

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539.184.56 (023)

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА *)****Т. Карлсон**

Методика изучения фотоэлектронов и электронов Оже, традиционно применяемая ныне для построения схем энергетических уровней, распространяется на самые сложные молекулы и трудноанализируемые образцы.

Хотя энергетические спектры электронов изучают уже в течение многих лет, их ценность применительно к проблемам химической структуры была осознана лишь сравнительно недавно. Теперь мы, по-видимому, обладаем новым аналитическим методом, который позволяет путем измерения энергий связи для всех орбиталей полностью установить электронную структуру молекулы. Для сравнения заметим, что если не считать самых простых молекул, оптическая спектроскопия дает возможность измерять только первые ионизационные потенциалы. Помимо этого, как мы увидим ниже, спектры испускания электронов приносят пользу и в таких прикладных областях, как анализ структуры белков и исследование загрязнений окружающей среды.

В зависимости от типа ионизатора или от того, какие из атомных оболочек подвергаются воздействию, удобно разделить всю электронную спектроскопию на несколько отдельных ветвей, а именно — на спектроскопию фотоэлектронов внутренних и внешних оболочек и на спектроскопию электронов Оже (оже-спектроскопию). Однако, прежде чем отличать один какой-то тип испускания от другого, нам следует иметь некоторое представление о тех общих явлениях, которые лежат в основе каждого из них.

ЧТО ТАКОЕ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ?

Аналогично тому, как основными процессами в оптической спектроскопии являются поглощение и испускание излучения, основой всей электронной спектроскопии служит процесс вырывания связанного электрона из образца. В качестве «источника», или агента, ответственного за ионизацию образца, выступает либо фотон (фотоионизация), либо электрон.

*) Thomas A. Carlson, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Phys. Today 25 (1), 30 (1972). Перевод Т. М. Наумовой.

Для данной статьи редакцией «Physics Today» был адаптирован текст доклада, сделанного автором на Международной конференции по электронной спектроскопии (7—10 сентября 1971 г.).

Томас Карлсон является одним из руководителей Окриджской Национальной лаборатории (штат Теннесси) и возглавляет в ней группу электронной спектроскопии.

В тех последовательностях событий, которые могут при этом происходить, читателю поможет разобраться рис. 1.

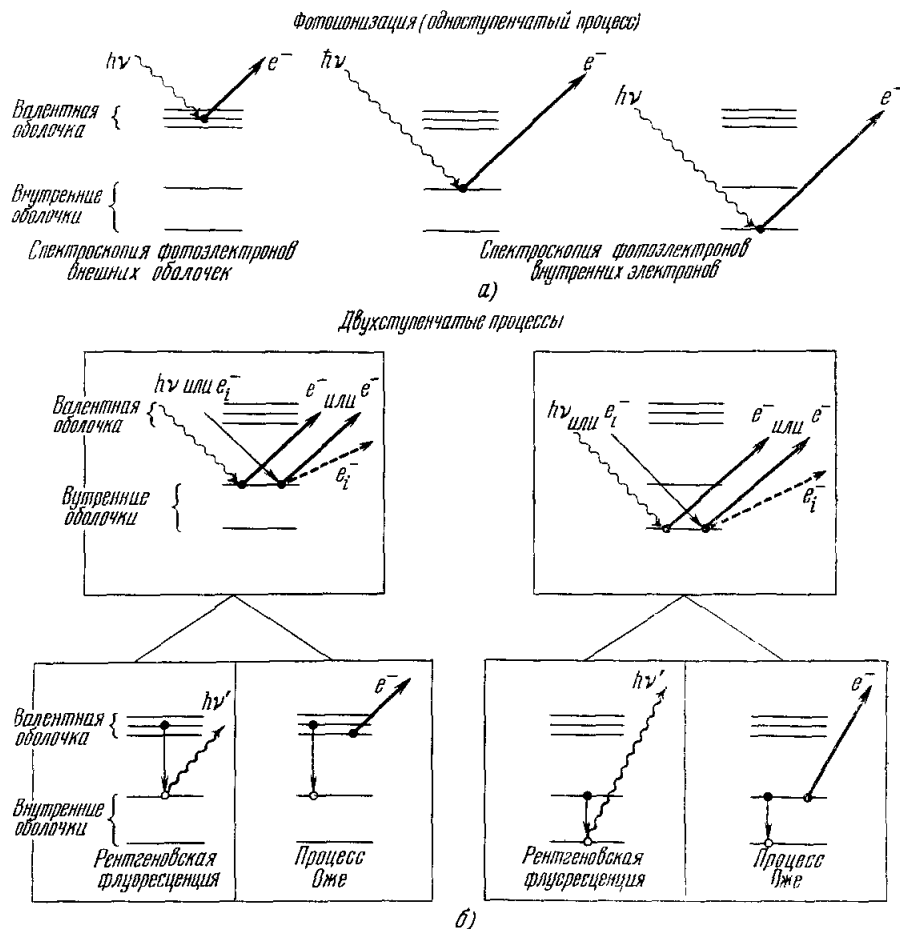


Рис. 1. Спектроскопия фотоэлектронов, рентгеновская спектроскопия и спектроскопия электронов Оже различаются одноступенчатостью (а) или двухступенчатостью (б) процессов.

Фотоионизация является одноступенчатым процессом. Как для испускания из внешней оболочки, так и для испускания из внутренней оболочки мы имеем простую связь между измеряемой энергией испущенного электрона, энергией фотона и энергией связи в подверженной воздействию оболочке. С помощью спектроскопии электронов внешних оболочек мы определяем валентные энергии связи различных молекулярных орбиталей. С помощью спектроскопии электронов внутренних оболочек мы определяем энергии связи электронов остова (атомные энергии связи) и находим, как они изменяются при изменении химического окружения (химические сдвиги). Рентгеновская флуоресценция и спектроскопия электронов Оже являются двухступенчатыми процессами. Фотон или электрон вырывает электрон из внутренней оболочки. (Если используются электроны, а не фотоны, то испускается также и падающий электрон e_i^- .) На второй стадии электрон заполняет дырку, и при этом испускается или рентгеновский квант, или вторичный электрон (электрон Оже). В случае рентгеновской флуоресценции или процесса Оже, при которых электрон заполняет вакантное место из внешней оболочки, химический сдвиг дает нам сведения об энергиях связи в обеих оболочках. В том случае, когда переходы происходят между двумя внутренними оболочками, рентгеновские спектры не слишком полезны, так как энергии связи претерпевают совместный сдвиг. Спектры Оже, в принципе, могут оказаться полезными при изучении переходов во внутренних оболочках, поскольку суммарным эффектом является вырывание электрона внутренней оболочки. Однако сложность спектров и малость времен жизни ограничивает полезность такого типа спектроскопии электронов Оже.

