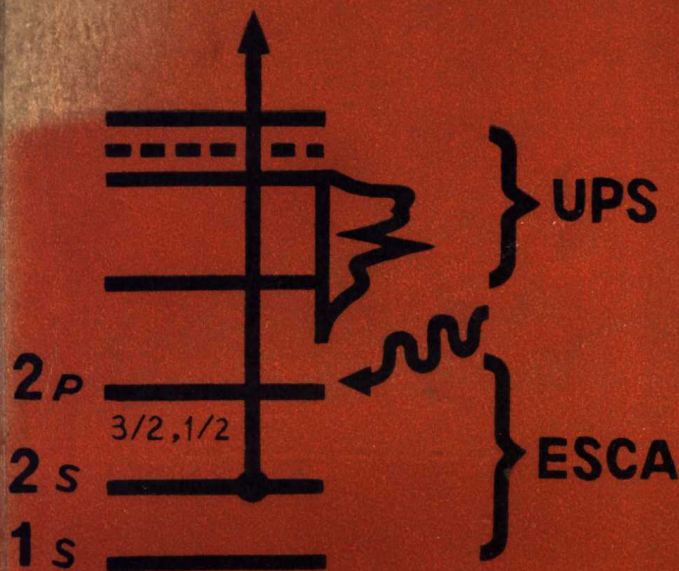
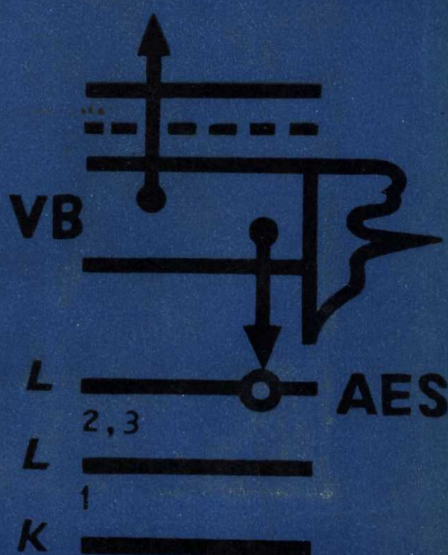




光电子和俄歇能谱学

〔美〕T.A. 卡尔森 著



科学出版社

光电子和俄歇能谱学

(美) T. A. 卡尔森 著

王殿勋 郁向荣 译

唐有祺 徐广智 校

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书主要讨论电子能谱学的三个主要方面——UV、X射线和 Auger 电子能谱学的主要成就和潜力。书中对电子能谱学的基本原理做了深刻全面的阐述,并收集了大量文献及数据。

Thomas A. Carlson

PHOTOELECTRON AND AUGER SPECTROSCOPY

Plenum Press, 1975

光电子和俄歇能谱学

〔美〕T. A. 卡尔森 著

王殿勋 郁向荣 译

唐有祺 徐广智 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳区东大街 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

*

1983 年 1 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983 年 1 月第一次印刷 印张: 13 1/8

印数: 0001—3,050 字数: 341,000

统一书号: 13031·2107

本社书号: 2878·13—4

定价: 2.45 元

译 者 的 话

1970年,正当本书作者——美国著名的橡树岭国立实验室电子能谱研究组领导人、国际电子能谱学杂志主编之一 T. A. Carlson 博士——打算写一本电子能谱学的书时,我们开始注意到谱学领域中一个新学科——电子能谱学的兴起。1975年 Carlson 博士的书出版了,我们以极大的兴趣读了原著,深感这是一本很有价值的书。本书反映了电子能谱学中三个主要方面——UV、X 射线和 Auger 电子能谱学——的主要成就和潜力,除了对实验技术的细致讨论和大量的文献综述外,本书最重要的特色是作者对电子能谱学的物理原理所做的相当深刻和比较全面的阐述,以及启示读者如何进行谱图解析和将实验数据与理论值的相关联。本书虽为专家所写,但文体深入浅出,基本上是叙述性的,所以也可做为一本入门性的读物;书中列出的大量数据和参考文献则是研究人员所需要的。鉴于 Carlson 博士本人在电子能谱学基本研究、仪器以及应用方面进行的大量而卓有成效的工作,本书的权威性是无可置疑的。

