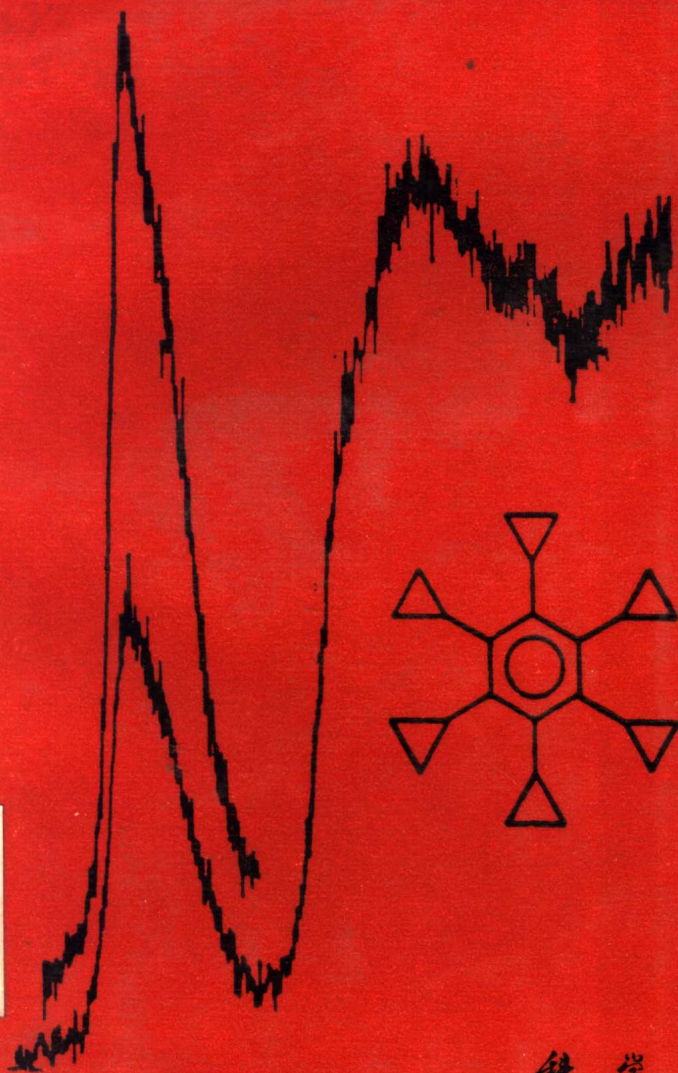


王建祺 杨忠志 编著

# 紫外光电子能谱学



科学出版社

# 紫外光电子能谱学

王建祺 杨志志 编著

科学出版社

1988

## 内 容 简 介

紫外光电子能谱是近二十多年发展起来的一门新技术，是谱学中的一个重要分支。本书共十章。第一和第三至七章介绍紫外光电子能谱的基本原理、谱图分析理论和电离能的量子化学计算方法等；第二章介绍实验仪器；第八至十章介绍近年来的发展和应用。书后有附录。

本书可供化学和物理方面有关专业的大学生、研究生、教师及科技人员参考。

### 紫外光电子能谱学

王建祺 杨忠志 编著

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1988 年 8 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1988 年 8 月第一次印刷 印张：12

印数：0001—2,050 字数：312,000

ISBN 7-03-000439-6/O · 123

定价：5.50 元

## 序 言

紫外光电子能谱是近二十多年来发展起来的一门新技术，是谱学中的一个重要分支。由它测定出的实验数据，经过谱图的理论分析，可以直接和分子轨道的能级、类型以及态密度等对照。因此，它对量子化学、固体物理、表面科学与材料科学等能提供重要信息，促进它们的发展。

本书的二位作者都在瑞士 Basel 大学跟随国际著名的理论有机化学家 Heilbronner 教授学习过，做过紫外光电子能谱的研究工作，获得博士学位。他们都精通光电子能谱学，而且有深厚的量子化学理论基础，因此这本书具有较高的学术水平。

