

式,有其区别于低级运动形式的特殊规律,但就其本质——生命是物质进化的产物而言,它又包含着低级运动的普遍规律,它同样遵从描述物质、场、能量和信息的物理定律。分子生物学的建立已经为物理学和生物学之间搭上了可靠的桥梁,是时候了,联合生物学的各个领域、物理学、化学、数学等自然科学,采用现代的先进技术,共同研究生命活动的规律,总有一天人类可以圆满地回答“生命是什么”。

参 考 文 献

[1] Schrödinger, "What is life?" Cambridge Univ.

- Press, London and New York, (1945).
- [2] L. Pauling et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **37**, 964, (1951).
- [3] J. Watson and J. Crick, *Nature* **171**, 964, (1953).
- [4] B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526, (1959).
- [5] 林克林,《生物化学与生物物理进展》,1978年,第2期,第26页。
- [6] A. Pullman and B. Pullman, *Progr. Nucleic Acid Res. and Mol. Biology*, **9**, 327, (1969).
- [7] P. Glansdorff and J. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuation", Wiley (Interscience), New York, (1971).
- [8] M. Eigen, *Naturwissenschaften* **58**, 461 (1971); *Quart. Rev. Biophys.*, **4**, 149, (1971).

光电子能谱中的一些物理问题

张永福 江绍猷

(上海石油化工总厂研究院)

近十几年来,现代能谱学领域又出现了光电子能谱学。由于它在表面组成和状态分析方面有巨大的潜力,引起了物理学和化学工作者的广泛兴趣。

光电子能谱学的基本原理是光电效应:光照射样品,样品表面会光电离放出光电子。五十年代以来,随着超高真空技术的发展以及电子能量分析器的灵敏度和分辨率的改进到六十年代末,七十年代初期光电子能谱仪开始商品化,开拓了有关电子能谱学的广泛研究和应用。

许多光谱的产生,如X光谱、俄歇谱等都要涉及到两个或三个束缚态电子的能级,而光电子的产生,只涉及一个束缚态电子的能级,即原子或分子中电子的某一能级的直接测量。因此,光电子能谱更直接地反映了物质中的原子或分子的电子结构。

光电子有三个物理量可以测量:光电子的动能分布、角度分布和自旋分布,通常以测定光电子的动能分布为主。目前,国外使用光电子能谱仪,精确地研究原子或分子内层电子和价

电子能级结构,并与试样的有关物理和化学性质联系起来。光电子能谱学在表面组份、电子能态、分子结构、催化剂、防腐蚀、新材料等方面的研究中,以及物理学、量子化学基础理论研究等领域中,日益发挥着它特有的作用。

关于光电子能谱学及其在应用方面的一般性介绍,国内已有许多文章作了说明^[1-3],本文将主要限于讨论这门新谱学所涉及的一些物理基础。

一、电子的结合能和光电子的动能

对于自由原子A,假定它是静止的,受X光或紫外光作用后发生单电子电离过程,如图1所示。该原子吸收了一个光子的能量 $h\nu$ 后,放出一个速度为 v_0 的电子,同时它本身也具有反冲速度 v_A^* ,此原子受激发由初态 ϕ_i 变为终态 ϕ_f 。就是说,入射光子的能量完全转变为光电子的动能以及原子体系 A^* 的动能和内能。在不考虑相对论质量修正情况下,由能量守恒可得:

$$h\nu = E'_k + E_r + E_b, \quad (1)$$

其中,

$$E'_k = \frac{1}{2} m v_e'^2,$$

$$E_r = \frac{1}{2} (M - m) v_A'^2,$$

$$E_b = E_f - E_i.$$

此处, E'_k 光电子动能; E_r 原子的反冲能量; E_i 原子的始态 (即基态) 能量; E_f 代表原子的终态 (即光电离后的空态) 能量; m 、 M 分别为电子的质量和原子 A 的质量。

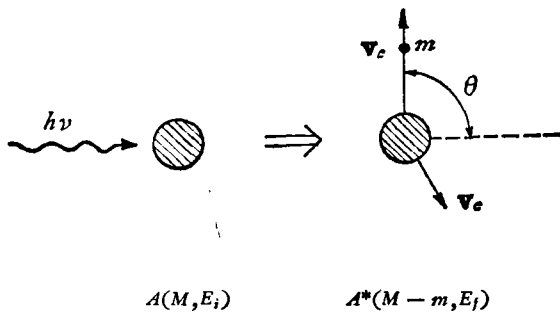


图1 光电离过程示意图

显然 E_b 代表把一个电子从结合状态移到无穷远处自由状态时所要做的功. 根据Koopman轨道冻结理论 (即, 假定原子发生光电离后, 其它电子仍然维持原来的状态), 那么 $E_f - E_i$, 正是该空态轨道的原有能量. 如果打出的电子是属K壳层, 则 E_b 就代表K电子的结合能, 记为 $E_b(K)$, 同理, 有 $E_b(L)$, $E_b(M)$ ……等等.