Будем рассматривать валентную оболочку и две внутренние оболочки в атоме или молекуле. Если имеет место фотоионизация, то вся энергия фотона идет на вырывание фотоэлектрона:

$$h\nu = E_{\text{изм}} + E_{\text{св}},$$

и мы получаем очень простое соотношение между энергией связи $E_{\text{св}}$ вырываемого электрона, дискретной энергией $h\nu$ фотона и измеряемой энергией $E_{\text{изм}}$ фотоэлектрона. Если же для ионизации используется электронный удар и если при этом два вылетающих электрона не анализируются при помощи какого-либо метода совпадений, то соответствующие энергии связи определить не удастся. Практически для целей химического анализа применяется преимущественно спектроскопия фотоэлектронов. (Бомбардировка электронами чрезвычайно полезна для изучения возбужденных состояний нейтральных молекул, однако такая методика, известная как спектроскопия энергетических потерь, выходит за рамки проводимого нами здесь рассмотрения.)

Если энергия применяемого источника сравнительно мала, как, например, при использовании резонансной линии He-I при 21,22 эв или линии He-II при 40,8 эв, то будут выбираться электроны внешней оболочки. В этом случае наша цель состоит в изучении самих молекулярных орбиталей валентной оболочки. Такие источники дают достаточно высокое разрешение, позволяющее нам видеть не только различные электронные полосы, но также и колебательную структуру.

Если применяются источники высокой энергии, например, K_{α} -линии алюминия и магния при 1487 и 1254 эв, то будут выбиваться электроны остова. Энергия фотона не обязана совпадать с какой-либо резонансной частотой; необходимо лишь, чтобы она была достаточно высокой для вырывания электрона из внутренней оболочки. В этом случае разрешение спектра выбиваемых электронов оказывается не столь хорошим из-за более широкой полосы фотонных источников (около 1 эв, в то время как для линий He-I и He-II ширина составляет несколько тысячных долей электрон-вольта), а также большие естественные ширины энергетических уровней внутренних электронов. Если во внутренней оболочке образуется «дырка», то атом перестроится — электрон из внешней оболочки перескочит вниз с испусканием рентгеновского излучения (флуоресценция) или же вторичного электрона (процесс Оже), причем время жизни составляет примерно 10^{-14} сек. Ведутся поиски подходящих источников с энергиями в области между 40,8 и 1254 эв. Примерами служат работа Краузе¹ по применению иттрия и использование синхротронного излучения от накопительных колец в Висконсинском университете.

Из рис. 1 можно увидеть связь между спектроскопией фотоэлектронов внутренней оболочки и оже-спектроскопией. Вакантное место во внутренней оболочке может быть заполнено за счет одного из двух процессов. Если равновесие восстанавливается путем переноса электрона внешней оболочки с последующим излучательным переходом, то явление называется «флуоресценцией» и мы, конечно, уже не говорим об электронной спектроскопии. Но если электрон перескакивает в дырку с переходом еще одного электрона в непрерывный спектр, когда последний уносит дискретную порцию энергии, равную разности энергий начального (однократно ионизированного) и конечного (дважды ионизированного состояний), то налицо «процесс Оже». Вторичный электрон называется поэтому «электроном Оже».

ЭЛЕКТРОНЫ ОЖЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

При каких условиях вакантное место во внутренней оболочке заполняется путем испускания рентгеновского излучения, а при каких путем оже-перехода? Выход электронов Оже, по крайней мере в весьма грубом приближении, не слишком сильно зависит от энергии, высвобождаемой при заполнении вакантного места во внутренней оболочке, однако выход рентгеновского излучения зависит от энергии, изменяясь в основном по

закону E^3 . Точка пересечения лежит где-то вблизи 10 кэВ . Для переходов с энергиями выше 10 кэВ преобладает рентгеновское излучение, а при энергиях ниже 10 кэВ ожидается, что более существенными будут оже-процессы. Для легких элементов, в которых энергии переходов всегда гораздо меньше 10 кэВ , во всех оболочках почти полностью доминируют оже-процессы. В более тяжелых элементах для вакантных мест в K -оболочках, а в некоторых случаях и в L -оболочках, более существенным оказывается рентгеновское излучение. Однако для вакантных мест во всех других внутренних оболочках этих тяжелых элементов более вероятными всегда являются оже-процессы.

В оже-спектроскопии, которая развивалась главным образом для целей элементарного анализа поверхностей, энергия вырванного электрона по-прежнему служит мерой связи электрона внутренней оболочки, но соответствующее соотношение оказывается здесь несколько более сложным по сравнению с другими видами спектроскопии. Энергия электрона Оже равна разности энергий связи (нейтрального образования) для двух оболочек, участвующих в переходе, за вычетом энергии, необходимой для вырывания электрона из однозарядного иона. Поскольку энергия связи электрона внутренней оболочки заведомо больше всех остальных рассматриваемых энергий, именно она будет характеризовать процесс, в силу чего энергия электрона Оже позволяет отождествить тот или иной исследуемый элемент. Здесь следует упомянуть о той путанице, которой сопровождается выбор названия для обсуждаемых нами видов электронной спектроскопии. Сокращение ЭСХА (электронная спектроскопия в целях химического анализа) использовалось Сигбаном с сотрудниками в их первой книге для объединения различных областей спектроскопии фотоэлектронов внутренних оболочек, спектроскопии фотоэлектронов внешних оболочек и исследований электронов Оже. Однако до некоторых спектроскопистов термин ЭСХА дошел в ограниченном смысле, как исследования электронных сдвигов во внутренних оболочках. Мы предпочитаем использовать термин ЭСХА в его более широком значении.

При сравнении достоинств электронного удара и рентгеновского излучения в качестве источников возбуждения оказывается, что электроны обладают одним приятным преимуществом — их можно создать неизмеримо больше, чем фотонов. Кроме того, что особенно удобно при исследовании поверхностей, электроны можно фокусировать на очень малых площадях. Своими преимуществами обладают и рентгеновские лучи. Они приводят к гораздо меньшим радиационным повреждениям и порождают меньше вторичных электронов. К тому же, если вакуум в системе не слишком высок (давление больше 10^{-7} тор), проблема обезгаживания образца от углерода (возникающего в результате радиационного разрушения поглощенных углеводородов) не столь уж сложна.