这本书介绍了紫外光电子能谱学的实验技术、理论基础、以及谱图分析与应用等，对有关专业的本科生、研究生以及从事有关方面研究的科技人员都很有用。希望本书的问世，能促进我国这门新技术和新学科的发展，我想这也是本书作者的殷切希望。

唐 敖 庆

1985年11月19日于长春

DATE 70 51

• • •

## 前 言

紫外光电子能谱 (UPS) 是近二十多年发展起来的一门新技术,是谱学中的一个重要分支。它在研究原子、分子、固体以及表面/界面的电子结构方面具有独特的功能,并仍在开拓着自己的研究范围。

紫外光电子能谱仪直接测量分子(原子、固体等)的电离能,从谱图的分析中可以得到电子在分子中的成键作用、分子轨道的能量和态密度等许多重要的信息,成为检验量子化学、固体能带理论的有效实验方法,这正是化学家和物理学家对其感兴趣的原因。

随着生产实践和科学技术进步的需求,材料科学成为人们关心的问题。值得指出的是,紫外光电子能谱比X射线光电子能谱具有更大的表面灵敏性和更小的表面破坏性。紫外光电子能谱对表面/界面问题(例如,催化、吸附、腐蚀、粘结、表面处理、集成电路等)的研究具有可贵的价值,越来越受到广泛的关注。

七十年代出版的几部重要著作,如 D. W. Turner 等合著的“Molecular Photoelectron Spectroscopy”(1970), J. H. D. Eland 等的“Photoelectron Spectroscopy”(1974)和 J. W. Rabalais 的“Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”(1977),是有代表性的。目前,国内在这一领域的工作尚处于初始阶段,有待开发。本书力求在有限的篇幅内,对紫外光电子能谱及其应用作较为全面和详细的介绍。第一和第三至七章介绍紫外光电子能谱的基本原理、谱图分析理论和电离能的量子化学计算方法等;第二章介绍实验仪器;第八至十章介绍近年来的发展和应用。本书尽可能结合一些实例,进行讨论和分析,以便使读者比较容易地理解和掌握。

本书第一和第三至六章由杨忠志撰写,第二和第七至十章由

**王建祺撰写。**

作者在瑞士 Basel 大学自然科学学院物理化学研究所进修期间，曾得到所长 Edgar Heilbronner 教授在光电子能谱研究方面的热诚指导和帮助，使得这本书的出版成为可能。作者愿借这一机会向他表示深切的谢意。在写作过程中，作者荣幸地得到了唐敖庆教授、徐光宪教授和刘若庄教授的关怀、支持和鼓励。本书全稿得到江元生教授的审阅和支持。作者在此向他们表示由衷的感谢。

鉴于作者水平所限，书内一定会存在许多缺点和错误，我们诚恳地希望得到读者的指正和帮助。

作者

1985年8月于北京

# 目 录

第一章 概论.....	1
§ 1-1 引言.....	1
§ 1-2 光电子能谱的基本原理.....	2
§ 1-3 光电子能谱的一般特征.....	8
§ 1-4 光电子谱带的强度.....	11
§ 1-5 光电子能谱图的分析.....	16
参考文献.....	18
第二章 实验方法.....	19
§ 2-1 引言.....	19
§ 2-2 光源.....	21
§ 2-3 能量分析器.....	32
§ 2-4 超声分子束的使用.....	45
§ 2-5 检测器.....	46
§ 2-6 真空系统.....	47
§ 2-7 光电子能谱仪的操作及校正.....	50
参考文献.....	56
第三章 光电离过程.....	57
§ 3-1 引言.....	57
§ 3-2 直接光电离过程及其跃迁几率.....	57
§ 3-3 直接光电离过程的电子选择定则.....	61
§ 3-4 自旋选律.....	64
§ 3-5 组态相互作用.....	65
§ 3-6 自电离.....	67
§ 3-7 光电子的角分布.....	70
参考文献.....	76
第四章 电离能的计算.....	77
§ 4-1 引言.....	77