一般由于反冲能量 E_r 很小, 所以在电子结合能的计算中, 均可忽略不计, 这样式 (1) 简化为:

$$h\nu = E'_k + E_b. \quad (2)$$

对于固体样品 (2) 式一般写作:

$$h\nu = E'_k + E_b + w_{\#}, \quad (3)$$

其中 E_b 是费米能级和电子轨道能量之差, $w_{\#}$ 为样品功函数. 样品功函数随着样品材料的不同而不同, 这给结合能的测量带来了困难. 但在实际接收光电子

的光路系统中, 由于样品和仪器源缝在电气上是相连的, 两种材料的不同, 会在光电子经过的空间造成一个附加电场, 这个电场对光电子能量的贡献, 将会最终导致 (3) 式中的 $w_{\#}$ 由 w_{α} (即仪器的功函数) 所代替.

如图2所示, 设 w_{α} 为源缝材料的功函数, 如果样品为金属, 并且假定 $w_{\#} > w_{\alpha}$ (反过来也一样), 则当源缝和样品电接触后, 功函数小的源缝材料中的电子便向功函数大的样品处移动. 当两者达到动态平衡时, 该两种材料的化学势相一致, 其费米能级也相同. 于是, 便可得到该接触电势差与两材料功函数之间有下列关系:

$$w_{\#} - w_{\alpha} = e(V_{\alpha} - V_{\#}), \quad (4)$$

由于 E'_k 仅表示光电子从样品表面刚逸出时所具有的动能, 因此, 它经过空间电场穿过源缝, 进入电子透镜和分析器时 (见图3), 所具有的动能就不再等于 E'_k 了, 设它为 E_k , 考虑到此时该空间电场对光电子起加速作用, 故有

$$E'_k + e(V_{\alpha} - V_{\#}) = E_k. \quad (5)$$

将 (4)、(5) 两式代入 (3) 式, 便有:

$$h\nu = E_k + E_b + w_{\alpha},$$

即,

$$E_k = h\nu - E_b - w_{\alpha} \quad (6)$$

当样品是半导体或绝缘体时, 由于载流子较少, 达到动态平衡的时间比较长. 不过由于热激发的存在, 这种动态平衡迟早会达到. 大量的实验已经表明, 无论是绝缘体和半导体, 还是金属, 其电子能谱图上的费米能级和其他能级相比较, 仍然相对恒定.

(6) 式十分简明地把电子的结合能和光电

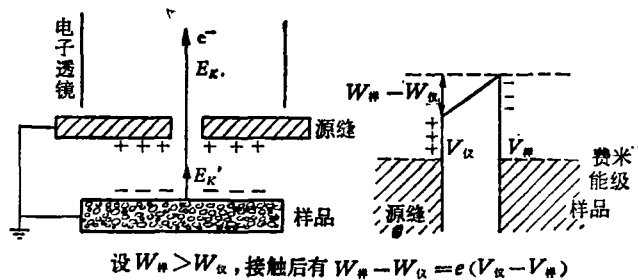


图2 接触电势差对光电子能量的影响

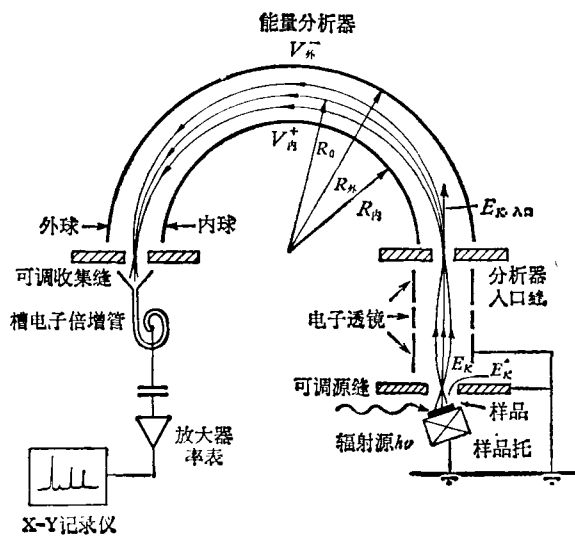


图3 光电子产生和接收原理图

子动能联系起来。光电子能谱学中涉及的许多重要现象都是以此为据进行讨论的。

通常，入射光的能量是已知的，只要测出某一样品的费米能级 ($E_b = 0$) 所对应的动能 $E_k(F)$ ，便可由 (6) 式求出仪器的功函数，即

$$w_\alpha = h\nu - E_k(F).$$

利用这个数值，只要精确地测出 E_k ，便可求出任何 E_b 。实际上，费米能级的位置，并不那么好定，故一般通过对一已知元素原子的某一特定能级(如 Au(4f) 或 Ag(3d))作相对测定的办法，得到 E_k ，即将已知 E_b 代入，再求得 w_α ，以后便可对其它未知的原子或分子求 E_b 了。

