

凯·西格巴恩教授与电子能谱

吴念祖

(北京大学化学系)

1981年诺贝尔物理学奖获得者之一凯·西格巴恩(Kai Siegbahn¹⁾)教授,瑞典实验物理学家,光电子能谱学的开拓者,1918年4月20日生于瑞典Lund,现为瑞典乌普萨拉(Uppsala)大学物理研究所所长,皇家科学院成员,并兼任若干杂志的主编和编辑。其父Manne Siegbahn教授于1923—1937年期间也曾任该物理研究所所长,1925年因对“高精度X射线谱的研究和应用”以及“M线系X射线谱的发现”,获得1924年诺贝尔物理学奖。凯·西格巴恩教授有三个儿子,他们都是物理学家,其中Hans Siegbahn副教授也工作在该物理研究所。西格巴恩的家庭可称得上是“物理世家”。

该物理研究所隶属于具有五百多年历史的乌普萨拉大学,现有一百三十多人,其中正教授三名。全所主攻原子分子物理,承担科研和教学两大任务。电子能谱方面的科研人员三十人左右,他们既研制能谱仪,也探讨能谱学,这支十分精干的队伍,由凯·西格巴恩教授和他的早期合作者Carl Nordling教授亲自领导。在国际学术交流方面,每年都有一些国际朋友来到这里学习和工作,同时该所也有少部分人应邀到国外工作。

凯·西格巴恩教授的工作可追溯到1954年,当时他领导一个原子核物理小组,他们为了测定 β 射线能谱而设计了双聚焦磁式能谱仪,并用来研究X光光电子能量分布,这意味着世界上第一台光电子能谱仪的诞生。以后他们不断改进谱仪,并精确测定周期表中各种原子内层电子结合能。在大量数据的基础上,他们发现了X射线光电子能谱的化学位移效应,接着他们从理论上加以阐明,从而为鉴别化学态

和化学结构建立了新的方法。为此,1965年凯·西格巴恩教授命名此技术为ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis),即化学分析用电子能谱。同其它有关的仪器技术相比较,例如X光荧光谱给出的是能级差值,而光电子能谱可以分别研究各个能级,并且可以给出比X射线吸收谱更灵敏、更精确的结合能。凯·西格巴恩教授的主要著作有“ α, β, γ 射线谱”,以及1967年和1969年他和同事合著的两本有关电子能谱的书。后两本书被人们誉为ESCA No 1^[1]和ESCA No 2^[2],对当时电子能谱的理论和实践进行了全面概述和总结。这样,为原子分子物理、表面科学和化学的研究开辟了新的领域,也为工业的分析测试提供新技术。七十年代,ESCA在理论、仪器和应用三个方面都有很大发展,远远超出“为化学分析”的原有含意,特别是它与其它分支技术相配合,对物质表面的研究具有独到之处。这样,他所开创的领域被越来越多的人所重视,这次获奖最好地反映了科学界对他近三十年来工作的评价。

一、电子能谱仪^[3]

电子能谱仪由电离辐射源、电子能量分析器、检测信号系统、真空系统和控制系统等组成。它有两个重要指标,即分辨率和灵敏度。对于分辨率而言,电子能谱的峰由三个因素构成,首先是电子能级的固有宽度,这一点可提供有意义的信息;另外两个是辐射源和分析器所

1) 前译凯·瑟巴。

造成的线宽,这一点是提高分辨率所不能回避的问题。这次评奖中,人们对凯·西格巴恩教授在高分辨率谱仪方面的贡献给予高度评价。

在凯·西格巴恩教授的实验室中,能量分析器为大直径球扇型或半球型分析器,X射线源配有石英单色器。为克服单色化所带来的强度大幅度衰减,X射线源用细聚焦旋转阳极,并结合多通道电子计算机扫描的检测系统,大大缩短收集数据的时间。新试制的仪器中真空系统采用He低温泵,和商业上的电子能谱仪比较,这些都是大胆的尝试。在仪器制造过程中需要克服无数困难,但为了提高实验数据的可靠性,目前在凯·西格巴恩教授领导的实验室,科研人员总是尽最大努力吸取其他领域的一切先进技术,宁肯花费大量时间、精力和金钱,也要制造适于做精密工作的高分辨率电子能谱仪。