§ 4-2	电子态的描述	77
§ 4-3	自洽场分子轨道理论	80
§ 4-4	Koopmans 定理	82
§ 4-5	计算电离能的各种方法	84
§ 4-6	开壳层分子	99
	参考文献	101
<b>第五章</b>	<b>谱带的振动结构</b>	<b>103</b>
§ 5-1	引言	103
§ 5-2	分子振动和势能面	103
§ 5-3	Franck-Condon 原理和 Franck-Condon 因子	108
§ 5-4	绝热电离能和垂直电离能	109
§ 5-5	光电子谱带的形状	111
§ 5-6	振动谱分析和分子轨道的成键特性	113
§ 5-7	“热带”	123
§ 5-8	同位素效应	124
	参考文献	126
<b>第六章</b>	<b>自旋-轨道偶合和 Jahn-Teller 效应</b>	<b>127</b>
§ 6-1	引言	127
§ 6-2	自旋-轨道相互作用能	127
§ 6-3	自旋-轨道相互作用算符	130
§ 6-4	自旋-轨道偶合作用能的实际计算	133
§ 6-5	线型分子中的自旋-轨道偶合	137
§ 6-6	非线性型分子中的自旋-轨道偶合	142
§ 6-7	电子运动和振动运动的相互作用	146
§ 6-8	Renner-Teller 效应	156
§ 6-9	Jahn-Teller 效应与自旋-轨道偶合的竞争	158
	参考文献	159
<b>第七章</b>	<b>复杂分子的简化处理</b>	<b>160</b>
§ 7-1	引言: 各种轨道及其间的关系	160
§ 7-2	键轨道线性组合 (LCBO) 模型	169
§ 7-3	LCMO 模型	174
§ 7-4	通过空间作用和通过键作用	185



§ 7-5 全氟效应(一种特殊的取代基效应).....	188
§ 7-6 取代基的加和性.....	192
§ 7-7 不同电离光源的强度效应.....	195
§ 7-8 相关技术.....	198
参考文献.....	200
<b>第八章 有机化合物的紫外光电子能谱.....</b>	<b>202</b>
§ 8-1 引言.....	202
§ 8-2 $\pi$ 电子体系的紫外光电子能谱.....	207
§ 8-3 取代的 $\pi$ 体系.....	221
§ 8-4 通过空间作用和通过键作用.....	240
§ 8-5 扭曲和弯曲的 $\pi$ 体系.....	254
§ 8-6 饱和烃的光电子能谱.....	260
参考文献.....	272
<b>第九章 紫外光电子能谱在化学中的应用.....</b>	<b>274</b>
§ 9-1 引言.....	274
§ 9-2 构象分析.....	274
§ 9-3 变温紫外光电子能谱(VTPES).....	283
§ 9-4 化学反应性的研究.....	293
§ 9-5 $d$ 轨道的成键作用.....	305
参考文献.....	310
<b>第十章 固体和表面的紫外光电子能谱及其应用.....</b>	<b>312</b>
§ 10-1 引言.....	312
§ 10-2 基本概念.....	314
§ 10-3 清洁表面电子结构的研究.....	324
§ 10-4 表面吸附质电子结构的研究.....	334
参考文献.....	351
<b>附录 A 原子和分子的电子态.....</b>	<b>353</b>
<b>附录 B 某些典型分子的紫外光电子能谱图.....</b>	<b>357</b>

# 第一章 概 论

## § 1-1 引 言

光与气体原子、分子以至液体或固体等实体物质的相互作用，会发生各种各样的现象和变化，一直引起人们的极大兴趣和注意。这种相互作用的观察和研究，对于人类认识光和实体物质的本性起着极为重大的作用，并且有着广泛的应用。这曾导致量子理论的诞生，使人类对物质运动，特别是对微观粒子(如电子、原子、分子等)的运动本质有了更深入的了解，从而使人类的认识发生了一次由经典力学到量子力学的大飞跃，极大地推动了近代科学技术的飞速进步，其丰硕的成果之一是促进了各种谱学的蓬勃发展。如紫外和可见光谱，红外光谱，Raman 光谱，电子顺磁共振谱，核磁共振谱，……。

紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy 或 photoelectron spectroscopy，简称 UPS 或 PES) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy 或 electron spectroscopy for chemical analysis，简称 XPS 或 ESCA) 是谱学大家族中的新成员。紫外光电子能谱和 X 射线光电子能谱直接测量原子、分子或固体的电子电离能，对了解原子、分子或固体的电子结构及化学键的性质和物质的组成有直接关系，因此近十多年来有了迅速的发展，获得了广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。

使用一定强度的光辐照金属，可导致电子从金属表面发射出来，这就是光电效应现象(在 1887 年由 Hertz 最早发现)。1905 年，Einstein 提出了著名的光子学说，解释了这一现象所遵循的规律，使得对光的量子本性以及光与其它物质相互作用的量子本性有了明确的认识。由于当时条件的限制，尚不能对光电子的性质

进行研究。测量光电子的动能，把光电效应的研究提高到一门谱学，用以了解原子、分子或固体的电子结构，直到本世纪五十年代末以后才逐步发展和完善起来。这种谱学包括紫外光电子能谱、X射线光电子能谱和 Auger 电子能谱。前两者统称为光电子能谱学，依所使用光源性质的不同而得名。

本书着重介绍紫外光电子能谱的原理、实验装置、谱图分析和它的实际应用。

本章在于描述紫外光电子能谱的概貌，它的基本原理，能谱图的基本轮廓，谱带的结构和分析的基本方法，它所能提供的重要信息，以及几类能谱图的简单例子，目的是为读者提供一张紫外光电子能谱的鸟瞰图。

## § 1-2 光电子能谱的基本原理

### 1. 光电效应及其有关的过程

光电子能谱学是把光电效应应用到研究自由分子（或固体表面）的电子结构的学科。用短波长的光辐照分子，即光子与分子发生碰撞，光子有时会被分子吸收而导致电子从分子中发射出来。这种发射出来的电子叫做光电子。光电子发射出来之后，分子失去了电子而成为阳离子。众所周知，这种现象称为光电效应。光电效应可以是只简单地吸收一个光子而发射出一个自由电子，这称为单电子过程。光电子能谱学就是研究这种单电子过程。有时，分子吸收一个光子会涉及两个电子的变化，如果同时有两个电子发射出来，或者发射出一个电子的同时放出荧光等，这些都是双电子过程。Auger 能谱学和 X 射线荧光光谱学研究的就是双电子过程。

对光电效应简单而明瞭的解释是使用分子轨道模型，即假定分子中的所有电子都分布在各个占据的分子轨道上，每一个分子轨道有一确定的轨道能量。光电效应及与之有关的过程可以清楚地用分子轨道模型例示在图 1-1 中。