二、谱峰位置与原子或分子能级的关系

光子与束缚态电子的相互作用，是受量子力学规律支配的，内层电子容易吸收能量较大的 X 光，价电子容易吸收紫外光。下面我们讨论三种情况：

1. 在原子结合成分子时，原子的内层电子，相互作用很小，它们基本上处在各自原子的轨道上。原子轨道在单粒子模型近似下，可用波函数 ϕ_{nlm} 描写， n, l, j, m ，分别代表主量子数、角量子数、内量子数及磁量子数。在无外场的情况下，电子的能量仅与 nlj 有关，即 $E = E_{nlj}$ ，

能级按编号依次具体写成： $1S_{1/2}, 2S_{1/2}, 2P_{1/2}, 2P_{3/2}, 3S_{1/2}, 3P_{1/2}, 3P_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, 4S_{1/2}, 4P_{1/2}, 4P_{3/2}, 4d_{3/2}, 4d_{5/2}, 4f_{5/2}, 4f_{7/2}, \dots$ 或者写成： $K, L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6, N_7, \dots$ 。

如第一节所述，遵循 Koopman 理论的这一类光电子所形成的谱峰的位置正好代表了母原子初态能级大小次序。这些无能量损失的光电子谱峰，称为该原子的特征峰，它们可以用上述能级符号来命名。如图 4 是纯 Ag 片的 X 光电子全谱图。由于 MgK_α 能量不足，Ag 原子的第一壳层和第二壳层的电子没有被激发出来，第三、第四壳层和导带都有电子激发出来。谱图清楚地显示了这些光电子谱峰与 Ag 原子能级之间的对应关系。

通常，在一张光电子谱图里，代表初态能级的特征峰占主导地位。由于每种元素的原子都具有标识自己的光电子特征峰，于是它们就象人的指纹一样，成了识别自己的标记，这就构成了光电子能谱的一个主要用途——元素组成分析^[3]。

此外，对这些谱峰位置的精确测定，还可以获得有关原子价态、化学环境和分子结构方面的信息。因为，原子的化学环境发生改变(譬如，价态变化或者与电负性不同的原子相结合)，会引起谱图上谱峰位置相应地左右移动——“化学位移”。表 1 列出了一些常见元素化学位移的若干实测值^[4]，一般表示结合能增加，“-”号表示结合能减少。

2. 在原子形成分子时，原子的外层电子已不再属于分子中某一特定的原子，成为价电子——共有化电子，它们的能级应当用分子轨道来描写。

习惯上，对双原子分子，采用的能级符号是 σ (成键)、 σ^* (反键) 和 π (成键)、 π^* (反键) 等等。在键轴方向角动量 l 投影为 0 者，称之为 σ ， σ 和 σ^* 各为一个轨道，每个轨道上可填二个自旋相反的电子；角动量 l 投影为 ± 1 者，称之为 π ， π 和 π^* 各有二个轨道，可填四个电子，… 等等^[5]。例如 CO 分子，其能级符号为： $[O_{1s},$