1. 电子能量分析器

电子能量分析器用于分开不同动能的电子,它是电子能谱仪的心脏,其几何形状五花八门,但从原理上讲大体可分为空间色散型和减速电势型,前者又分为磁式和静电式两种。

凯·西格巴恩教授早期设计的是无铁核心磁式谱仪,磁场强度随半径呈 $1/\sqrt{r}$ 分布,被打出的电子经过 $\approx\sqrt{2}$ 角度给出径向和轴向双聚焦,能量分辨率达0.04%,而且可以在聚焦平面处形成二维检测。但从实践的观点看,磁式谱仪的缺点首先是易受外界磁场的干扰,必须采用庞大的亥姆霍兹线圈对地磁场进行补偿,仪器占地面积大,不能随意移动,实验过程中杂散场始终受到监测和由反馈系统控制;其次,由于磁场影响难于用预减速办法提高分辨率;第三,能量分析器进出口空间十分狭窄。不难想像,尽管光电现象早已被发现和研究的 β 谱仪也已发展到相当完善的程度(双聚焦原理的设想开始于1946年),但凯·西格巴恩教授和他的同事们仍需付出艰巨的劳动,才能使自己成为这一新领域的第一个开拓者。

目前,电子能谱大量采用的是静电能量分析器,尽管早在1929年就开始对静电能量分析

器进行讨论,但未能用于 β 谱仪,首先因为色散兆电子伏特区间的电子需要很强的电场;第二是相对论效应可对几千电子伏特以上能量电子的聚焦性质产生不利影响。但把它应用于能量相对较低的电子谱时,以上影响可以忽略,而且静电能量分析器还可采用高磁导率的顺磁材料屏蔽外磁场,从而去掉庞大的亥姆霍兹线圈,所以目前电子能谱广泛应用的是静电能量分析器。凯·西格巴恩教授的实验室同样也淘汰了磁式能谱仪。

静电型能量分析器可分为偏转型和反射镜型两种类型。凯·西格巴恩教授采用的是偏转型,其球面平均半径高达36cm,电场强度随半径呈 $1/r^2$ 分布,电子沿轨道运行 180° 角后聚焦。根据象差分析,分析器平均半径要大,狭缝要小,并且球面的水平扇要尽可能接近 180° ,有利于提高分辨率。

2. 辐射源

对于X射线光电子能谱,光源线宽对分辨率的影响是首要的,在凯·西格巴恩教授的实验室,Al K α 和Mg K α 单色化后主线宽可降至0.2eV,并可消除卫星线和连续波长的辐射背景。尽管人们可用计算机技术解褶重在一起的峰和扣除卫星线,但用这样的办法代替使用单色器,要付出牺牲信号背景比的高代价,并且需要对卫星线的强度和能量给予恰如其分的确切判断,否则效果要失真。

单色器通常采用弯面的石英晶体,使X射线在罗兰圆上聚焦。石英有很好聚焦性能,反射Al K α 射线能力高达45%。根据衍射的布喇格公式, α -石英晶体(10 $\bar{1}$ 0)面对Al K α 的衍射角为 78.5° ,这时色散大,象差小,效果很好。

用石英晶体对X射线单色化时可采用三种方式(见图1):

(1) 狭缝过滤

用石英晶体使X射线在罗兰圆上聚焦,在 \approx 方向上X射线色散,用狭缝切掉不需要的波长部分。此法最简单,它是以牺牲强度换取高分辨率。凯·西格巴恩教授没有采用这种单色化方法。