一般使用的紫外光的光子能量小于  $41\text{eV}$ ，当用它照射分子

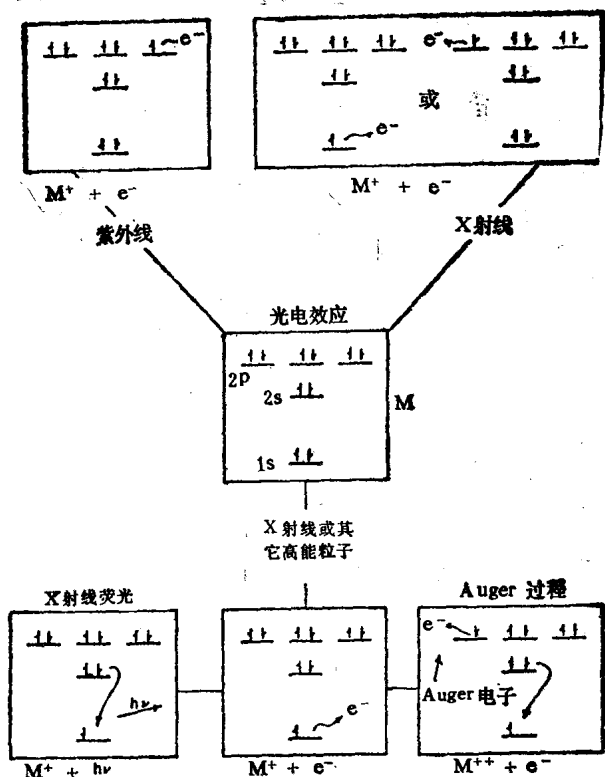


图 1-1 光电效应及与之有关过程的分子轨道模型示意图

时,只能使分子的价电子电离,即只有分子的较高占据能级的电子才有可能被激发出去。这个过程是紫外光电子能谱的研究课题,是本书所关注的内容。

用X射线作光源辐射分子,不仅可以使分子的价电子电离,而且也可以把内层电子激发出去,这个过程是X射线光电子能谱研究的对象。通常使用的X射线光子的能量是1000—1500eV。由于内层电子的能级受分子环境的影响很小,对于同一原子来说,它的内层电子结合能(从分子中把这个电子移到无限远处所需的能量)在不同的分子中相差很小。因此,原子的内层电子的结合能是特征性的。X射线光电子能谱能够测量各内层电子的结合能,从

而可以作为元素分析的有效工具，所以称之为化学分析用电子能谱 (ESCA)。

用X射线作激发光源时，有可能同时发生的其它过程是 Auger 过程和X射线荧光过程。这两个过程都是双电子过程。首先X射线光子(或其它高能辐射或电子束)使分子内层的一个电子电离，同时生成的离子发生弛豫(当分子或离子处于不稳定的状态，运动状态重新做调整的过程称为弛豫过程)，一个外层电子跳入内层，而同时将另一个外层电子电离，这就是 Auger 过程。这个在弛豫中发射出的自由电子，称为 Auger 电子。研究 Auger 过程的谱学叫做 Auger 电子能谱。如果弛豫过程中发射的不是电子而是电磁辐射，从而使处于激发态的阳离子恢复至基态时，则称之为X射线荧光过程。研究这一过程的谱学称为X射线荧光光谱。

## 2. 光电子能谱的基本原理

如上节所述，光电子能谱研究的对象是光子作用于分子时发生的单电子过程，即分子吸收一个光子后发射出一个光电子而成为阳离子的过程。如果采用一束强的单色光做光源，这个过程可以表示为



其中M和M<sup>+</sup>分别代表分子和相应的离子，hν 是入射光子，e<sup>-</sup>是发射出的光电子。

在分子中的一个电子电离时，假设分子中其余电子的运动状态不发生变化，即都“冻结”在原来占据的轨道，则 Koopmans 定理成立。关于这个定理在 §4-4 中专门论述。这个定理指出，按分子轨道理论，在冻结假设下，从分子中电离出某个电子所需要的电离能等于这个电子所占据的分子轨道能量的负值

$$I_j = -\varepsilon_j \quad (1-2)$$

其中ε<sub>j</sub>代表第j个占据分子轨道的能量，I<sub>j</sub>代表电离这个能级上电子所需要的能量，称为电离能。在光电子能谱中，电离能通常都以eV为单位，所以有时也把它称为电离势。而在X射线光电子

能谱中,常采用电子结合能这一术语来代替电离能.显然,从不同的占据分子轨道电离出电子时,需要不同的能量.

(1-1) 式所代表的光电离过程,能量总是守恒的,因而有关系式

$$E(M) + h\nu = E(M^+) + E_k \quad (1-3)$$

其中  $E(M)$  和  $E(M^+)$  分别代表分子M和离子  $M^+$  的能量,  $h\nu$  代表入射光子的能量,  $E_k$  代表发射出的光电子所具有的动能.从(1-3)式简单地移项,就得