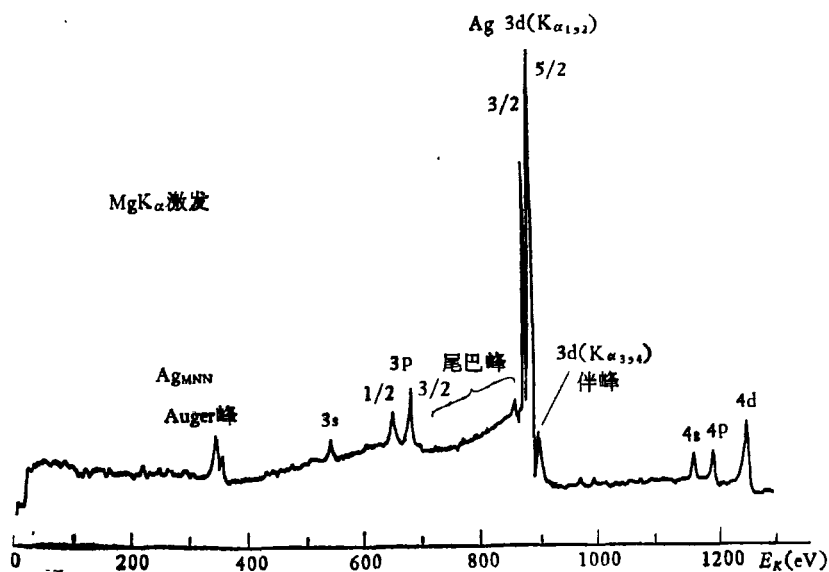


图4 MgK α 激发的金属银的光电子能谱

表1 一些常见元素的化学位移数据

C	$\Delta E_b(1S)$	N	$\Delta E_b(1S)$	O	$\Delta E_b(1S)$	P	$\Delta E_b(2P)$
C ₆ H ₆	0.0	CrN	0.0	Na ₂ SO ₃	1.6	CrP	-1.3
CH ₃ OH	2.2	S ₂ N ₄	5.5	FeSO ₄	2.2	P(红)	0
CF ₄	11.9	NaNO ₂	7.5	SOCl ₂	3.3	Na ₃ PO ₄	2.0
Al	$\Delta E_b(2P)$	Si	$\Delta E_b(2P)$	S	$\Delta E_b(2P)$	Ti	$\Delta E_b(2P_{3/2})$
Al	0	Si	0	Na ₂ S	-2.2	Ti	0
Al ₂ O ₃	2.1	(SiO ₂) _n 石英	4.0	SF ₆	13.2	TiO ₂	4.9
Mo	$\Delta E_b(3d_{5/2})$	Cd	$\Delta E_b(3d_{5/2})$	W	$\Delta E_b(4f_{7/2})$	Pt	$\Delta E_b(4f_{7/2})$
Mo	0	Cd	0	W	0	Pt	0.0
MoO ₃	4.8	CdTe	1.0	WC	0.60	PtO	2.6
MoO ₅	6.4	CdO	2.6	WO ₃	4.7	PtO ₂	3.4

C_{1v} , 1σ , 2σ , 1π , 3σ , 2π , 4σ], 或 $[O_{1v}$, C_{1v} , σ , σ^* , π , σ , π^* , σ^*], 有时, 也把 O_{1v} 和 C_{1v} 写成 σ 形式 (因为 l 均为 0), 再按能级高低写成 $[1\sigma$, 2σ , 3σ , 4σ , 1π , 5σ , 2π , $6\sigma]$, 这要看作者的说明了。图 5 表示了 CO 的光电子谱峰位置与其能级的对应关系^[6], 其中 2π , 4σ 的基态没有电子填充, 是空态。

对于三原子或多原子的分子, 其能级符号不能简单地用 σ , π 等来表示, 因为此时的键轴已不只一个, 对称性更为复杂。好在物质的分子总有某种对称性, 由群论可知, 它一定属于某个对称群。通过量子力学的群论研究^[6], 人们已经很好地了解到, 由分子体系的薛定谔方程所规定的分子轨道, 是这个分子体系所属对称

群的某一个不可约表示的基。于是, 那些群论中所采用的慕利肯符号也就成了光电子能谱学中标记分子轨道(常见于价层)的符号。

3. 组成晶体的多原子体系, 晶格中电子的能量状态已成为能带, 不是分立的能级。因为晶体中原子的内层电子波函数交迭程度小, 所以其能带比较窄(它们仍然可以用本文第二部份第 1 个问题中所述的原子轨道和原子能级来标记), 而外层电子, 波函数重迭程度大, 所以能带较宽大。正和分子轨道理论的兴趣集中在分子的价电子能级一样, 固体能带理论的研究和应用也大都集中在价电子的能带结构(即价带)方面。

