

THE PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF MOLECULES

V. I. VOVNA

The method of spectroscopy of electrons formed as a result of ionization of atoms and molecules in a gas phase gives a direct information about electronic structure. Obtained from molecular spectra the ionization energies and vibration structure of bands are the experimental confirmations of the molecular orbital concept. The brief description of the main units of photoelectron spectrometers is presented.

Метод спектроскопии электронов, образовавшихся в результате ионизации в газовой фазе атомов и молекул, дает прямую информацию об электронной структуре. Полученные из спектров молекул орбитальные энергии ионизации и колебательная структура полос – экспериментальное подтверждение концепции молекулярных орбиталей. Приведено краткое описание основных узлов фотоэлектронных спектрометров.

© Вовна В.И., 1999

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ

В. И. ВОВНА

Дальневосточный государственный университет,
Владивосток

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нет общепринятой классификации многочисленных физических методов изучения состава, строения и свойств молекул, твердых тел и поверхности. Все методы можно классифицировать, во-первых, по характеру взаимодействия излучения или потока частиц с веществом, во-вторых, по изучаемым параметрам вещества, как принято в учебнике Л.В. Вилкова и Ю.А. Пентина [1, 2]. Если рассматривать только методы, ориентированные на изучение строения вещества, можно говорить о методах исследования геометрического строения и методах исследования электронной структуры. К первой группе кроме рентгеновских дифракционных методов и газовой электронографии можно отнести методы колебательной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса, а во второй группе наиболее информативны методы фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии [3–5]. Безусловно, такое деление методов на две группы не является строгим, так как структура электронных оболочек зависит от геометрии ядерного остова, а межатомные расстояния и углы между связями определяются электронами атомов, образующих химическое соединение. Поэтому при таком делении методов на две группы учитывается преимущественная информация, которую можно получить данным методом.

До появления метода фотоэлектронной спектроскопии, основанного на явлении внешнего фотоэффекта, экспериментальную информацию об электронном строении атомов и молекул в основном получали из оптических спектров и спектров неупругого рассеяния электронов. Действительно, трудно переоценить роль обнаруженных серий в спектрах атома водорода, щелочных металлов и результатов первых опытов Дж. Франка и Г. Герца по рассеянию электронов на атомах в развитии современных квантово-механических представлений о строении вещества. Но энергии возбуждения атомов и молекул, полученные методом оптической спектроскопии зависят как от заполненных, так и от вакантных орбиталей, что затрудняет получение информации о заполненных орбиталях. К началу 60-х годов экспериментальные данные об энергиях связи валентных электронов многоатомных молекул, как правило, исчерпывались двумя или тремя уровнями π -типа. Отсутствие экспериментальных

данных о многоцентровых молекулярных орбиталах (МО) σ -типа вместе с простотой и наглядностью метода локализованных гибридных орбиталей обусловили преимущественное использование последнего метода в описании электронной структуры и химических связей молекул. Более того, в изданных в 1997 году учебниках химии для средней школы делокализация МО допускается только для π -электронов, тогда как остальные электронные пары принимаются локализованными на атомах или связях. Такое описание электронной структуры молекул без упоминания о существовании альтернативного метода многоцентровых МО, адекватно описывающего свойства молекул, нельзя признать целесообразным.