$$E_k = h\nu - [E(M^+) - E(M)] \quad (1-4)$$

上式方括号中代表离子  $M^+$  和分子M间的能量差,即分子电离时所需要的能量——电离能

$$I = E(M^+) - E(M) \quad (1-5)$$

离子在某一个确定的状态(包括电子运动、振动和转动等状态)有一个确定的能量  $E(M^+)$  同样地,分子在某一个确定的状态有一定的能量  $E(M)$ ,在通常条件下,绝大多数分子处于运动的基态,即处在能量最低的态,对于分子的电子运动和振动尤其如此.然而,离子的状态却不是这样,它可以处于某一个特定的电子运动状态、特定的振动状态和转动状态,可以是某一个激发的状态,对应于某一个特定的能量.因此,由(1-5)式所定义的电离能可以分为三部分,即电子运动激发能  $E_e^*$ , 振动激发能  $E_v^*$  和转动激发能  $E_r^*$ , 分别代表分子在电离时电子运动、振动和转动能量的改变,简单地用下式表示

$$I = E_e^* + E_v^* + E_r^* \quad (1-6)$$

三者的数量级大约为  $E_e^* \sim 10\text{eV}$  (对于价电子),  $E_v^* \sim 0.1\text{eV}$ ,  $E_r^* \sim 0.001\text{eV}$ , 依次迅速减小.在(1-2)式所表述的 Koopmans 定理中,电离能等于电子所占据的分子轨道能量的负值,只考虑了电子运动状态的变化,而未考虑较小的振动和转动激发所需要的能量.在研究分子电离过程的基本图象时,可以暂时忽略后者,只考虑电子电离能,即分子的第  $j$  个电离能等于第  $j$  个分子轨道上的电子电离时所需要的能量.在这种近似下,(1-4)式成为

$$E_k = h\nu - I_j \quad (1-7)$$

在实验中,光子的能量  $h\nu$  是固定的。上式表明,光子的能量除花费在使分子电离外,所剩余的能量表现为光电子的动能。因此,只要测定出光电子的动能  $E_k$ ,从(1-7)式就可以计算出对应的电离能  $I_j$ ;反过来也是一样,知道了电离能  $I_j$ ,也可从(1-7)式计算出对应的光电子的动能。

在光电子能谱仪中,用一定波长的紫外光或X射线辐照样品,从而有光电子从分子中发射出来。大量的光电子中,有些具有相同的动能,有些具有不同的动能。具有相同动能的光电子是从同一种电离过程产生的,即从各个分子进行了相同的光电离过程,从同样的分子始态到达了相同的离子终态,按图 1.1 的模型,这就是从各个分子的同一种分子轨道移走电子。而具有不同动能的光电子则是从不同的光电离过程发射出来的。如果分子的始态相同,则表示各个分子在光电离过程中达到了不同的终态,即从各个基态分子的不同的分子轨道激发出电子。

光电子能谱仪能够把不同动能的光电子区分开来,并分别测量它们的数目。也就是说,可以测量出光电子按照动能的分布数目。把光电子按其动能  $E_k$  的分布强度,即单位时间具有确定动能的光电子的数目,对光电子的动能或其对应的电离能作图,得到的就是光电子能谱图。在光电子能谱的文献和书籍中,电离能都以 eV 为单位。如果采用光电子动能为横坐标,从左向右是增加方向,则对应的电离能从左向右减小;反之,则正好相反。两种表达方式在文献中都可以见到。紫外光电子能谱一般用电离能为横坐标,X射线光电子能谱中常用光电子动能或电子结合能(电离能的同义语)为横坐标。在 UPS 中,电离能是相对于真空自由电子能级而言的,而对于固体样品,电子的结合能数值是相对于 Fermi 能级而言的。本书采用电离能为横坐标,依引用文献的不同,从左向右既可为增大的方向,也可为减小的方向,看图时要适当加以注意。