未被填满的价带称为导带。图 6 是用单色

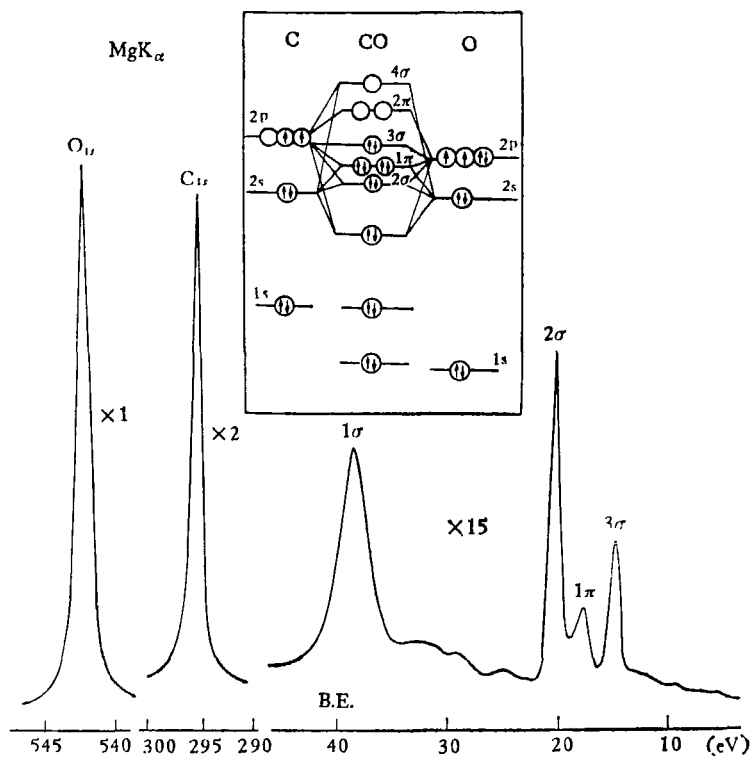


图5 CO 气体的X光电子能谱

AlK_α X射线激发 Au 片所得到的 Au 的导带光电子谱图。根据单电子跃迁模型,对价带和导带来说,出射光电子的能量分布由下式给出^[7]:

$$I(E_i) \propto \int_{E_i}^{E_i+\Delta E} N(E_i) \cdot N(E_i + h\nu) f(E_i) dE_i \quad (7)$$

其中, $N(E_i)$ 是始态能量为 E_i 的状态密度, $N(E_i + h\nu)$ 是终态能量为 $E_i + h\nu$ 的状态密度,

$f(E_i) = 1/(e^{\frac{E_i - E_F}{kT}} + 1)$ 是费米狄喇克分布函数。为简化,我们略去了光电离化截面和仪器因素(包括X光自然线宽)对光电子能量分布的影响,以便对始态密度和终态密度进行直接比较。要得到有关原价带和导带的状态密度的真实图象,只有当始态密度 $N(E_i)$ 起主要作用才行。当用X光激发时, $h\nu$ 能量较大 ($\text{MgK}\alpha = 1253.6 \text{ eV}$), 受激电子的终态非常接近自由电子的状态,根据固体物理知识^[9], 此时有 $N(E_f) \propto \sqrt{E_f}$, 故有

$$N(E_i + h\nu) \propto \sqrt{E_i + h\nu} = \sqrt{h\nu} \cdot \sqrt{1 + E_i/h\nu}$$

对导带和价带, $E_i < 20 \text{ eV}$, $N(E_i + h\nu)$ 可看作一常数,于

是由(7)式得:

$$I(E_i) \propto \int_{E_i}^{E_i+\Delta E} N(E_i) f(E_i) dE_i \quad (8)$$

这说明, X光电子能谱可用来测定固体的价带和导带,再现它们的状态分布。如果录谱,那末Y方向的光电子计数率(即谱峰高度)近似地反映了态密度,而所取一定范围内的峰面积,可以反映出该能量间隔内实际填充的电子数。由图

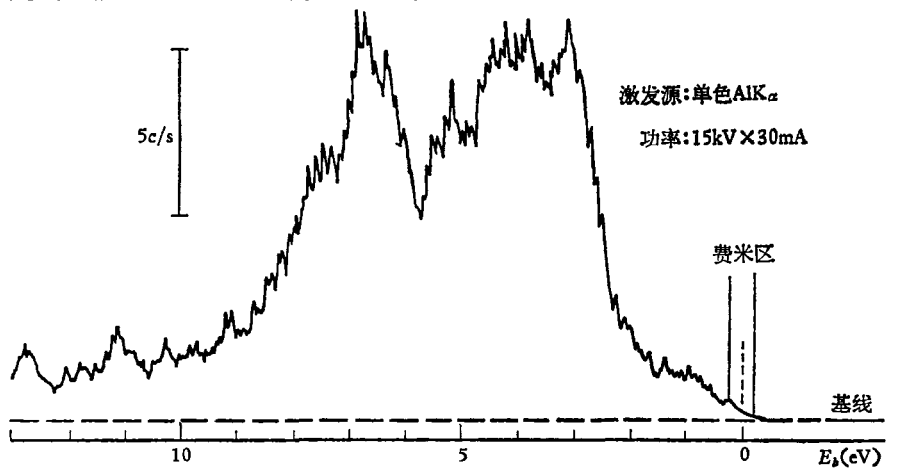


图6 用单色 AlK_α 激发的金属 Au 的导带

6 可见,很容易测定价带和导带的密度,也可定出费米能级。

用紫外光激发时,由于 $h\nu$ 和 E_i 可以比拟,光电子能量分布受终态密度的影响大一些,情况也就复杂一些。但研究表明^[10],始态密度的影响还是主要的。式(8)中被略去的仪器结构因子,主要使谱峰变宽,略去的光电离化截面的影响,一般认为,对于具有相同对称性的状态(如 d 带或 s 带)大致是相对恒定的^[7]。