Электронная спектроскопия имеет дело преимущественно с поверхностями. Конечно, длина свободного пробега зависит от природы поглотителя, причем в пределе высоких энергий, т. е. в области, где энергия налетающей частицы гораздо больше любой из энергий связи электронов, длина свободного пробега будет уменьшаться примерно как первая степень Z для электронов и как третья или четвертая степень Z для фотонов. Однако нас не будет интересовать высокоэнергетический предел. В алюминии, например, длина свободного пробега при 100 эВ составляет примерно 6 \AA для электронов и около 180 \AA для рентгеновских лучей. Для процессов с энергией 100 эВ при переходе к более высоким значениям Z характеристики несколько изменяются, но никакой общей тенденции эти изменения не проявляют, так как по-прежнему остается все еще много связанных электронов, которые просто не могут быть вырваны при таких низких энергиях.

И даже если перейти к энергии 1 кэВ , то хотя и будет иметь место некоторое слабое уменьшение длины свободного пробега при возрастании Z , оно окажется не столь резким, как это предсказывается в пределе высоких энергий. Фактически, когда мы достигаем значения Z , равного 50 или около того, снова зависимость от Z более или менее сглаживается. Напомним, однако, что при заданной энергии длина свободного пробега всегда, независимо от вещества, для фотонов гораздо больше, чем для электронов и, как следствие этого, именно проникающая способность вырванных электронов будет определять глубину исследуемого поверхностного слоя.

Здесь следует указать, что как с помощью оже-спектроскопии, так и с помощью спектроскопии фотоэлектронов поверхность исследуется до глубины примерно в 20 \AA . Однако это значение будет изменяться в зависимости от природы поглотителя и от точной величины энергии вырванного электрона. (Фактически, если бы мы специально исследовали зависимость наблюдаемой интенсивности испускания от глубины поверхностного слоя, то мы могли бы получить метод определения расположения данного вещества под поверхностью. Так, например, отношение интенсивности K — LL -оже-линий с пиком при 990 эВ к интенсивности линии $1s$ -фотоэлектронов с пиком при 282 эВ , порождаемых рентгеновским K_{α} -излучением магния, будет зависеть от глубины расположения натрия в данном образце.) В противоположность этому, когда при бомбардировке электронами с энергией 10 кэВ порождаются рентгеновские лучи с энергией 2 кэВ , мы будем исследовать несколько более толстый поверхностный слой, со средней глубиной около 100 \AA . При использовании флуоресцентной спектроскопии, когда за счет рентгеновского излучения порождается дырка с последующим испусканием низкоэнергетических рентгеновских лучей, мы проникаем во всю толщю образца.

ХИМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Все методы дают нам определенного вида химическую информацию (см. рис. 1). При этом весьма существенно, имеем ли мы дело с электронами валентной оболочки или с электронами остова. Если электроны удаляются из валентной оболочки *свободной* молекулы, то роль будут играть молекулярные орбитали, описывающие всю молекулу в целом. В *твердом теле* электроны во внешних оболочках становятся частью зон проводимости, связанных со всем твердым телом. Если, однако, удаляется электрон из внутренней оболочки, то мы имеем дело с атомным электроном. Такие электроны внутренней оболочки, или остова, чувствительны к изменению химического окружения, так как весь атом находится в поле электростатического потенциала. Если положительный потенциал атомного окружения будет более высоким, что характерно для соединения с более высокой степенью окисления, то энергия связи будет больше, чем в случае соединений с более высокой степенью восстановления. В действительности энергия связи возрастает для всех электронов примерно на одну и ту же величину. Это изменение в энергии связи, вызванное изменением окружения, известно под названием «химический сдвиг».

При использовании спектроскопии фотоэлектронов мы измеряем эффект непосредственно или во внешней оболочке, или во внутренней оболочке, сравнивая для этого результат с некоторым стандартом. При использовании же рентгеновской спектроскопии переходы происходят между валентной и внутренней оболочками, и мы получаем информацию двоякого рода. Во-первых, мы узнаем, какой именно конкретный элемент участвует в переходе, поскольку полная энергия определяется внутренней оболочкой, а она в свою очередь служит характеристикой элемента. В то же время

мы получаем и некоторую информацию о валентной оболочке. Однако если рентгеновский переход происходит между двумя внутренними оболочками, то химический сдвиг будет очень малым, так как энергии связи электронов остова в обеих оболочках претерпевают один совместный сдвиг. Благодаря различию в экранировке двух внутренних оболочек могло бы иметь место некоторое слабое изменение, но такой сдвиг является эффектом второго порядка.

Можно было бы подумать, что оже-спектроскопия обладает определенными преимуществами по сравнению с двумя другими методами. С одной стороны, с ее помощью мы будем изучать как валентную, так и внутреннюю оболочки совместно. С другой стороны, результирующим эффектом переходов между двумя внутренними оболочками будет вырывание электрона из внутренней области атома, что даст нам химический сдвиг. В этом отношении процесс сходен с тем, который мы имеем в случае фотоионизации. Однако практически оже-спектроскопия оказывается не столь уж полезной, что частично связано с гораздо более сложным анализом соответствующих спектров. Кроме того, при попытке проникнуть слишком глубоко в атом с целью получения переходов между внутренними оболочками мы будем сталкиваться с проблемой малых времен жизни и весьма больших естественных ширин. Наиболее приемлемым способом извлечения самой непосредственной химической информации является фотоионизация, однако сведения, получаемые при изучении всех трех явлений, взаимно дополняют друг друга.

СКОЛЬ ЗРЕЛОЙ ЯВЛЯЕТСЯ ЭСХА?

Электронная спектроскопия — молодая и развивающаяся наука, но я думаю, что она достигла по крайней мере первой стадии своей зрелости. Основные цели, которые преследуются на начальных этапах становления каждого из явлений, электронной спектроскопии внешних и внутренних оболочек и оже-спектроскопии, в значительной степени уже достигнуты. Так, например, в спектроскопии фотоэлектронов внешней оболочки задача состояла в получении с высокой степенью разрешения энергий связи всевозможных молекулярных орбиталей валентной оболочки. Она решена теперь буквально для сотен различных молекул. В недавней книге Тёрнера с сотрудниками² представлены и обсуждаются около 150 различных спектров. По крайней мере еще такое же количество спектров обсуждается в литературе, причем всегда имеет место так называемый «айсберговый синдром», свойственный любой быстро прогрессирующей дисциплине: по-видимому, на письменных столах экспериментаторов лежит еще больше данных, ожидающих публикации, чем их уже появилось в печати. Не приходится сомневаться, что большая часть молекул теперь уже изучена и что достигнут значительный прогресс на пути к главной цели — к исследованию схем энергетических уровней молекул.

