раствор охлаждают до темп-р ниже точки кристаллизации растворителя (в случае n-парафина — до 77 К или ниже). В этих условиях исследуемые молекулы оказываются изолированными друг от друга и жёстко закреплёнными в растворителе, что и позволяет получить спектры, состоящие из серий спектральных линий, напоминающих атомные спектры (их называют квазилинейчатыми) и обладающих ярко выраженной индивидуальностью (рис. 1, 2).

Квазилинейчатые спектры имеют хорошо развитую колебат. структуру, что позволяет определить частоты колебаний молекул не только в основном, но и в возбуждённых состояниях. С их помощью исследуют структуру индивидуальных сложных органич. соединений, физ. и хим. свойства свободных сложных органич. радикалов; процессы фотохимии органич. соединений; изучают жизненно важные соединения (хлорофилл и его аналоги — порфирины), канцерогенные соединения, индивидуальные органич. соединения земной коры с целью изучения образования в ней углеводородов и разработки новых методов поиска месторождений нефти и др. полезных ископаемых. Спектральный анализ смесей на основе Ш. э. позволяет определять одновременно неск. индивидуальных соединений в смеси и обладает абс. чувствительностью до $\sim 10^{-11}$ г. Ш. э. является оптич. аналогом *Мёссбауэра эффекта*.

Рис. 2. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции антрацена в н-гексане при температуре 4К (фотоэлектрическая регистрация).

Лит.: Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А., Спектр флуоресценции Коронена в замороженных растворах, «ДАН СССР», 1952, т. 87, № 6; Шпольский Э. В., Эмиссионный спектральный анализ органических соединений, «УФН», 1959, т. 68, с. 51; его же, Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применения, «УФН», 1960, т. 71, с. 215; его же, Проблемы происхождения и структуры квазилинейчатых спектров органических соединений при низких температурах, «УФН», 1962, т. 77, с. 321; его же, Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений, «УФН», 1963, т. 80, с. 255; Ребане К. К., Хижняков В. В., Теория квазилинейчатых электрон-

Для наблюдения Ш. э. специально подбирают химически нейтральный по отношению к изучаемым молекулам растворитель; кроме того, растворитель должен быть оптически прозрачным в области поглощения и испус-