Спектры электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением, впервые экспериментально были зарегистрированы в Научно-исследовательском институте физики СПбГУ академиком А.Н. Терениным, профессором Ф.И. Вилесовым и аспирантом Б.Л. Курбатовым в 1961 году [6]. Через год аналогичный эксперимент был проведен Д. Тёрнером и М. Аль-Джебури в Англии [7]. Российские ученые для исследования валентных электронов многоатомных молекул (производных бензола) применили монохроматизированное излучение разряда в водороде, а английские – проточную гелиевую лампу, позволившую получить практически монохроматичное излучение в ВУФ-диапазоне ($\lambda = 584 \text{ \AA}$) без применения диспергирующих устройств. Энергия квантов резонансной линии гелия недостаточна для ионизации внутренних (остовых) оболочек атомов и молекул, поэтому позже в Швеции в группе К. Зигбана был создан спектрометр с рентгеновским ультрамягким источником излучения [8]. Первый вариант метода ФЭ-спектроскопии с ВУФ-источниками излучения получил аббревиатуру УФЭС, а второй – РФЭС или ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). С выпуском серийных спектрометров (70-е годы) метод ФЭС в двух модификациях стал основным методом изучения электронной структуры химических соединений и твердых тел. Как показано, например, в [3], ФЭ-данные позволяют не только установить энергии (потенциалы) ионизации, но и определить такие важные характеристики, как симметрия, преимущественная локализация и связывающий характер многоцентровых МО.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Уравнение Эйнштейна для ионизации свободных атомов имеет вид

$$h\nu = I_1 + T_i + E_{\text{кин}} + E_u, \quad (1)$$

где I_1 – первый потенциал ионизации, T_i – энергия электронного возбуждения иона, $E_{\text{кин}}$ и E_u – кинетическая энергия фотоэлектрона и энергия отдачи

иона. Большое различие в массах электрона и иона позволяет последним слагаемым в (1) пренебречь и записать уравнение в привычной для фотоэффекта форме

$$h\nu = I_i + E_{\text{кин}}, \quad (2)$$

где $I_i = I_1 + T_i$, то есть потенциал ионизации, отвечающий переходу атома в i -е электронное состояние иона. Здесь необходимо договориться об использовании терминов “энергия ионизации” и “потенциал ионизации”. Из методики измерения энергии, необходимой для удаления наименее связанных электронов, до наших дней дошел второй термин, тогда как для энергии связи внутренних электронов в методе РФЭС используется первый термин. Ниже оба термина будем считать равнозначными для всех электронов.

Для молекул необходимо учитывать изменение в процессе ионизации колебательной (G_v) и вращательной (F_r) энергии:

$$h\nu = I_{ai} + G_v + F_r + E_{\text{кин}}. \quad (3)$$

В акте поглощения фотона и эмиссии электрона вращательное состояние ядерного остова изменяется незначительно ($F_r \leq 0,02 \text{ эВ}$), что позволяет упростить выражение (3):

$$h\nu \approx I_{ai} + G_v + E_{\text{эл}} = I_{vi} + E_{\text{кин}}, \quad (4)$$

где I_{ai} – энергия адиабатического перехода в i -е электронное состояние, то есть переход без изменения колебательной энергии; I_{vi} – энергия перехода молекулы в произвольное электронно-колебательное состояние. Энергию перехода без изменения межъядерных расстояний, фактически соответствующего переходу в максимально заселенное колебательное состояние иона, принято называть вертикальным потенциалом ионизации. Поскольку в каждом эксперименте энергия фотона монохроматического излучения известна, для определения энергии ионизации в i -е электронное состояние достаточно измерить кинетическую энергию фотоэлектронов.

Какова же связь наблюдаемых энергий ионизации с электронной структурой? Значения I_{ai} , по определению, для молекул равны разностям энергий электронных состояний иона E_i^u и молекулы E_0^M :

$$I_{ai} = E_i^u - E_0^M, \quad (5)$$

а значения вертикальных энергий ионизации – разностям полных энергий при совпадающей геометрии иона и молекулы:

$$I_{bi} = E_i^u(v_{\text{max}}) - E_0^M. \quad (6)$$

Здесь $E_i(v_{\text{max}})$ – энергия иона на максимально заселенном колебательном уровне. В методе молекулярных орбиталей показано, что, если для иона использовать МО, рассчитанные для молекулы (приближение “замороженных” орбиталей), разность