Фернелиус³ построил определенную схему, позволяющую продемонстрировать рамки сферы действия спектроскопии внутренних оболочек. Он обнаружил, что число исследований по некоторым элементам, таким, как углерод, азот, сера и фосфор, достигло уже нескольких сотен и что уже изучена примерно половина всех элементов. Достаточно большие химические сдвиги (свыше десяти электрон-вольт) обнаруживаются по всей периодической системе элементов. Вывод состоит в том, что хотя сделать осталось еще довольно много, основная часть работы уже выполнена, и можно с уверенностью сказать, что мы находимся на пути к решению главной исходной проблемы — к исследованию химических сдвигов для всех элементов.

В оже-спектроскопии цель состояла главным образом в изучении поверхностей с точки зрения их элементарного анализа. Первоначально оже-спектроскопия применялась для легких элементов, что и остается наиболее важной областью ее приложений, однако теперь оже-спектроскопию удалось распространить на всю периодическую систему элементов (см., например, ⁴). Тем самым этот раздел электронной спектроскопии, по существу, также выполнил свою первоначальную миссию.

Аппаратура, применяемая в электронной спектроскопии, тоже достигла первой стадии своей зрелости. Теперь выпускается техническое оборудование для спектроскопии фотоэлектронов внешних оболочек и для оже-спектроскопии. Такого рода приборы, предназначенные для ЭСХА, включают источник возбуждения, кювету для образца, позволяющую изучать как газы, так и твердые тела, спектрометр и анализатор. Достигнуты важные новые усовершенствования в повышении разрешающей способности (с помощью монохроматоров) и в увеличении интенсивности сигнала (за счет использования чувствительных к положению детекторов).

РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИИ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК

Большинство простых молекул изучено весьма подробно, но и тут осталось еще много такого, что можно узнать, если прибегнуть к более точным измерениям. Для примера мы приводим на рис. 2 некоторые результаты исследования кислорода ⁴. Теоретические расчеты, а также оптические спектры свидетельствуют о том, что населенность в $A^2\Pi_u$ -состоянии должна быть достаточно высокой, чтобы можно было проводить измерения в этом участке фотоэлектронного спектра. Однако лишь в работе ⁴ было доказано действительное существование оболочки, отвечающей $A^2\Pi_u$ -электронной полосе. Таким образом, даже в случае простых молекул мы можем приумножить наши знания, если проводить исследования более тщательно, а именно, если повышать разрешающую способность и увеличивать интенсивность.

Однако главной сферой распространения спектроскопии внешних оболочек служат не простые молекулы, а большое количество более сложных, но родственных молекул. Это продемонстрировали Бейкер с сотрудниками ⁶, которые исследовали большое количество гомологичных соединений, родственных пестицидам. Успех связан именно с большим количеством соединений. Иными словами, получить какую-то отдельную информацию путем изучения одиночной молекулы может оказаться трудным делом, но после исследования множества молекул и сравнения их положения в гомологическом ряду удастся извлечь такие сведения, которые в иных случаях будут недоступными.

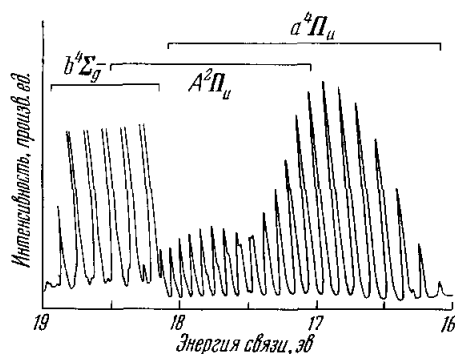


Рис. 2. В спектре фотоэлектронов, отличающемся высоким разрешением, видно $A^2\Pi_u$ -состояние кислорода O_2 .

Теория, а также оптические спектры свидетельствуют о том, что населенность состояния должна быть достаточно высокой, чтобы его можно было заметить методами спектроскопии фотоэлектронов, но лишь путем весьма тщательных исследований удастся отделить это состояние от налегающих на него полос (по ⁵).

Исследования в области спектроскопии фотоэлектронов внешних оболочек не ограничиваются нейтральными молекулами. Недавно в работе ⁷ было продемонстрировано применение спектроскопии фотоэлектронов к ионным пучкам и к короткоживущим возбужденным молекулам.

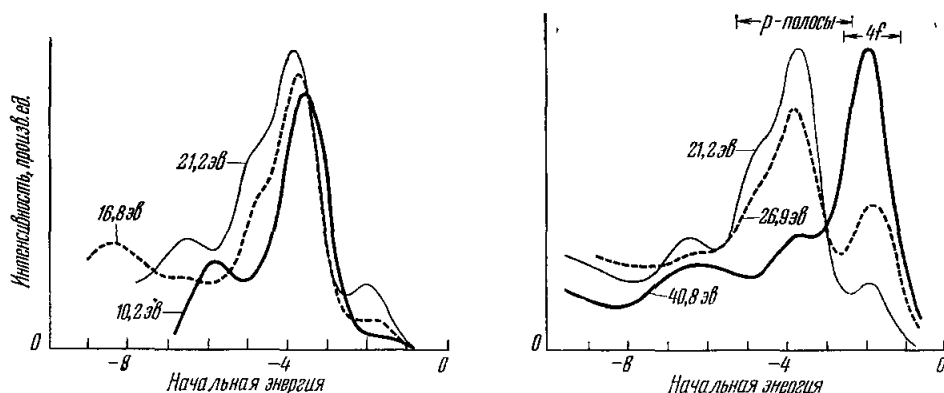


Рис. 3. Спектр сульфида европия изменяется при изменении энергии фотонного источника.

Анализируя все спектры, приведенные слева экспериментаторы могут определить относительные вклады p - и $4f$ -состояний в зоны проводимости (по ⁸).