北京大学唐有祺教授认为 Carlson 博士的著作是电子能谱学文献中的优秀之作,他鼓励和支持我们将本书译出,以满足我国科技和教学工作中日益增长的需要。原书第一至四章由郁向荣同志、第五至六章由王殿勋同志译出并由王殿勋同志汇总。在翻译过程中受到中国科学院化学研究所柳大纲所长、胡亚东副所长的亲切关怀,黄寿令副总工程师和李国栋副研究员也校过部分文稿,在此深表谢忱。由于译者水平所限,译文中错误在所难免,望读者批评指正。

致 中 国 读 者

我十分高兴地 from 郁向荣先生处获知我的书已被译成中文。我对中国山水画早有所爱，并体会到它与汉字书法有密切联系。因此，能够看到本人著作的中文译本，对我来说真是一种特殊的美学享受。但更重要的是中译本提供了同中国读者进行交流的机会。

在我写这本书的几年间，正是电子能谱学领域迅速发展的时期。1975 年本书出版以来，这种势头仍然持续不断。其中最引人注目的进展有：电子能谱法更多地用于表面科学研究，用能量损失谱获得吸附分子的振动态信息，应用多重散射理论计算分子的光电子截面和用于光电子研究的同步辐射源的改进。虽然自 1975 年以来电子能谱学的进步是相当大的，但其基本依据并无明显变更，而且多数发展是预料之中的。当然，人们将注视着今后五年的动向。



1980 年 3 月

于美国橡树岭国立实验室

序

1970年,当我第一次认真地打算写一本有关电子能谱学的书时,我自知,完全地达到我所期望的目标是不可能的。首先,这个领域的发展是如此迅速(现在仍然是这样)以致不可能对它做最后的描述。广泛地查阅文献并摘出其主要内容的作法,已证明是一件没有主题的事。另一方面,此领域已发展到这样一个阶段,即其基本格局的重大变化不会再像它的早期那样频繁。此外,电子能谱学的振奋人心之处,在于它的多方面的相互关联。在专门化的时代里,电子能谱学则是一门不断带来科学新面貌的前途广阔的学科。我希望不只讨论电子能谱学的一种形式,而应当尽可能多讨论几种形式。本书按其现有形式是集中在X光电子能谱学,但也叙述 Auger 电子能谱和UV光电子能谱的基础,并提及这领域的其他分支。一部多作者合写的巨著可能会解决这些问题中的若干问题。然而,虽然任何人的专长是有限的,但我却常常欣赏由单独一个作者所写的书,这种书虽在详细的知识方面有欠缺,但优点是具有统一的观点。我希望最后写成的这本书虽然只能达到有限的目标,但仍具有某些优点。

本书最初完成于1974年初,并已交送原订的出版社。不幸,他们的办公楼发生了爆炸,预定计划受到严重影响。于是决定转由 Plenum 出版社出版。由于电子能谱学是一个如此活跃的领域,我感到有必要使本书尽可能地赶上时代潮流。因此,1974年12月起对文献做了彻底的研究,并于1975年2月完成了全部修订工作。我想,现在本书应能反映1975年初电子能谱学的实际面貌。

本书主要是供现在和未来从事电子能谱学工作的研究者们使用的,但我也希望它能一般地有助于教学工作及对科学的进一步了解。电子能谱学领域不仅为其测量方法所统一,也因其能提供

了解原子和分子的电子结构信息所统一。它汇集了广泛的化学和物理现象，它也表明科学是怎样从基础领域顺利地向应用领域过渡的。

(以下致谢从略)

T.A. 卡尔森

于田纳西州 橡树岭

目 录

第一章 导论	1
1. 历史.....	1
2. 本书的范围和以前著作的评述.....	3
3. 命名.....	7
4. 本书不详细讨论的有关领域.....	8
4.1. 电子碰撞能谱学	8
4.2. 光电发射	10
4.3. Penning 电离谱学	10
4.4. 离子中和谱学	11
4.5. 与电子能谱学有关的领域	11
第二章 仪器和实验方法	14
1. 源室.....	14
1.1. 激发装置	16
1.1.1. 电子枪.....	16
1.1.2. X 射线管.....	18
1.1.3. 同步辐射.....	24
1.1.4. 真空紫外源	27
1.2. 靶样	30
1.2.1. 气体.....	31
1.2.2. 固体.....	32
1.2.3. 凝聚蒸气、液体和非室温靶	36
1.3. 用于角分布研究的样品室	37
1.4. 预加速和减速	38
2. 分析器.....	39
2.1. 磁场的抵消	39
2.1.1. Helmholtz 线圈.....	40
2.1.2. 磁屏蔽.....	40
2.2. 分析器型式	40