энергий иона и молекулы совпадает с энергией ионизованного уровня (теорема Купманса):

$$I_{bi}^{MO} = E_i^{MO} - E_0^{MO} = -\mathcal{E}_i \approx I_{bi}. \quad (7)$$

Следовательно, можно говорить о расчетных и экспериментальных орбитальных энергиях ионизации. Первая полоса в ФЭ-спектре соответствует состоянию иона с вакансией на верхней MO, вторая – состоянию с вакансией на следующей орбитали и т.д. (рис. 1). Пусть энергия фотона достаточно для выбивания электрона с одной из трех верхних орбиталей. Тогда в спектре наблюдаются три полосы, значения I_{bi} здесь совпадают с энергиями MO \mathcal{E}_i :

$$I_{bi}^{MO} \equiv -\mathcal{E}_i = h\nu - E_{kin}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (8)$$

В приближении “замороженных” орбиталей существует взаимно однозначное соответствие между заполненными MO и полосами в ФЭ-спектрах.

Интерпретацию ФЭ-спектров валентных и основных уровней на основе идеи о “замороженных” орбиталах следует рассматривать как приближенную по двум причинам. Во-первых, равенство $I_{bi} = -\mathcal{E}_i$ нарушается перестройкой электронной оболочки, вызванной появлением электронной вакансии. В результате релаксации электронов орбитальные энергии в ионе изменяются, а энергия ионизации снижается ($I_{bi} < |\mathcal{E}_i|$). Во-вторых, по некоторым причинам число наблюдаемых в спектрах электронных состояний всегда больше числа заполненных MO. Показанная на рис. 1 и 2 одноэлектронная ионизация наблюдается, как правило, лишь для нескольких верхних заполненных валентных MO. Но если электронное возбуждение иона превышает 8–10 эВ,

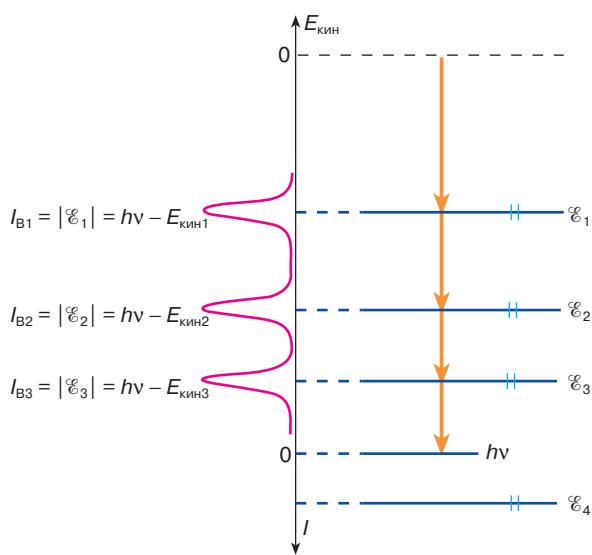


Рис. 1. Взаимосвязь полос фотоэлектронов с молекулярными орбиталями в приближении “замороженных” орбиталей

