539.184.56(049.3)

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. Электронная спектроскопия. Перевод с англ. под редакцией д-ра физ.-матем. наук, проф. И. Б. Боровского. М., «Мир», 1971, 493 с.

Многие свойства атомов, молекул и твердых тел определяются особенностями их электронной структуры. Для исследования этой структуры применяются различные методы, такие, как оптическая, инфракрасная, рамановская и ультрафиолетовая спектроскопия, рентгеновская эмиссионная и абсорбционная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, мёссбауэровская спектроскопия, радиоспектроскопия и масс-спектроскопия.

В 1954 г. в Упсальском физическом институте (Швеция) под руководством профессора Кая Зигбана начал развиваться метод электронной спектроскопии для химического анализа ЭСХА (ESCA). Метод основан на получении и анализе спектров фотоэлектронов, вылетающих из свободных атомов и атомов в молекулах и твердых телах при облучении их ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. Определение энергии связи электронов на внутренних уровнях с высокой степенью точности дает возможность констатировать небольшие ее изменения в зависимости от характера химической связи между атомами, природы атомов ближайшего окружения и координационного числа. Так, например, измеренная энергия $2p_{3/2}$-уровня хлора в NaCl отличается от энергий этого уровня в $NaClO_2$, $NaClO_3$ и $NaClO_4$ на 3,8 *эв*; 7,1 и 9,5 *эв* соответственно.

Распределение интенсивности в линиях фотоэлектронного спектра, обязанных электронам валентной полосы, передает распределение плотности электронных состояний по энергиям, что позволяет изучать зонную структуру конденсированных систем.

С появлением прецизионных спектрометров ЭСХА за сравнительно короткий срок заняла особое положение среди существующих методов. Это связано с тем, что в отличие от других методов, ЭСХА позволяет определять абсолютные значения энергий связи электронов в атомах относительно вакуума, а фиксируемые химические смещения этой энергии больше чем на порядок превышают смещения, наблюдаемые, например, в рентгеновской спектроскопии. Благодаря этому появилась возможность сводить в единую шкалу энергетические уровни всех атомов, входящих в соединения, и определять структурные формулы даже самых сложных органических соединений.

Рецензируемая книга состоит из 8 глав, 16 приложений и 3 обзорных статей; последние были опубликованы в 1970 г., через три года после выхода в свет шведского издания монографии.

Первая глава представляет собой вводный обзор метода ЭСХА. В кратком историческом введении отмечается, что метод появился после того, как были разработаны электронные спектрометры высокого разрешения для нужд β-спектроскопии. Далее оцениваются возможности этого метода и перечисляется основной круг вопросов, которые могут решаться электронной спектроскопией. Подробнее эти вопросы освещаются в последующих главах.

Во второй главе рассматриваются теоретические основы электронной спектроскопии. Здесь проводится сравнение между методом ЭСХА и рентгеновской абсорбционной спектроскопией, указывается способ вычисления энергии связи на основе данных, полученных методом ЭСХА, приводится зависимость ширины K_{α_1}-линии от атомного номера элементов для обоснования выбора материалов используемых в качестве анодов рентгеновских трубок в методе ЭСХА, и отмечаются преимущества этого метода для изучения и анализа легких элементов по сравнению с рентгеновской эмиссионной спектроскопией.

Третья глава посвящена экспериментальному определению и теоретическому вычислению энергий связи электронов в атомах. Электронная спектроскопия представляет собой один из новейших методов точного определения абсолютных значений энергий связи, величина которых не превышает энергии возбуждающего рентгеновского излучения. Этим методом можно исследовать любые элементы — как металлы, так и полупроводники и диэлектрики. В период с 1957 по 1967 г. авторы измерили энергии около 300 электронных уровней атомов в диапазоне от нескольких электрон-вольт до 20 *кэв* почти для всех элементов периодической системы. Энергии уровней определялись с точностью до 0,1—0,2 *эв*. Таблица значений энергий связи, вынесенная в приложения, включает последние данные, полученные к моменту сдачи книги в печать.