Наиболее важную информацию, получаемую с помощью спектроскопии фотоэлектронов внешних оболочек, составляют просто энергии связи, соответствующие всевозможным молекулярным орбиталям нейтральной

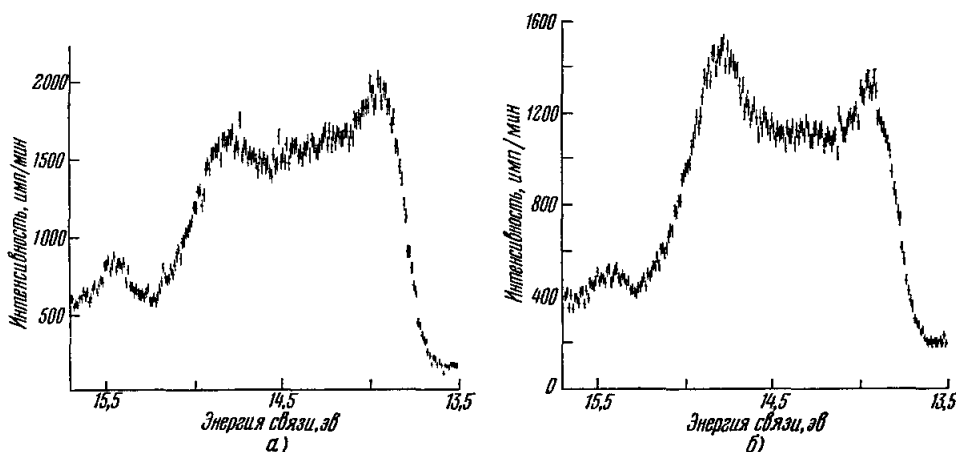


Рис. 4. Исследование углового распределения помогает разобраться в перекрывающихся электронных полосах.

Сравнение спектров фотоэлектронов для 90° (а) и 20° (б) показывает, что в данном случае имеются три различные электронные полосы, а не одна электронная полоса со сложной колебательной структурой ⁹.

молекулы. Желательно, однако, не только получить значения энергий, но и провести экспериментально отождествление данной ионизационной полосы с данной орбиталью. Исследование колебательной структуры послужило с этой точки зрения весьма важным апробированием метода. Существуют и другие методики, например анализ сечения процесса рождения фотоэлектронов ⁸. Рис. 3 иллюстрирует две вещи: результаты изучения зависимости сечения от энергии и результаты исследования зон проводи-

мости. Приведенные здесь данные, относящиеся к сульфиду европия, указывают на весьма существенную зависимость спектра от энергии источника фотонов. Этот анализ дает нам возможность установить относительные вклады в зоны проводимости, обусловленные *p*-состояниями и *4f*-состояниями.

Другой важный метод изучения природы молекулярной орбитали основан на анализе углового распределения, т. е. на измерениях интенсивности фотоэлектронов как функции угла между направлениями падающего фотона и вылетающего фотоэлектрона. Рис. 4 показывает, каким образом измерения углового распределения могут помочь разобраться в перекрывающихся электронных полосах. В нашей работе с Андерсоном⁹, в которой исследовался бензол, приведен некоторый участок фотоэлектронного спектра, взятый при двух значениях угла — при 90° и 20°. Совершенно очевидно, что эти спектры весьма сильно изменяются при изменении угла. В первый раз, когда мы получили спектр при 90°, у нас было некоторое сомнение относительно того, имеем ли мы одну электронную полосу со сложной колебательной структурой или же наложение разных электронных полос от разных молекулярных орбиталей. Из рисунка очевидно, что имеются в основном три электронные полосы, связанные с тремя различными орбиталями, которые дают три разных значения углового параметра β . Таким образом, с помощью угловых измерений мы можем не только высказывать определенные суждения о природе различных орбиталей, но и отделять друг от друга перекрывающиеся электронные полосы.

ЭСХА ВНЕ ЛАБОРАТОРИИ

Какие новые идеи обязаны своим происхождением спектроскопии фотоэлектронов внутренних оболочек? Как мы знаем, периодическая система элементов является все еще наполовину «пустой», и следует проделать еще огромную работу в направлении систематического исследования химических сдвигов электронов остова. Однако информацией о свойствах небольших молекул дело не ограничивается: в задачах прикладного характера, представляющих значительный интерес, возникает потребность в рассмотрении более сложных систем. Так, например, Клейн с сотрудниками (см.¹⁰) в Беркли применяют соответствующие методы для анализа белков, а Халетт¹¹ в Окридже применяет их для исследования окружающей среды. Его цель состоит в изучении природы серы, которая осаждается на поверхности определенного вещества, поглощающего двуокись серы (SO_2). Для окислов металлов переходной группы Халетт обнаружил состояние с высокой степенью окисления, соответствующее сульфату (SO_4^{--}), в то время как для окислов щелочноземельных элементов оказалось, что сера поглощается главным образом в сульфитном состоянии (SO_3^{--}), т. е. в состоянии с более низкой степенью окисления. Еще одной возможностью было бы наличие двух различных типов сульфата.

Имеются приложения даже еще более практического характера. На рис. 5 приведены результаты, относящиеся к взвешенным частицам золы и угольного дыма. Халетт собрал некоторое количество угля на второстепенных магистралях в восточном Теннесси. Уголь здесь, содержащий серу в качестве примеси, славится своей вредностью, что делает его превосходным образцом для исследования. Халетт сжигал уголь в своем камине и пропускал дым через пылесос с бумажным фильтром. В процессе анализа образца на электронном спектрометре в Окридже он не только доказал наличие сульфита и сульфата, но и обнаружил состояние с более низкой степенью окисления, по-видимому, указывающего на присутствие некоторого исходного несгоревшего сульфида. С моей точки зрения, электрон-

ная спектроскопия не обязательно является некоторой тонкой методикой, применимой лишь при весьма тщательно контролируемых условиях: ее можно использовать и в практических задачах для анализа на месте.

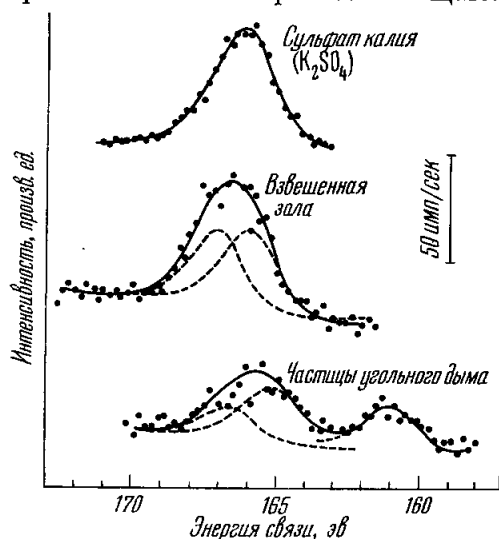


Рис. 5. Спектр угля из восточного Теннесси, полученный Халлетом, указывает на присутствие сульфита, сульфата и, возможно, также некоторого несгоревшего сульфида.