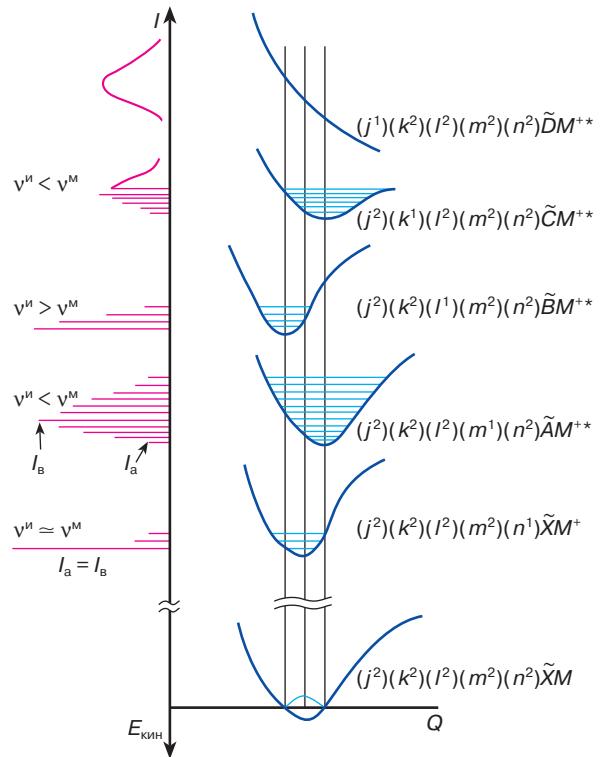


Рис. 2. Колебательная структура фотоэлектронных полос двухатомных молекул

то фотоионизация имеет многоэлектронный характер. Например, в двухэлектронном процессе один электрон удаляется, а второй одновременно переходит на вакантный уровень. Ясно, что в этом случае фотоэлектрон уносит кинетическую энергию, меньшую на энергию возбуждения второго электрона. Такие двух- или трехэлектронные процессы приводят к возникновению сателлитов основной полосы одноэлектронной ионизации. Теоретическое моделирование многоэлектронной ионизации возможно в приближении линейной комбинации слайдеровских определителей, описывающих наиболее вероятные электронные конфигурации иона [3]. Многоэлектронная ионизация глубоких валентных уровней наглядно проявляется в спектрах N₂ и CO в области 30–40 эВ (рис. 3), а оставшихся уровней – в спектрах N1s- и C1s-электронов (рис. 4).

Но и при одноэлектронной ионизации взаимно однозначное соответствие между заполненными MO и полосами в ФЭ-спектрах может отсутствовать для многих молекул. В этих случаях одному значению \mathcal{E}_i соответствуют несколько значений I_i . Причинами появления дополнительных состояний иона (расщепления электронных состояний) могут быть:

1) взаимодействие спинового и орбитального магнитных моментов неспаренных электронов (спин-орбитальное расщепление);

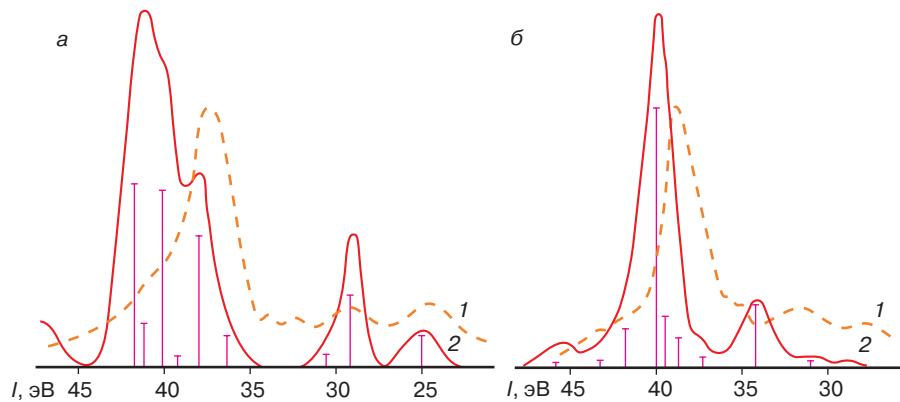


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры молекул N_2 (а) и CO (б) в области энергии ионизации низких валентных МО: линии 1 – эксперимент, линии 2 – результаты теоретического моделирования