按照分子轨道理论,每一个占据的分子轨道能级上的电子光电离发射出来时,具有确定的动能  $E_k$ ,它由(1-7)式所决定,即光

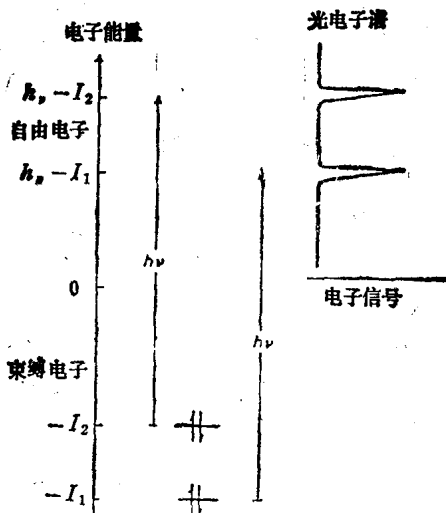


图 1-2 光电离过程和光电子能谱图间的关系

子的能量减去电离能  $I_i$ ，而第  $i$  个电离能  $I_i$  近似地等于这个分子轨道能级的负值。因此，在光电子能谱图中出现的谱带，即有突出强度的峰，对应于确定动能的光电子，对应于分子确定的电离势，即对应于阳离子的一个确定的状态，按 Koopmans 定理，则近似地对应于分子的一个占据分子轨道的能级。这样，分子轨道能级图与光电子能谱图就有简单的对应关系。采用分子轨道模型，图 1-2 极好地表达了光电离过程和光电子能谱图间的关系。

图 1-2 只给出分子的两个占据分子轨道能级，它们的能量分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ 。按 Koopmans 定理， $\epsilon_1 = -I_1$ ， $\epsilon_2 = -I_2$ 。第一个能级的电子的电离，得到的光电子具有动能  $h\nu - I_1$ ，在光电子能谱图中就出现一个谱带或一个峰；类似地，第二个能级，对应第二条谱带。两条谱带相比较，第一条谱带的光电子的动能小，对应的电离能大。从光电子能谱图可以决定分子轨道能级的位置，用分子轨道理论可以计算出分子轨道的能量，两者可以互相比对、印证和关联。这对于光电子能谱图的分析和发展量子化学理论都是相得益彰的。



### § 1-3 光电子能谱的一般特征

实验上,在光电子能谱仪中,使用能量分析器可以把不同动能的光电子分离开,并在固定的时间内加以计数。每一种动能的光电子对应于一定的电离能。如上所述,把光电子信号的强度,即固定时间内光电子的计数,对光电子的动能或电离能作图,就是光电子能谱图。这个谱图的形状依赖于电离后离子的状态(分子的状态通常是固定的),也依赖于光子的能量,当然也与实验的具体物理条件有一点关系。

从下面的例子中我们将会看到,光电子能谱图(以后常简称为PE谱图)中,各条谱带的形状虽不尽一样,但可归纳为下面几种不同强度和形状的谱带或峰:尖锐的强度极高的峰,一组大约等距离分布的峰线,比较圆滑的“馒头峰”,等等。

我们已经知道,按照分子轨道模型,并采用Koopmans定理,每一条占据的分子轨道能级的电子电离时,一般都将在光电子能谱图中产生一条谱带;反过来也是一样,光电子能谱图上的每一条谱带一般对应于分子的一个占据分子轨道能级上电子的电离。这条简单而有效的规则对闭壳层分子是适用的,对开壳层分子则常常出现例外,以后遇到这种情况时再详尽加以分析。

我们这里所指的谱带理解为对应于分子的一个占据分子轨道能级,而谱带本身可以包含两个或多个峰。一条谱带有两个或多个峰是由于振动态的激发、Jahn-Teller效应或自旋轨道角动量偶合等其它因素引起的,以后将要分别加以讨论。

下面给出几个光电子能谱图的例子。由这些谱图,我们将获得直观的认识,了解谱图的基本面貌和特征。在各个谱图中,对各个谱带也做了指认,即标志出谱带所对应的离子的状态,以此使我们对谱带的辨认和分析有一个简要的领会。

稀有气体分子是最简单的闭壳层的原子,所得到的紫外光电子能谱图特别简单明了。使用HeI紫外光(波长 $584.3 \text{ \AA}$ ,光子能量 $21.22 \text{ eV}$ )作光源,在稀有气体分子的光电子能谱图中,出现两