Хотя наиболее важным аспектом измерений, связанных с электронами остова, в настоящее время являются химические сдвиги, но из них можно получить также большое количество информации другого рода. Эту информацию можно извлечь, например, из исследования углового распределения в случае твердых тел. На рис. 6 приведены некоторые результаты, которые получили Фэдли и Бергстрём¹², изучавшие монокристалл золота. Как видно из рисунка, угловая зависимость интенсивности 4f-линий золота имеет четко выраженный осцилляторный характер, в то время как для углерода никакой картины такого рода вообще не возникает.

Происхождение углерода связано с поверхностными загрязнениями кри-

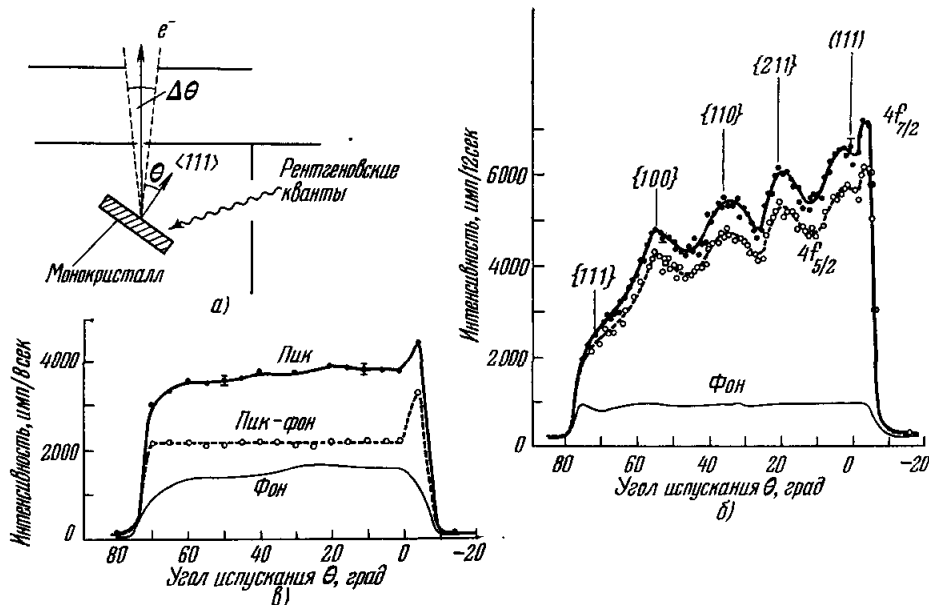


Рис. 6. Осцилляторная структура в спектре фотоэлектронов золота.

При измерении спектра монокристалла золота (а) в зависимости от угла обнаруживается изменение интенсивности 4f-линий (б); это изменение связано со структурой кристалла. Спектр углерода (в), возникающего в результате загрязнения поверхности, по существу, никакой структуры не проявляет (по 12).

сталла. Угловая зависимость, свойственная золоту, связана с природой кристаллографических плоскостей, так что с помощью спектроскопии

электронов внутренних оболочек можно получить определенные сведения о структуре кристалла.

С помощью спектроскопии электронов внутренних оболочек можно изучать также мультиплетное расщепление. Это явление возникает всякий раз, когда имеется незаполненная молекулярная орбиталь, например, во внешней *d*-оболочке металлов переходной группы или во внешней *f*-оболочке редких земель и актинидов. Если в этих случаях фотоионизация происходит во внутренней оболочке, то имеются две незаполненные оболочки, а значит, и связь, приводящая к более чем одному конечному состоянию. Если фотоионизация происходит, например с *s*-орбитали, то это простой случай двух конечных состояний и расщепление этих состояний будет давать определенную информацию о природе незаполненной валентной оболочки. В качестве примера упомянем некоторые спектры, полученные Карвером¹³ в Окридже. Они показывают, что ферроцинидному комплексу вообще не свойственно никакое расщепление. Этого как раз и следовало ожидать, поскольку хорошо известно, что в случае сильного поля лиганда, например, поля, создаваемого ионами GCN^- , мы имеем в валентной оболочке насыщенную связь, и поэтому фотоионизация не может приводить ни к какому мультиплетному расщеплению.

Для FeF_2 , MnF_2 и CrF_2 действительно наблюдается расщепление, причем его можно скоррелировать с расчетами свободных ионов по методу Хартри — Фока. Наиболее существенным является то, что данные удается скоррелировать с природой химической связи, так как величина расщепления зависит от степени делокализации электронов в *d*-оболочке: чем больше делокализация, тем меньше расщепление. Коррелируя величину расщепления со степенью ковалентности, мы не только будем иметь удобный способ получения определенных сведений об электростатическом окружении в целом, но и сможем извлечь некоторую информацию о данной молекулярной орбитали.

Можно даже исследовать природу самого процесса фотоионизации. Примером этому служит наша работа с Моддеманом (см.¹⁴) по изучению фотоэлектронного спектра для *K*-оболочки азота. Помимо основной фотоэлектронной линии мы наблюдали некоторую дополнительную структуру, частично обусловленную неупругими соударениями. После вычитания этого эффекта все еще остается некоторая структура, связанная с переходами в монополярные возбужденные состояния, которые возникают в результате «встряхивания» электронов. Если после вылета фотоэлектрона ион окажется в возбужденном состоянии, то энергия этого электрона уменьшится на величину возбуждения. Помимо монополярного возбуждения возможны и другие способы перехода в возбужденные состояния, например, конфигурационное смешивание, обсуждавшееся в работе¹⁵.

Обратимся теперь к оже-спектроскопии и рассмотрим некоторые новые ее аспекты. Обычно спектроскописты, занимающиеся процессами Оже, имеют дело с чистотой поверхностей, и, в противоположность большинству исследователей в области фотоэлектронной спектроскопии, их не так уж волнует высокая разрешающая способность. В действительности же нет никаких причин, которые не позволяли бы объединить оба эти обстоятельства, причем совершенно ясно, что в будущем такого рода объединение будет одной из важнейших целей соответствующих исследований.