2.2.1. 减速栅	41
2.2.2. 色散法	44
3. 探测系统和数据分析	49
3.1. 单道探测器	49
3.2. 位敏探测器	50
3.3. 谱的扫描	51
3.4. 数据分析	52
4. 新发展	52
5. 商品仪器评述	53
5.1. AEI	54
5.2. Du Pont	55
5.3. Hewlett-Packard	55
5.4. McPherson	55
5.5. Perkin-Elmer	56
5.6. Physical Electronics	56
5.7. McCrone-RCI	57
5.8. Vacuum Generators, Inc.	57
5.9. Varian	58
5.10. 其它	58
第三章 基本概念	59
1. 光电效应	59
2. 结合能	63
3. 终态和突然近似	69
3.1. 自旋-轨道分裂	70
3.2. 多重分裂	71
3.3. Jahn-Teller 分裂	72
3.4. 电子振出和振起	72
3.5. 组态相互作用	76
3.6. Koopmans 理论和突然近似	77
3.7. 振动和转动终态	77
4. 原子波函数	79
5. 分子轨道理论	82

5.1. 理论模型	83
5.1.1. 从头计算	83
5.1.2. 半经验计算	85
5.2. 基组扩展和 MO 混合	87
5.3. 原子和分子轨道术语	87
5.3.1. 原子	87
5.3.2. 分子	88
第四章 外壳层光电子能谱学	90
1. 引言	90
2. 能级图解	91
2.1. 结合能	91
2.2. 终态	94
2.2.1. 自旋-轨道分裂	94
2.2.2. 由于自旋耦合的多重分裂	95
2.2.3. Jahn-Teller 效应	96
2.2.4. 电子振出和振起	97
2.2.5. 组态相互作用	97
2.2.6. 共振吸收	99
2.2.7. 碰撞峰	101
3. 轨道鉴定	101
3.1. 电离电位	102
3.1.1. 特征电离带	103
3.1.2. 取代效应	105
3.1.3. 求和定则	106
3.1.4. 全氟效应	107
3.1.5. 与空间效应的关系	108
3.2. 通过振动结构鉴定轨道	109
3.3. 按电离带强度鉴定分子轨道	112
3.4. 通过角分布鉴定分子轨道	117
4. PESOS 与其它实验数据的比较	119
4.1. 光谱学	120
4.2. 质谱学	121
5. PESOS 文献综览	121
5.1. 原子	123

5.2. 双原子分子	123
5.2.1. H_2	123
5.2.2. N_2 和 CO	126
5.2.3. O_2 和 NO	129
5.2.4. 含卤素的双原子分子	130
5.3. 三原子分子	131
5.3.1. 线性三原子分子	131
5.3.2. 弯曲三原子分子	133
5.4. 有机分子	134
5.4.1. 甲烷、链烷和四面体对称	135
5.4.2. 不饱和和脂肪族	137
5.4.3. 环状化合物	137
5.4.4. 稠环化合物	141
5.4.5. 有机卤化物	142
5.4.6. 各种含氧、氮、硫和磷的有机化合物	143
5.5. 有机金属化合物和各种无机多原子分子	145
5.6. 离子、瞬态标本和 PESOS 的其它特殊研究	147
6. 固体研究	148
7. PESOS 的分析应用	151
第五章 内壳光电子能谱学	153
1. 原子结构	153
2. 核心电子化学位移的理论基础	155
2.1. 价壳层电势模型	155
2.2. 邻近原子的影响	160
2.3. 从电负性计算净电荷	162
2.4. 从半经验 MO 计算净电荷	170
2.5. 化学位移的从头计算法	173
2.6. 化学位移与热化学数据的关联	173
3. 作为周期表函数的化学位移数据摘要	175
3.1. 碳	184
3.2. 氮和磷	186
3.3. 硫和氧	188
3.4. IIIV, IVA, VA 和 VIA 族元素	191
3.4.1. IIIA 族: B, Al, Ga, In 和 Ti	192