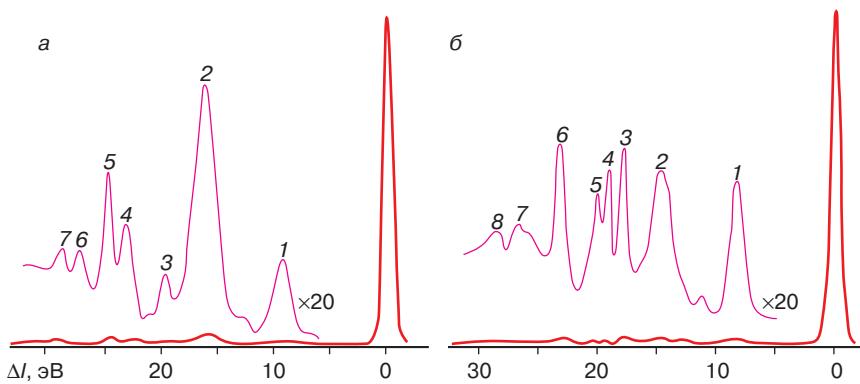


Рис. 4. Сателлиты спектров $N1s$ -электронов молекулы N_2 (а) и $C1s$ -электронов CO (б): линии 1, 2 в спектре N_2 – соответственно триплетное и синглетное состояния конфигурации $1s^1 1\pi_u^3 1\pi_g^1$; линии 3–7 – состояния конфигураций $1s^1 2\sigma_g^1 2\sigma_u^1$; $1s^1 1\pi_u^3 3\pi_g^1$ и т.д.; отнесение линий в спектре CO аналогичное

2) межэлектронное взаимодействие для атомов и молекул, имеющих в исходном состоянии частично заполненные орбитали (например, O_2 , NO);

3) электронно-колебательные взаимодействия в вырожденных электронных состояниях.

Колебательная структура в ФЭ-спектрах наблюдается для двухатомных и простых многоатомных молекул. Колебательные контуры полос и частоты нормальных колебаний в сравнении с частотами невозбужденных молекул позволяют установить связывающий характер той орбитали, с которой удаляется электрон. Рассмотрим на примере двухатомной молекулы наиболее характерные типы колебательной структуры полос.

В нижнем состоянии иона (рис. 2) равновесное межатомное расстояние r_e' совпадает с исходным равновесным расстоянием основного состояния молекулы r_e'' , поэтому интеграл перекрывания колебательных функций нижнего и верхнего состояний, определяющий вероятность перехода, $R_{v'v''} =$

$= \langle \psi_0''(Q) | \psi_{v'}(Q) \rangle$, близок к единице для $v' = 0$. Такое распределение интенсивности характерно для ионизации при удалении электрона с несвязывающей, слабосвязывающей или слабоантисвязывающей орбиталей. При удалении связывающего электрона равновесное межатомное расстояние, как правило, возрастает ($r_e' > r_e''$), поэтому вертикальный, наиболее вероятный переход уже не совпадает с адиабатическим (состояния \tilde{A} и \tilde{C} на рис. 2). Частота колебаний иона при этом может снизиться по сравнению с частотой колебаний молекулы в полтора–два раза. Удаление электрона с антисвязывающей МО (состояние \tilde{B}) ведет к возрастанию частоты колебания. Отсутствие колебательной структуры в полосе при разрешении спектрометра $\Delta E < v''$ однозначно свидетельствует о несвязанном состоянии иона (состояние \tilde{D}). В таких случаях порог полосы, как правило, дает только верхнюю границу I_a . При анализе ФЭ-данных колебательные параметры полос

позволяют установить влияние электронных пар на геометрическую конфигурацию молекул [3].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Теоретическое объяснение явления фотоэлектронной эмиссии (внешнего фотоэффекта) было дано еще в начале столетия в работах А. Эйнштейна и А.Ф. Иоффе, но экспериментальная реализация спектроскопии валентных фотоэлектронов атомов и молекул в газовой фазе задержалась почти на 60 лет. Сложность эксперимента объясняется необходимостью соблюдения трех требований:

- 1) энергия фотонов должна быть достаточной для ионизации всех или значительной части электронных уровней;
- 2) разрешение в спектрах должно обеспечивать анализ колебательной структуры полос ($\Delta E \leq 0,1$ эВ);
- 3) вакуум в энергоанализаторе электронов не должен превышать 10^{-6} мм рт.ст.