Важная роль высокой разрешающей способности в оже-спектроскопии становится очевидной, например, из некоторых исследований, проведенных Моддеманом (см.¹⁶) в Окридже, по определению *K* — *LL*-спектров Оже для кислорода, входящих в состав молекул разных газов. Нам известно, что мы действительно имеем дело с кислородом, так как главные пики лежат где-то в области около 490 эв. Однако детали структуры оказыва-

ются совершенно различными. Каждый спектр является как бы «отпечатком пальцев» для данной молекулы, в силу чего, в принципе, оже-спектроскопия открывает возможность проводить как молекулярный, так и элементарный анализ. В действительности оже-спектроскопия с целью молекулярного и элементного анализа применяется в настоящее время даже для твердых тел.

НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

По мере того как электронная спектроскопия становилась зрелой наукой, в ней оставался целый ряд серьезных проблем. Часть из них была выявлена в самом начале, но пока устанавливался характер самой дисциплины, их необходимо было отложить. Теперь же, раз электронная спектроскопия должна стать поистине зрелой наукой, все эти проблемы следует пересмотреть заново.

Первым является вопрос о смысле энергии связи. С теоретической точки зрения измеряемая адиабатическая энергия связи является строго определенным понятием. Она представляет собой разность полных энергий начального и конечного электронных состояний для наинизших колебательных уровней. Однако в действительности такого рода расчеты чрезвычайно сложны, особенно для молекул; кроме того, они требуют учета различных поправок и релятивистских эффектов. Большинство теоретиков предпочитают вычислять волновые функции, из которых затем извлекаются собственные значения. Собственные значения можно брать в качестве энергий связи в том случае, если мы считаем, что при удалении электрона из данной оболочки электроны во всех прочих оболочках остаются замороженными. Это утверждение составляет содержание теоремы Купмена.

С моей точки зрения, основным элементом в фотоэлектронной спектроскопии является такое сочетание теории и эксперимента, которое позволило бы проверить, действительно ли мы понимаем молекулярную физику. Чрезвычайно важно осуществить сравнение при таких условиях, которые позволили бы нам проверить данную конкретную молекулярную модель. Как уже было сказано, в сущности мы можем это сделать, вычисляя разность полных энергий начального и конечного состояний. Такая процедура чрезвычайно утомительна и в большинстве случаев просто неосуществима.

Однако были предприняты попытки достигнуть лучшего понимания теоремы Купмена. Так, в недавней работе¹⁷ было показано, что купменовскую энергию можно представлять себе в виде суммы адиабатической энергии и энергии, соответствующей взвешенному среднему конечных возбужденных электронных состояний. Конечные состояния весьма сходны с состояниями, которые экспериментально проявляются при «встряхивании» и «стряхивании» электронов, вызванных резким изменением эффективного заряда. В этой теории возникают определенные проблемы относительно фотоионизации во внешних оболочках, но я думаю, что она дает нам в общем-то правильную точку зрения. По крайней мере для сравнения с собственными значениями не следует пытаться пользоваться вертикальными ионизационными потенциалами (т. е. энергией, связанной с наиболее вероятным переходом в колебательно-возбужденные состояния). Хотя вертикальные ионизационные потенциалы лишь незначительно превышают адиабатические ионизационные потенциалы, но по сути дела они связаны с франк-кондоновской поверхностью, а не со взвешенными конечными электронными состояниями, которые фигурируют в теореме Купмена.

Особенно докучливы проблемы, возникающие при применении электронной спектроскопии к изучению твердых тел. Так, например, при попыт-

ке анализа энергий связи в твердом теле мы рассматриваем их в терминах только валентной оболочки, подверженной воздействию близлежащих атомов, в то время как необходимо рассматривать все твердое тело в целом в терминах энергии типа маделунговской. В работе ¹⁸ предложен некоторый термохимический метод, однако я полагаю, что он дает не какое-то определенное решение проблемы, а лишь некоторое частное ее решение, и нам все еще предстоит понять, каким именно способом кристаллический потенциал воздействует на химические сдвиги. Кроме того, мы стремимся говорить об энергиях связи так, словно они принадлежат всему объему вещества и только, а мы знаем, что это не совсем верно. Какая-то доля наших данных относится к поверхности, и по сути дела точно не совсем ясно, какую же часть вещества мы в действительности рассматриваем. В такой ситуации возникает проблема калибровки. Если у нас имеется проводящее вещество, находящееся в электрическом контакте со спектрометром, то мы оказываемся в благоприятном положении. Однако в случае непроводящего вещества требуется какая-то градуировочная точка. В качестве ее часто используется 1s-линия углерода, происхождение которой связано с загрязнением поверхности образца остаточными газами в спектрометре. Некоторые исследователи предпочитают пользоваться 4f-линиями золота, которое напыляется на образец. По-видимому, такая методика весьма многообещающа ¹⁹, но будет ли она работать всегда, не ясно.

Основное допущение спектроскопии электронов внутренних оболочек, требующее более тщательного анализа, состоит в том, что в пренебрежении слабым возмущением за счет эффектов экранировки энергии связи всех электронов остова претерпевают один и тот же сдвиг. В работе ²⁰ это предположение подвергается критике, с моей точки зрения, излишне резкой. Так, в работе ²¹ с помощью релятивистского метода Хартри — Фока — Слейтера проведены расчеты для тулия, в которых считалось, что сдвиги для электронов остова являются результатом удаления двух 6s-электронов. Эти расчеты показали, что сдвиги от значения энергии 15,7 эв совпадают с точностью до нескольких десятых электрон-вольта. Когда удаляется 4f-электрон, сдвиги снова оказываются почти совпадающими. Исключение составляет 5s- и 5p-электроны, однако в этом случае 5s- и 5p-оболочки в действительности не соответствуют электронам остова, так как их радиусы превышают радиус 4f-орбитали. Предположение о приближенном равенстве всех сдвигов электронов остова подтверждается расчетами, использующими нерелятивистские решения Хартри — Фока с надлежащим учетом обменных эффектов. При этом вычислялись изменения полных энергий для соответствующей дырочной конфигурации, а также разности собственных значений. Для подтверждения этих расчетов в Окридже и в других местах ²² были выполнены экспериментальные исследования, которые в большинстве случаев показали, что химические сдвиги для электронов остова действительно одинаковы. Тем не менее, вероятно, экспериментаторам имеет смысл тщательно выверять и публиковать данные о химическом сдвиге для каждой из оболочек остова в целях проверки того, действительно ли наши представления о равенстве химических сдвигов базируются на твердой основе.