3.4.2. IVA 族: C, Si, Ge, Sn 和 Pb	192
3.4.3. VA 族: N, P, As, Sb 和 Bi	193
3.4.4. VIA 族: O, S, Se 和 Te	195
3.5. 卤化物和稀有气体	196
3.6. 碱金属和碱土金属	198
3.7. 过渡金属	199
3.7.1. 第一过渡金属系: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ...	200
3.7.2. 第二过渡金属系: Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd ...	201
3.7.3. 第三过渡金属系: Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt	202
3.8. IB 和 IIB 族: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg	202
3.9. 稀土和钢系	203
4. 核心结合能位移的特殊论题	204
4.1. PESIS 中实验和解释的问题	204
4.1.1. 气相和固相比较	205
4.1.2. 充电	205
4.1.3. 绝缘体结合能的确定	206
4.1.4. 表面原子结合能	206
4.1.5. 辐射效应	206
4.1.6. 线宽	206
4.2. 无机化合物	208
4.2.1. 多重化学环境	208
4.2.2. 配位络合物	208
4.3. 有机化合物	209
4.3.1. 共振	211
4.3.2. 取代效应	212
4.3.3. 基团分析	214
4.3.4. 有机分子的特殊研究	214
4.4. 核心电子结合能位移与其他物理量的比较	215
4.4.1. Mössbauer 异构体位移	216
4.4.2. NMR	219
4.4.3. 其他物理数据	219
5. PESIS 的其他应用	220
5.1. 多组分结构	221
5.1.1. 多重分裂或交换分裂	221
5.1.2. 电子振出和展起	231

5.1.3. 组态相互作用	243
5.1.4. 特征能量损失	246
5.1.5. 确定多组分结构的特性	247
5.2. PESIS 用于表面研究	250
5.3. PESIS 用于角分布研究	256
6. PESIS 的应用研究	256
6.1. PESIS 用做一种分析工具	257
6.2. 生物体系	262
6.3. 地质学	263
6.4. 环境研究	263
6.5. 表面研究	265
6.6. 聚合物和合金	267
6.7. 辐射研究	267
6.8. 工业应用	268
第六章 Auger (俄歇)电子能谱学	269
1. Auger 过程理论	270
2. Auger 现象与光电效应和 X 射线发射间的比较	277
3. 气体 Auger 能谱	284
3.1. 原子	284
3.2. 分子	288
3.3. 用 Auger 能谱研究电离现象	298
3.4. 自电离	301
3.5. 用于气体分析的 Auger 能谱	301
4. 固体研究的 Auger 能谱	303
4.1. AES 用于固体时的特殊问题	304
4.1.1. 与 Auger 电子产生相关的量	304
4.1.2. 高能伴峰	307
4.1.3. 特征能量损失	307
4.1.4. 非导体样品上的充电	307
4.2. 固体的高分辨 Auger 能谱	308
4.3. Auger 能谱的一般分析应用	310
4.4. Auger 能谱用于表面研究	311
4.4.1. 一般考虑	311

4.4.2. 表面应用的文献综览	314
4.5. 其他表面分析方法	323
4.5.1. PESIS 和 Auger 能谱的比较	323
4.5.2. 除 AES 和 PESIS 外的表面分析方法	324
附录 1 元素 $Z = 1-106$ 的每个亚壳层的原子结合能	326
附录 2 原子中 i 亚壳层间的能量间距	333
附录 3 核心结合能位移数据汇编表	337
附录 4 电子能谱学中常用的缩写和定义	363
参考文献	367
索引	399

第一章 导 论

1. 历 史

近年来,电子能谱学作为一种研究化学体系的方法,其发展是相当快的,好象已为化学家创立了一种崭新的物理工具。然而这种印象远非事实。

不象 Mössbauer 效应那样,ESCA (化学分析电子能谱学)领域并没有在新物理现象发现后立即发展起来。本世纪初就已经知道了构成 ESCA 基础的两个最重要的现象——光电离和 Auger 过程。1905 年, Einstein^[1] 在他的经典论文中解释了光电效应,而 P. Auger^[2] 在 1923 年发现了以他的姓氏命名的效应。同样,分析电子动能的仪器也有它早期的历史。甚至在第一次世界大战前,就已利用磁场进行了分析 β 射线能量的实验^[3]。

为了满足研究 β 和内转换电子谱的需要,核物理学家们不断地改进实验技术。确实,正是那些来自核能谱学领域的人们,首先阐明了电子能谱用于化学分析的可能性,并做了大量的开发工作^[3,4]。

但是,只是在高分辨地测量低能电子的技术出现以后,才有可能在化学研究中充分利用电子能谱方法。六十年代的技术成就满足了这种高分辨要求。大概,在化学分析电子能谱学中,最重要的是光电子能谱法。1951 年, Steinhardt 和 Serfass^[5,6] 在这个领域中做了开拓性的努力(X 光电子能谱的基本概念,实际上早在 1914 年就想到了^[7])。然而,现代高分辨电子能谱学主要是在瑞典 Uppsala 大学和英国伦敦的帝国学院平行地发展起来的。Uppsala 的兴趣是用光电子能谱法测定原子壳层的结合能,特别是那些从 X 射线数据只能近似地测得结合能值的那些较松结合的轨道。在执