Схема одной из модификаций фотоэлектронного спектрометра, предназначенного для изучения газов и паров веществ, приведена на рис. 5. К основным узлам и системам спектрометра можно отнести источник фотонов, ионизационную кювету, энергоанализатор электронов, детектор электронов, вакуумную систему и систему управления спектрометром и обработки информации. Отличительной особенностью спектрометров с источниками излучения в области вакуумного ультрафиолета является отсутствие каких-либо окон между источником излучения (разряд в потоке рабочего газа), ионизационной кюветой, анализатором и детектором электронов.

Источники излучения. Первым двум требованиям из перечисленных выше удовлетворяет излучение разряда в гелиевой проточной лампе при давлении около 1 мм рт.ст. Резонансная линия (переход $1s \leftarrow 2p$) отвечает энергии фотона 21,22 эВ ($\lambda = 584$ Å), что достаточно для ионизации от 60 до 80% валентных уровней. Линия перехода $1s \leftarrow 3p$ приблизительно в 20 раз слабее и анализу ФЭ-спектров не мешает. С увеличением плотности тока в разряде появляется резонансная линия ионов He^+ ($h\nu = 40,8$ эВ) с интенсивностью, достаточной для наблюдения ФЭ-спектров.

Для изучения оставшихся уровней наиболее удобным оказалось характеристическое изучение рентгеновских трубок с алюминиевым или магниевым анодом. Энергия $\text{Al}K_{\alpha}$ - и $\text{Mg}K_{\alpha}$ -линий 1486,6 и 1253,6 эВ соответственно достаточна для изучения фотоэмиссии всех элементов. Полуширина дублетных линий 0,7 эВ (Mg) и 0,85 эВ (Al) при разрешающей силе энергоанализаторов $E/\Delta E = 10^4$ позволяет получать спектры фотоэлектронов $1s$ -уровней элементов C, N, O, F с разрешением 1,0–1,2 эВ.

В последние два десятилетия интервал энергии фотонов от 40 до 1200 эВ заполнили источники син-

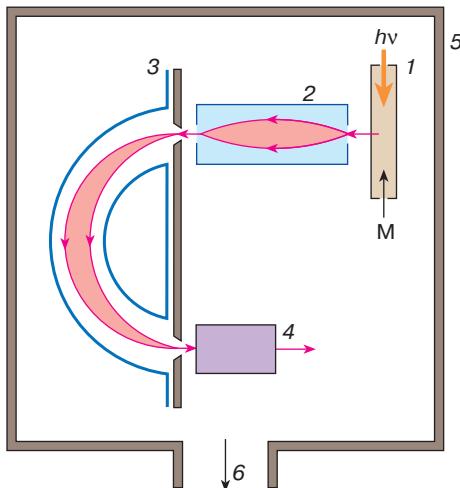


Рис. 5. Схема фотоэлектронного спектрометра с полусферическим анализатором электронов: 1 – ионизационная кювета, 2 – электростатическая линза, 3 – полусферический анализатор, 4 – вторичный электронный умножитель, 5 – корпус анализатора с магнитным экраном, 6 – вход в вакуумную систему, M – ввод исследуемых молекул

хротронного излучения. Электроны, движущиеся по круговой траектории с релятивистскими скоростями, излучают непрерывный спектр в очень узком конусе, направленном по касательной к электронной орбите. Для выделения нужной энергии фотонов используют монохроматоры. Источники синхротронного излучения расширили возможности метода ФЭС, поскольку появилась возможность:

- 1) исследовать для одного образца с высоким разрешением как валентные, так и внутренние уровни;
- 2) исследовать зависимость сечений ионизации уровней от энергии фотонов и
- 3) исследовать угловую зависимость выхода электронов по линейной поляризации излучения.

Ионизационная кювета изготавливается так, чтобы обеспечить оптимальное давление исследуемого пара в кювете (10^{-1} – 10^{-2} мм рт.ст.) при давлении в области анализатора электронов 10^{-6} мм рт.ст. и давлении гелия в источнике излучения 1 мм рт.ст. Необходимые перепады давления достигаются использованием длинного тонкого капилляра для ввода излучения в кювету и тонкой щели для вывода фотоэлектронов.