Расчеты энергий связи выполнялись методом Хартри—Фока—Слейтера с видоизмененной Линдгреном (одним из авторов книги) поправкой Слейтера. Расчеты проводились, исходя из двух различных предположений. В первом случае (метод «замороженных» орбит) считалось, что процесс ионизации не изменяет одноэлектронных волновых функций. Это предположение является хорошим приближением, если время, в течение

которого происходит ионизация, мало по сравнению с временем релаксации, т. е. временем, необходимым для того, чтобы спин-орбитали пришли в равновесное состояние, соответствующее новому атомному полю. Во втором случае, когда время релаксации сравнительно мало, использовался другой метод: расчет энергии ионизованного атома проводился с использованием равновесных спин-орбиталей, т. е. для ионизованного состояния выполнялся самостоятельный расчет методом самосогласованного поля.

Сравнение экспериментально измеренных значений энергии связи с теоретически рассчитанными величинами дается в виде таблицы, которая приводится в одном из приложений.

В краткой четвертой главе «Зонная модель твердых тел» на примерах галоидов щелочных металлов, золота, меди и серебра, а также сплавов серебра с золотом иллюстрируются возможности ЭСХА для изучения зонной структуры конденсированных систем.

Одна из центральных глав — пятая — посвящена в основном применению электронной спектроскопии для исследования химической связи. В ней приведены экспериментальные данные по систематическому исследованию химических сдвигов электронных спектров азота, серы, углерода и кислорода в большом числе соединений, главным образом органических, и рассмотрена зависимость этих сдвигов от структуры молекул, степени ионизации, эффективного заряда ионов и валентности. Для качественного понимания опытных результатов авторы широко использовали модельные представления. Здесь же обсуждаются возможные методы расчета химических сдвигов и приемы учета влияния различных факторов на величины этих сдвигов: рассматриваются случаи начиная от сдвигов в свободных ионах различной зарядности и кончая наиболее сложными, учитывающими влияние поля кристаллической решетки. В заключительных параграфах главы рассмотрены аналитические возможности метода ЭСХА для определения химических формул сложных органических соединений и определения состава поверхностных слоев толщиной в несколько десятков ангстрем методом внешнего стандарта. В дополнение к структурным исследованиям, основанным на количественной оценке заряда, приводится ряд исследований, основанных на качественной оценке формы и относительной интенсивности электронных линий.

В шестой главе рассматривается эмиссия электронов возбужденными атомами, в результате которой создается две вакансии на электронных уровнях (оже-эффект). Основная и наиболее интенсивная группа линий, соответствующих оже-электронам, обусловлена переходами между K- и L-оболочками. Был проведен ряд исследований в этой области и получены полуэмпирические энергетические соотношения для разных групп элементов периодической системы. Результаты идентификации линий в спектрах оже-электронов даны в одном из приложений. При изучении спектров оже-электронов был получен ряд интересных данных. Например, непрерывное распределение электронов в области энергий меньше энергии основного пика Оже соответствует электронам, испускаемым многократно ионизованными атомами. Наблюдался также другой эффект, например для атомов калия, хлора, а именно, появление дополнительных электронных линий, указывающих на существование возбужденных состояний атомов с энергией порядка нескольких электрон-вольт.

Изучалось также влияние химической связи на спектры оже-электронов. Сдвиги K- и L-уровней примерно одинаковы; этим объясняется небольшая величина сдвигов рентгеновских эмиссионных K_α-линий, возникающих при переходах между K- и L-уровнями (сдвиг обычно меньше естественной ширины линии). В случае линий оже-электронов, получаемых методом ЭСХА, в переходах участвуют электроны K- и L-оболочек, причем, в отличие от рентгеновских эмиссионных линий, электроны L-оболочки дважды участвуют в переходах, что приводит к значительному сдвигу оже-электронных линий. В зависимости от соединений, в которые входят атомы, величины этих сдвигов оказываются различными. Химические эффекты проявляются в оже-спектрах по тем же причинам, что и в спектрах фотоэлектронов. Расчет химических сдвигов линий в оже-спектрах выполняется в те же два этапа, что и для спектров фотоэлектронов, т. е. сначала рассчитывается сдвиг для свободного иона, а затем сдвиг в поле кристаллической решетки. В книге приводятся экспериментальные оже-спектры для ряда соединений.