图 7 显示了典型的金属导带区域的状态密度对于被氧化了的金属表面价带区域的状态密度的变化情况^[10]。

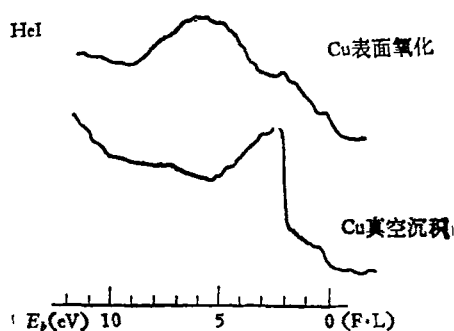


图 7 UV 光(HeI)激发的两种不同铜表面的价带

三、谱峰强度与光电离化截面和光电子平均自由程的关系

影响谱峰强度的因素是相当多的^[3]。除去原子密度,入射光强度和仪器等因素之外,还与能级的分布密切相关。由图 4 可见,同样数目的 Ag 原子,在同样激发能量和同样试验条件下,所得各能级光电子谱峰的强度彼此悬殊很大, $3d_{5/2}$ 峰最强,其次为 $3d_{3/2}$ 峰, $3P_{3/2}$ 峰比 $3d_{5/2}$ 峰要弱六倍左右,而 $3S_{1/2}$ 峰竟比 $3d_{5/2}$ 峰弱十几倍!造成同一元素(或不同元素)原子不同轨道的光电子谱峰强度差别大的因素有二个:(1)不同的能级具有不同的光电离化截面;(2)对于同一入射能量,由于能级不同,出射光电子的动能 E_k 也不一样,从而造成光电子在试样材料内部的平均自由程不一样。下面,我们分别作出讨论。

1. 光电离化截面 σ

光电离化截面 σ ,表示一定入射能量的光子流在单位时间内从某一能级激发出一个光电子的几率。而谱峰强度与 σ 成正比。常用电偶极子模型进行 σ 的理论计算,设电子从束缚态 ψ_k 激发到自由态 ψ_c ,则^[7]

$$\sigma_{k \rightarrow c}(E_k) = \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} h\nu |\langle k | \vec{r} | c \rangle|^2, \quad (9)$$

其中, α 是精细结构常数, a_0 是玻尔半径, $h\nu$ 是入射光能量。由(9)式可见, σ 随着初态轨道 ψ_k 的不同是会不一样的,所以各能级谱峰强度也不一样。进一步分析可以得知, σ 与轨道半径(r),原子序数(z),入射光频率(ν),以及光电子发射方向与入射光方向之间的夹角(θ)等有关。一般说来,从实验也可看出:对同一元素的能级而言, n 小的壳层的峰比 n 大的壳层的峰要强;同一壳层内, l 越大(轨道越圆)峰越强, l 越小(轨道越扁)峰越弱;对于两个自旋分裂峰,其强度之比为其简并度之比,即

$$\frac{2j+1}{2j'+1} \left(j = l + \frac{1}{2}, j' = l - \frac{1}{2} \right).$$

例如, $\text{Ag}(3d_{5/2}): \text{Ag}(3d_{3/2}) \approx 6:4$, $\text{Au}(4f_{7/2}): \text{Au}(4f_{5/2}) \approx 8:6$ 等等。对不同元素的不同能级而言,就没有这样直观的规律,只好借助(9)式计算,或通过实验比较来认识。

2. 光电子平均自由程

X 射线进入样品内部还是比较深的,例如, $\text{MgK}\alpha$ 照射固体 Au,穿透深度约 2000 \AA ^[7],但是由于非弹性散射的存在,绝大多数光电子逃不出样品表面,只有样品表面很薄一层的光电子不受非弹性散射,这些光电子所包含的信息才能通过光电子能量的基本公式(6)来解释。