Энергоанализатор электронов – центральная часть любого электронного спектрометра. В первых экспериментальных установках, созданных авторами работ [6, 7], были использованы светосильные и простые в изготовлении цилиндрические коаксиальные анализаторы с задерживающим электростатическим полем. Но разрешающая сила таких анализаторов сравнительно низкая ($E/\Delta E < 200$). В большинстве современных серийных спектрометров высокая разрешающая сила энергоанализаторов

($E/\Delta E \sim 10^4-10^5$) достигается пропусканием электронов через диспергирующее электростатическое поле, в котором отклонение является функцией энергии электрона. В приведенной на рис. 5 схеме отечественного анализатора отклоняющее поле создается между двумя концентрическими полусферами. Для записи всего спектра ступенчато изменяется потенциал между обкладками конденсатора либо между выходной щелью ионизационной кюветы и входной щелью анализатора.

Детекторами электронов в современных спектрометрах с отклоняющими электростатическими анализаторами служат открытые вторичные электронные умножители, изготовленные из стеклянной трубы в виде спирали. Обработка по специальной технологии внутренней поверхности трубы (канала) позволяет достигать коэффициент усиления 10^7 . Для сокращения времени записи спектров в последнее десятилетие вместо одноканального умножителя в некоторых спектрометрах применяют многоканальные умножители. В таких спектрометрах одновременно записывается участок спектра.

Вакуумная система спектрометров, включающая диффузионные и форвакуумные насосы, обеспечивает в области анализатора электронов остаточное давление 10^{-6} мм рт.ст., при котором средняя длина свободного пробега электронов много больше размеров спектрометра.

Система управления и первичной обработки информации электронного спектрометра (СУОИ) содержит одну или две мини-ЭВМ. СУОИ выполняет функции управления блоками и системами прибора в процессе накопления спектра в необходимых участках кинетической энергии фотоэлектронов и с заданным режимом, а также функции отображения спектра на мониторе ЭВМ и его первичной обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на ограничения, обусловленные нарушением одноэлектронного приближения при фотоионизации глубоких валентных уровней, метод ФЭС на сегодняшний день занимает ведущее место среди методов изучения электронной структуры атомов, молекул и твердых тел.

За последние три десятилетия методом УФЭС изучено в газовой фазе около 5000 атомов, молекул

и комплексов. Орбитальные энергии ионизации, интенсивности и тонкая структура полос позволили исследовать такие важные вопросы теории электронных оболочек молекул, как эффективность взаимодействия фрагментов молекул, электронные эффекты замещений, в том числе роль индуктивного и мезомерного эффектов, орбитальную природу ковалентных донорно-акцепторных связей и др. Основные результаты исследований методом ФЭС электронной структуры простых молекул элементоорганических, органических и комплексов рассмотрены в монографиях [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк., 1987.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. шк., 1989.
3. Нefедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987.
4. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. М.: Наука, 1991.
5. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982.
6. Вилесов Ф.И., Курбатов Б.Л., Теренин А.Н. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138, № 6. С. 132.
7. Turner D. W., Al-Joboury M. I. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, № 12. P. 3007.
8. Siegbahn K., Nordling K., Johansson G. et al. ESCA Applied to Free Molecules. Amsterdam: North-Holland, 1969.

* * *

Виталий Иванович Вовна, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой экспериментальной и теоретической спектроскопии, зав. отделом спектроскопии и строения вещества Института физики и информационных технологий Дальневосточного государственного университета, действительный член, председатель Президиума Дальневосточного отделения РАЕН. Основные направления научных исследований – развитие метода фотоэлектронной спектроскопии и исследование электронной структуры химических соединений по данным электронной спектроскопии и квантово-химического моделирования. Автор более 150 работ, в том числе четырех монографий.