Возможно, наибольшие хлопоты в спектроскопии внутренних оболочек доставляет проблема разрешающей способности. Максимальный химический сдвиг для данного элемента равен по порядку величины 10 эв, а в большинстве случаев мы работаем с разрешением от 1 до 2 эв. Вряд ли можно говорить, что это спектроскопия высокой разрешающей силы. Частично проблема связана с источниками фотонов. Но я думаю, что способы разрешения именно этого аспекта проблемы уже имеются у нас в руках, по крайней мере в принципе. И это действительно так, поскольку для

падающего фотона, способного вызвать ионизацию, мы можем получить разрешение до 0,2 эв или даже лучше.

Имеется также проблема уширения уровня, обусловленного малым временем жизни вакантного места во внутренней оболочке; о ней упоминалось выше. Следует иметь в виду, что для более тяжелых элементов большинство внутренних оболочек значительно уширяется за счет переходов в пределах одной и той же оболочки (переходов Костера — Кронига). Так, например, в золоте 4f-линии являются очень резкими, но если рассматривать орбитали, которые связаны лишь чуть более сильно, то окажется, что они будут иметь ширину от 5 до 6 эв, в зависимости от интенсивности переходов Костера — Кронига. К счастью, каждый элемент имеет хотя бы один уровень, который обладает достаточно малой естественной шириной.

В газах можно добиться полного разрешения. Так, например, в работе ²³ с помощью спектров Оже окиси углерода показано, что естественная ширина для 1s-оболочки гораздо меньше 0,2 эв. Но как обстоят дела с твердыми телами? Для проводящих веществ достигнуто разрешение вплоть до 0,5 эв и лучше. Однако в случае непроводящих веществ, которые составляют основную долю интересующих нас соединений, возникают настоящие проблемы. Оказывается, что уширение здесь составляет от 1 до 2 эв. Предполагается, что причиной этому являются какие-то эффекты накопления поверхностных зарядов.

Характер проблемы могут прояснить результаты Кларка ²⁴ исследования бензола и тиофена. Полное разрешение, которого он добился в случае бензола, составляет около 1,1 эв, причем из остальных его данных можно сделать вывод, что для уширения, обусловленного 1s-линией углерода в бензоле, он имел что-то около 0,6—0,7 эв. Кларк вводил образец (в виде паров) в объем источника и конденсировал его на угольной нити с золотым покрытием. Пока пленка бензола (или того вещества, которое он изучал) была достаточно тонкой, чтобы еще можно было видеть вклад от золота, он получал достаточно удовлетворительный спектр. Но как только толщина пленки достигала некоторой небольшой величины, фотоэлектронная линия начинала сдвигаться и уширяться до тех пор, пока не достигалась некоторая равновесная точка.

В таком случае весьма вероятно, что решение проблемы уширения линий для твердых тел состоит в получении тонких пленок. Мы не всегда можем пользоваться конденсируемыми веществами, но подходящий растворитель с подходящей вязкостью, в принципе, позволяет нам наносить тонкие пленки в качестве возможного способа повышения разрешающей способности. В будущем одной из центральных проблем в электронной спектроскопии твердых тел будет приготовление таких образцов, которые позволят добиться наилучшего возможного разрешения. Но, несмотря на проблемы, которые свойственны любой новой области исследований, электронная спектроскопия уже продемонстрировала, что она является мощным и гибким инструментом для изучения химических систем и что она еще продолжает развиваться и расширять свои потенциальные возможности.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. O. Krause, Chem. Phys. Lett. 10, 65 (1971).
2. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, L., J. Wiley, 1970.
3. N. Fernelius, RCI, Box 3156, Oak Ridge, Tennessee 37830.
4. C. C. Chang, Surface Sci. 25, 53 (1971).
5. O. Edqvist, E. Lindholm, L. E. Selin, L. Asbrink, Physica Scripta 1, 25 (1970).
6. A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp, R. E. Kirby, Anal. Chem. 43, 375 (1971).

7. N. Jonathan, D. J. Smith, K. J. Ross, Chem. Phys. Lett. 9, 217 (1971).
 8. D. E. Eastman, M. Kurnietz, Phys. Rev. Lett. 26, 584 (1971).
 9. T. A. Carlson, C. P. Anderson, Chem. Phys. Lett. 10, 561 (1971).
 10. M. P. Klein, L. N. Kramer, Proc. of the Conference on Improving Plant Proteins by Nuclear Techniques (Vienna, 1970), Vienna, IAEA, 1970.
 11. L. D. Hulett, T. A. Carlson, B. R. Fish, J. L. Durham, сборник «Determination of Air Quality», ed by G. Mamantob and W. D. Shults, N.Y., Plenum Press, 1971.
 12. C. S. Fadley, S. A. L. Bergström, Phys. Lett. A35, 375 (1971).
 13. J. C. Carver, T. A. Carlson, L. C. Kain, G. K. Schweitzer, Proceedings of the 1971 Intern. Conference on Electron Spectroscopy, Asilomar, Calif., 1971.
 14. T. A. Carlson, M. O. Krause, W. E. Moddeman, Colloques Internationaux, J. Physique Suppl. (в печати).
 15. G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, Phys. Rev. Lett. 26, 1179 (1971).
 16. W. E. Moddeman, T. A. Carlson, M. O. Krause, W. E. Bull, G. K. Schweitzer, J. Chem. Phys. 55, 2317 (1971).
 17. R. Manne, T. Aberg, Chem. Phys. Lett. 7, 282 (1970).
 18. W. L. Jolly, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1863 (1970).
 19. D. J. Hnatowich, J. Hudis, M. L. Perlman, R. C. Ragaini, J. Appl. Phys. 42, 4883 (1971).
 20. C. J. Vesely, D. W. Langer, Phys. Rev. B4, 451 (1971).
 21. T. A. Carlson, сборник ¹¹, tables 2 and 3.
 22. C. S. Fadley, S. B. M. Hagström, M. P. Klein, D. A. Shirley, J. Chem. Phys. 48, 3779 (1968).
 23. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, N.Y., American Elsevier (North-Holland), 1969.
 24. D. T. Clark, Chem. Comm., 230 (1971).
-