光电子在物质内部两次非弹性碰撞之间的平均路程,称之为该物质的光电子平均自由程,记为 $\lambda(E_k)$,它是光电子动能的函数^[11]:

$$\lambda(E_k) = \frac{E_k}{a(\ln E_k + b)}, \quad (10)$$

式中, a 和 b 与材料性质有关。显然, E_k 大, $\lambda(E_k)$ 也大,对谱峰有贡献的原子层就可以深

一点,这就说明了谱峰强度与 E_k (即与 λ)有关,因而随着能级不同就存在差异.有人用高纯锗样品作过试验^[10],得到 E_k 和 λ 的关系如下:

$E_k(\text{eV})$	100	400	1000
$\lambda(\text{\AA})$	≤ 5	≤ 10	≤ 20

用 $\text{MgK}\alpha$ 或 $\text{AlK}\alpha$ 射线激发的光电子, λ 的范围一般如下:金属 $5-20\text{\AA}$,氧化物 $20-40\text{\AA}$,有机聚合物 $40-100\text{\AA}$.光电子的逃逸深度在 100\AA 以内的范围,所以说光电子能谱是一种对表面灵敏的分析方法.

为了进一步加深对这门表面分析技术的了解,我们再来讨论一下光电子发射角与表面分析灵敏度之间的关系.由图8可见,对于均匀平整的样品,深度 X 处的光电子穿过样品的路程为

$$d' = \frac{X}{\sin \phi},$$

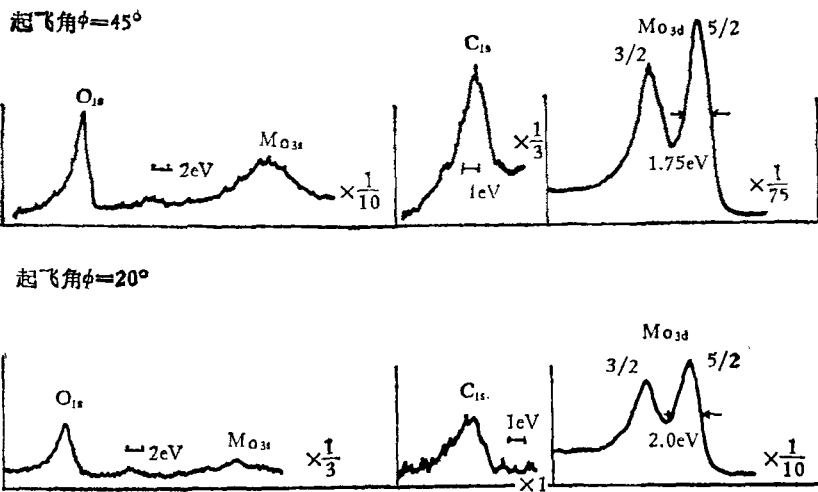


图9 CO/Mo吸附系统X光电子能谱

2.5倍,证实CO的确仅吸附在Mo的外表层,因此利用角度变化引起的表面灵敏度的变化,可以判断哪些物质是表面的,哪些是较深表层的.

四、谱峰宽度与能级的线宽和 固态宽化效应的关系

光电子能谱的特征峰宽度与能级线宽之间虽有某种联系,但并不一一对应.因为,影响谱

物理

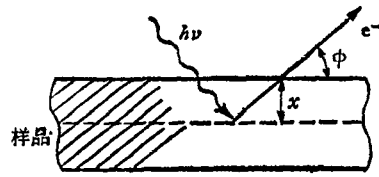


图8 起飞角为 ϕ 的光电子发射示意图

ϕ 是光电子发射方向与样品表面的夹角.

对于一定的 ϕ 角,光电子的最大逃逸深度为

$$X_{\max} = \lambda(E_k) \sin \phi. \quad (11)$$

$\phi = 90^\circ$ 时, $X_{\max} = \lambda(E_k)$,就是光电子的最大自由程.当 ϕ 变小时, X_{\max} 越来越小于 $\lambda(E_k)$,能收到的光电子讯号,仅限于表面的组份.

图9是CO/Mo吸附系统的X光电子能谱图^[14].当 ϕ 角从 45° 变到 20° 时,吸附物自身的 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 峰面积比保持不变;而吸附物对本体峰面积之比,如 $\text{C}_{1s}/\text{Mo}_{3d}$ 或 $\text{O}_{1s}/\text{Mo}_{3d}$,竟增大近

峰宽度的因素是多方面的.实际观察到的谱峰宽度由下式决定^[10]:

$$\Delta E_{\text{实际}} = \sqrt{\Delta E_{\text{仪}}^2 + \Delta E_{\text{p}}^2 + \Delta E_{\text{自}}^2 + \Delta E_{\text{固}}^2}, \quad (12)$$

这里, $\Delta E_{\text{仪}}$ ——仪器的固有分辨率;

ΔE_{p} ——入射光的线宽;

$\Delta E_{\text{自}}$ ——光电子的自然能量分布,对应于电子能级(或能带)的线宽;

$\Delta E_{\text{固}}$ ——固态宽化效应的影响.