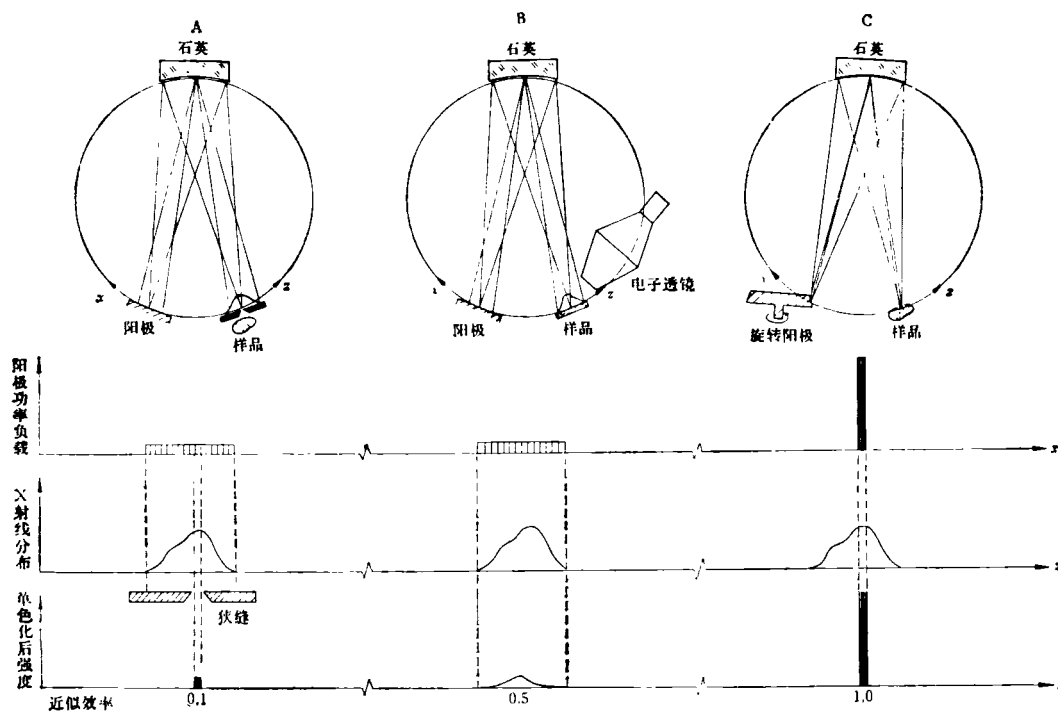


图1 X射线辐射源三种单色化方式
(A) 狭缝过滤; (B) 色散补偿; (C) 细聚焦

(2) 色散补偿 (见图 2)

凯·西格巴恩教授领导设计的商业 HP-5950A 谱仪属于此类型。X 射线经单色化后具有 1eV 宽度。若透镜和分析器匹配得当,可使由于 X 光源能量宽度造成不同动能的光电子聚

在一起,从而使分辨率提高。此法复杂费事,匹配中要求样品平整,要求特定的分析器类型,但效率比狭缝过滤法要高。

(3) 细聚焦

采用细聚焦法所期望的特征能量最强部分的 X 射线全部符合布喇格反射条件,近似效率为 100%,和色散补偿法相比效率提高,并且不受样品形状和分析器类型限制。凯·西格巴恩教授采用的就是此类方法。

3. 检测系统 (见图 3)