行这个计划的过程中,他们发现了核心电子结合能与化学环境有关^[8]。为了研究这种化学位移,需要能够测量约 1keV 能量且分辨优于 0.1% 的谱仪。幸运的是核物理学中发展的 β 谱仪能够用于这项工作。

与此同时,英国的 Turner 和 Al-Joboury^[9] 在探求直接研究分子轨道结合能的方法。他们也想用光电子能谱法解决这个课题,但不是用研究核心电子用的软 X 射线,而是采用气体放电灯产生的 HeI 共振线。这种辐射*有小的自然宽度(几 mV)和有足够的能量(21.22eV)打出外层轨道电子(对于化学键的性质来说,这些电子是最重要的)。由于高分辨能力可以测量来自振动态的光电子谱精细结构,光电子谱中的电子谱带对应于单电荷分子离子的各振动能级,而这种振动结构的细节,对解释分子轨道性质是极有价值的。外壳光电子谱为研究者们提供了简单直观和广泛地表征分子电子结构的方法。因此,光电子能谱要比以前由光学光谱所建立的分子轨道理论的实验基础深刻得多。

和光电子能谱学一样,用于化学研究的 Auger 谱学也是近年才繁荣起来的。1953 年已用于表面研究^[10],而其现代发展则始于 Tharp Scheibner^[11]、Weber 和 Peria^[12]的工作。

如果原子内壳产生空位,则可能以 X 射线发射,或非辐射跃迁(Auger 过程)所填充。Auger 电子的能量是特征的,并与此过程所涉及的轨道能量有关。虽然 Auger 过程几率甚高,但由于物质对低能电子的阻止能力很强,所以不象 X 射线那样容易探测。然而,由于低能的 Auger 电子只能从固体表面最上的几个分子层逸出,所以这种特性对表面研究十分有利。轻元素的 K-空位荧光产率很低,而填充此空位的 K-LL Auger 跃迁的几率是很大的。因此,利用 Auger 谱探测和鉴别表面元素(特别是低 Z 元素)已经成为电子能谱学的一个重要方面。除了表面应用外,气相高分辨 Auger 谱的研究对激发过程和双电荷分子离子性质的了解,都是

* W. C. Price 首先告诉 Turner, HeI 辐射可能是适于研究分子轨道的激发源。

很有价值的。

电子碰撞和 Penning 电离是另外两种形式的电子能谱。前者是通过非弹性散射电子的测量，获得包括光学光谱中常态禁止跃迁在内的气体分子激发态的重要信息。Penning 电离来自 $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$ 过程，获得的基本信息与从 B 移去一个电子所需的能量有关。因此，Penning 电离测量的数据可与光电子谱比较。但是，Penning 电离有可能得到由光电效应所不能达到的受激终态。

图1.1 是各种形式电子能谱的比较。这个简化的总图将有助于弄清楚贯穿于全书的更详细的讨论。

2. 本书的范围和以前著作的评述

电子能谱学包括许多领域，新近的论文之多颇令人吃惊。因此即使篇幅象一本书那么长的一篇报告也必需划定它的范围。任何作者或任何一本书似已不可能论述全部内容。因此，我决定只把我从事过的那些领域包括于本书中。幸好，我的兴趣不甚偏窄，因而取材范围也不致过于局限，而是包括了电子能谱学的三个最重要方面：外壳，内壳光电谱和 Auger 谱。三者现象上是密切相关的，而且在本质上涉及的都是原子或分子轨道的结合能。只需更换激发源便可在同一仪器中进行这三种类型的研究。基于对这种可能性的认识，许多商品仪器正向多功能的方向发展。

在讨论如何将这三方面的内容包括于本书之前，让我们也评论一下已有的书和长篇论文。首先，Uppsala 的研究者们写过两本 ESCA 方面的书^[13,14]，它们是在 K. Siegbahn 指导下所做的研究工作的进展报告。其内容相当广泛和深刻，对内壳光电谱的论述是令人满意的，也讨论了 Auger 和外壳光电谱。这确实是电子能谱法用于化学领域的划时代事件，而且在使科学界领悟这个领域的潜力方面，这两本书的作用是无与伦比的。可是，由于他们主要报告 Uppsala 的成果，对别处的工作未加全面报道，因