ΔE_x 和 ΔE_p 由分析器和光源而定。我们仅讨论样品内部发生的物理过程与谱峰宽度之间的关系。

1. 电子能级的线宽 (ΔE_{el})

ΔE_{el} 不仅由该原子或分子体系所受的种种内外势场决定, 而且在实际测量过程中要受弛豫过程的影响, 即 $\Delta E_{\text{el}}^2 = \Delta E_{\text{el}}^2 + \Delta E_{\text{rel}}^2$ 。对不同原子的不同能级, 这两项对 ΔE_{el} 的影响大小也不同, 弛豫过程主要影响内层电子能级的线宽。前面用过的 Koopman 理论, 仅是一种近似, 实际上, 光电子一旦产生, 其它电子就要向空位方向弛豫, 弛豫过程会对光电子起加速或减速作用。弛豫时间的长短, 将对来自特定能级的光电子能量自然分布的测量造成直接的影响。由量子力学可知, 它们之间应当满足测不准关系式:

$$\Delta E_{\text{rel}} \cdot \Delta t \geq \hbar, \quad (13)$$

其中 ΔE_{rel} 表示光电子能量测量的不确定程度, Δt 表示弛豫时间。显然 (13) 式反映了终态寿命对能级线宽的影响, 若 $\Delta t \rightarrow \infty$, 则 $\Delta E_{\text{rel}} \rightarrow 0$, 这意味着弛豫过程很长, 于是光电子能量有一个比较确定的值, 这正是 Koopman 冻结轨道理论的结果。一般 Δt 在 10^{-16} 秒数量级左右, 因而 ΔE_{rel} 也就在 0.1—1.0 eV 范围。对于晶体的价电子能带结构, 由于弛豫过程造成的影响远远小于周期势场造成的影响, 计算能带线宽时, 主要考虑周期势场和波函数重迭的影响。

2. 固态宽化效应

光电子发射过程中会影响晶格的振动。即激发出声子, 其能量约为百分之几至十分之几 eV, 由于光电子能量损失的间距不大, 不是以分立的能量损失峰形式存在, 往往造成谱峰的宽化, 尤其使峰的左端宽化, 形成峰左右不大对称。气态物质没有这类激发, 故这类效应称为样品的固态宽化效应。

五、伴峰结构及其高次信息

光电子能谱中的伴峰现象很多。对这些伴峰结构和强度进行认真的分析, 可以获得许多

补充主峰信息的有用结果。

这里, 我们把特征峰之外的一切谱峰都称为“伴峰”, 以便归纳在一起讨论。为了正确地解释谱图, 一方面需要辨别谱峰是主峰还是伴峰(在正确识别主峰的时候, 伴峰的存在也许是一种“干扰”); 另一方面要知道伴峰是属于什么性质的伴峰, 以便从中提取有用的信息。按照伴峰产生的物理原因, 可以分为以下几种:

1. X 射线源的伴线产生的伴峰

2. Auger 电子峰^[13]

3. 多重劈裂峰

4. Shake-UP 峰

5. 尾巴峰

这里不准备详细讨论了。

参 考 文 献

- [1] 梅镇岳, 原子核心与化学环境, 科学出版社, 1977, 165.
- [2] 梅镇岳、赵仲良, 化学通报, 6 (1974), 40.
- [3] 江绍猷、张永福, 石油化工, 2(1978), 156; 3(1978), 267.
- [4] J. A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum, 1975, 350.
- [5] 徐光宪, 物质结构, 上册, 273, 人民教育出版社, 1961.
- [6] K. Siegbahn et al., ESCA Applied to free molecules, North-Holland, 1969, 77.
- [7] Leonid V. Azároff, X-Ray spectroscopy, McGraw-Hill, 1974, 379.
- [8] F. A. 科顿, 群论在化学中的应用, 科学出版社, 1975, 94.
- [9] 谢希德、方俊鑫, 固体物理学, 上册, 上海科学技术出版社, 1962, 213.
- [10] AEI, Some Recent Application of Photo-electron Spectroscopy, 1974.
- [11] David R. Penn, *Journal of electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 9—1 (1976), 29.
- [12] AEI ES200 Electron Spectrometer Applications, 1974, ES 20812.
- [13] 伍乃娟、刘振祥、陈克铭, 物理, 6 (1977) 353.
- [14] AEI ES 300 Electron Spectrometer Applications, 1977, ES 30809.