检测器有电子倍增器、摄影仪、盖革-缪勒

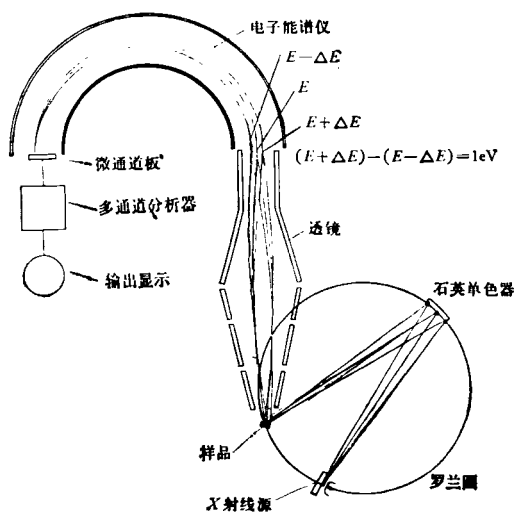


图2 色散补偿

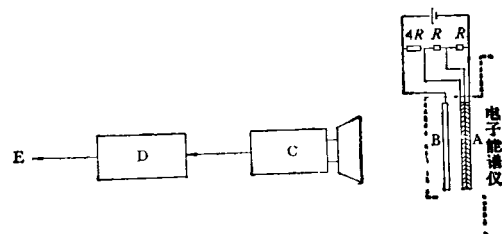


图3 检测系统示意图
(A) 微通道板; (B) 荧光屏; (C) 电视相机;
(D) 计算机; (E) 磁盘

计数管和带电杯等。目前凯·西格巴恩教授采用的检测系统全部为微通道电子倍增板,由电子计算机控制多通道扫描。

微通道板由很多直径为 10—50 μm , 长度为 500—2500 μm 的铅玻璃毛细管所组成。在高温条件下进行氢还原,使毛细管内表面形成高阻半导体层,其功能相当于电子倍增管。为了提高增益,两个微通道板相对合在一起,使总增益达到 10^7 — 10^8 。与此同时,为了减少微通道板输出端(正电位)产生的正离子直接加速到微通道板输入端(负电位),再次产生电子,引起高噪音,每个毛细管对微通道板平面的垂线倾斜 5—10 $^\circ$ 。把微通道板放在分析器聚焦平面处作为二维接收系统,比目前通用的单通道电子倍增管效率要高得多。

测量时,不同动能的光电子聚焦在微通道板的不同位置上,光电子经过加速和“雪崩”,在荧光屏上产生光信号。经电视照像机扫描荧光屏,并使光信号数值化,进入计算机进行能量和强度校正,最后记录于磁盘。

二、电子能谱学^[4,5]

电子能谱仪检测的样品可以是固体、气体、液体、原子束或分子束;激发源可以是软 X 射线、紫外线、电子束和离子束等;激发源和样品相互作用产生光电离、俄歇现象和自电离过程等,技术多样,内容丰富,样品适用范围也很广。在凯·西格巴恩教授实验室里,工作内容非常广泛,几乎各方面都有所涉及。

“工欲善其事,必先利其器”。有了高分辨率的谱仪,便可从电子峰的位置和形状得到重要信息。

凯·西格巴恩教授是世界上第一个用 ESCA 峰的位置精确测量元素内层结合能的人,他通过大量的元素内层结合能的精确数据,发现了 ESCA 中的化学位移,并把化学位移和元素状态及化学环境联系在一起。在科学界还没有广泛重视的情况下,凯·西格巴恩教授就敏锐地意识到化学位移对研究分子的电子结构和

化学结构的重要作用,并提出了有别于核磁共振化学位移的纯静电根源,有意识地找出化学位移和原子带电量以及和原子的氧化数的关系。他特别指出:对于严谨的工作,化学位移不但和电离前始态有关,还必须考虑电离后终态。在凯·西格巴恩教授的组织领导下,他们先后用鲍林(L. Pauling)电负性原理、化学集团位移、苯衍生物取代基效应、热化学数据和分子轨道理论等多种方法,对化学位移进行总结和归纳。

凯·西格巴恩教授的高分辨的电子能谱仪还可以研究峰的形状和峰的宽度,在这方面他们开展了三项工作:

第一、研究原子能级固有宽度,它反映的是空位态寿命,而空位态寿命同俄歇电子及荧光辐射速度有关,因而电子线的宽度给出有关这些速度的信息,特别是全部发生在同一壳层所引起的“超” Coster-Kronig 过程(即 WWW 型俄歇电子)引起光电子峰宽化最大。例如 Nb, Mo, Ru 和 Rh 由于发射 $N_2 N_3 N_4$ 俄歇电子,造成亚壳层 $4P_{1/2}(N_2)$ 空位态寿命很短,使 $4P_{1/2}$ 光电子峰明显宽化。

第二、在固体里,光电子峰可以被金属能带结构所宽化,如具有高状态密度能带结构的 Pd 和 Pt,在光电子发射同时引起导带电子被激发,导致携上(shake-up)和携出(shake-off),使内层电子峰变得非对称和宽化,他们把这种非对称情况和电子比热相联系。