В седьмой главе даются краткие сведения о зависимости эффективного сечения фотоионизации от энергии фотонов в диапазоне частот, используемых в ЭСХА.

В восьмой главе описываются пять конструкций различных вариантов установок, созданных авторами и использованных для получения электронных спектров.

В связи с быстрым развитием ядерной спектроскопии в 40-х, 50-х годах был сконструирован ряд усовершенствованных приборов для анализа электронных спектров радиактивных ядер. Вначале для приборов с железным ярмом, а затем и для безжелезных магнитных спектрометров был разработан и внедрен принцип магнитной фокусировки по двум направлениям. Приборы без железа оказались пригодными для прецизионных измерений в области энергий ниже 10 *кэв*. Поэтому первый прибор для ЭСХА был сконструирован на базе β-спектрометра такого типа, приспособленного для анализа электронного спектра, возбуждаемого рентгеновским излучением. Однако

в дальнейшем он был реконструирован и улучшен настолько, что от первоначального варианта прибора неизменными остались лишь катушки электромагнита.

Был создан также магнитный спектрометр с двойной фокусировкой и радиусом кривизны 30 *см*, в котором существенно улучшена система катушек.

Кроме того, в распоряжении авторов имелся прибор с двойной электростатической фокусировкой секторного типа с радиусом круга фокусировки 36 *см*, позволяющий получить разрешение $\sim 10^{-4}$. Прибор снабжен криостатом, в котором можно охлаждать источники до температуры жидкого азота или жидкого гелия. В нем предусмотрено дополнительное приспособление, которое обеспечивает возможность получения электронных спектров путем возбуждения их ультрафиолетовым излучением или электронами. Источниками фотоэлектронов могут служить твердые, жидкие или газообразные вещества. Газы и жидкости с помощью криостата можно перевести в твердое состояние. Возбуждение ультрафиолетовым излучением или электронами применялось главным образом при исследовании газов при низком давлении. Был изготовлен также прибор, который состоит из электронного спектрометра с постоянным магнитом и однородным магнитным полем и рентгеновского монохроматора с изогнутым кристаллом. В этом приборе применяется фотографическая регистрация электронов. Для обработки фотопластинок разработан автоматизированный телевизионный микроденситометр, который подсчитывает треки отдельных электронов в фотоэмульсии.

Наконец, для получения спектров ЭСХА был приспособлен большой магнитный спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой с радиусом кривизны 50 *см*, ранее применявшийся при изучении спектров радиоактивных источников. Этот прибор характеризуется высокой дисперсией, и в нем можно использовать протяженные источники без ухудшения разрешения. В фокальной плоскости спектрометра расположена система, состоящая из нескольких детекторов, в качестве которых использовались многоканальные фотоумножители. Это позволило значительно увеличить чувствительность и регистрировать широкий участок спектра одновременно.

Необходимые расчеты основных параметров приборов с магнитной и электростатической фокусировкой вынесены в приложения.

В дополнение к основной монографии в книгу включен перевод трех обзоров о работах, выполненных группой Нордлинга и Зигбана в Упсальском университете в течение четырех лет, опубликованных в 1970 г. Эти работы содержат большое число результатов экспериментальных исследований методом ЭСХА: более 140 соединений серы, около 50 соединений углерода и около 15 комплексных соединений платины. Содержание этих работ продолжает и развивает исследования, описанные в пятой главе. Большое место в этих обзорах отводится описанию автоматизации измерений.

В настоящее время во многих странах методу ЭСХА уделяется большое внимание и число действующих установок постоянно увеличивается. У нас в стране в ряде лабораторий Москвы, Киева, Ленинграда и других городах с успехом проводятся работы с использованием этого метода. Квалифицированный перевод монографии К. Зигбана и его сотрудников — первой подобного рода книги, посвященной электронной спектроскопии и написанной самими авторами метода,— несомненно, принесет большую пользу специалистам в различных областях науки и техники.

Е. Я. Комаров