第三、在气体分子里振动态激发导致电子峰宽化,特别有趣的是在 X 射线光电子能谱中,他们定量地解释甲烷的 Cl_{1s} 电子峰由于振动能级的激发所引起的宽化。如果没有高分辨率的电子能谱仪是无法完成以上三方面的工作。

电子能谱仪需要高真空和超高真空,所以样品通常为固体和气体,而液体样品由于表面的汽化沸腾给测试带来极大困难,通常要加热或冷却,把液体转化为气体或固体, Hans Siegbahn 副教授等人先后用液体束、液体附着于导线和液体附着于锥面的方法,对液体样品进行了创造性的工作。由于样品可以是气态、液

态和固态，故可对同一样品不同态的谱图进行比较，以研究气态转变成凝聚态(液态或固态)时所产生的各种效应。

除 X 射线光电子能谱外，凯·西格巴恩教授领导的实验室里还开展了紫外光电子能谱的工作，他们研究了很多气体分子价轨道和振动结构，并利用紫外偏振光所激发光电子的角度分布，测量了不对称参数 β ，并用“ β 谱”识别及分开重叠在一起的光电子峰。

目前有 X 射线衍射和电子衍射，但在凯·西格巴恩教授领导的实验室，他们从单晶 NaCl 中 Na^+ 和 Cl^- 各壳层光电子角度分布， Na^+ 的 KLL 俄歇电子峰的角度分布，提出新颖的 ESCA 衍射，即 X 射线光电子衍射。

在凯·西格巴恩教授领导下，他们除了研究大量理论方面的工作，也做若干生产实际中来的课题，例如他们长期地研究了人造血管性能和材料表面性质的关系。

三、治学精神

凯·西格巴恩教授善于组织和领导他手下的科研人员，他的成就正是通过他所领导的小组而获得的。在瑞典，凯·西格巴恩教授是一位相当勤奋的人，甚至周末和节日的夜晚，他都不休息，总是工作或巡视各实验室；事无巨细他都亲自过问。他发表了大量文章，但是我们会发现他有众多的合作者，正是这些合作者完成了一个人所无法承担的工作。他有若干得力的组长，这些人资历较深，是有经验的讲师 (docent)，在他们指导帮助下，实验室大量工作都由一批年轻的攻读博士学位的研究生来承担，这是一支活跃的力量，不愧称为“古老的大学，年轻的人”。在凯·西格巴恩教授领导下的物理所，几乎每星期都有的学术讨论活动，汇报成

果，交流经验。实验室一本又一本的总结，记录了他们的科研活动，即使在人员流动很大的情况下，也从未间断。

凯·西格巴恩教授不尚空谈理论，而是一位勇于在实践中探索真理，善于在实践中总结经验的人。他的每一个观点、每一篇文章、每一台仪器都同实验室中的科研实践活动分不开，如化学位移工作就是以大量可靠的实验数据为根据的。

凯·西格巴恩教授是一位富有创新精神的人，他从不满足已有的成就，总是不断地给自己提出新任务。在前进道路上不管遇到多大的困难，从不畏惧，而是朝着看准的科研方向不停顿地前进。有的仪器一试制就是好多年，在实验室的走廊里陈列着不同年代的电子谱仪模型，充分反映了近三十年的漫长岁月，凯·西格巴恩教授和他的同事一刻也没有停步。因此，不管电子能谱技术发展多快，他们始终有一些领先项目。

从以上的简单介绍可以看出，ESCA 技术之所以能发展到今天的水平，不能不归功于它的第一位开拓者——凯·西格巴恩教授。

本文承北京大学化学系桂琳琳、谢有畅、黄惠忠、郭沁林及北京大学物理系李映雪等同志提出很多宝贵建议，特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Siegbahn et al., ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist & Wiksell's Boktryckeri, Uppsala, 1967.
- [2] K. Siegbahn et al., ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969.
- [3] B. Wannberg, U. Gelius, K. Siegbahn, *Journal of Physics*, **E7** (1974), 149—159.
- [4] K. Siegbahn et al., *Molecular Spectroscopy*, Heyden & Son Ltd., London (1977). 227—312.
- [5] 江绍猷、张永福, *物理*, **8-2** (1979), 109.