Физические методы исследования в химии

Преподаватель: **к.т.н. Луговой Юрий Владимирович (ХТ-260)**

Курс рассчитан на 1 семестр и включает в себя:

1) лекции – 42 ч;

2) практические занятия – 14 ч;

3) лабораторных занятий – 28 ч.

4) самостоятельных занятий 50 ч.

Форма рубежного контроля дисциплины – **экзамен.**

Для допуска нужно иметь хорошую посещаемость и подготовить **курсовую работу.**

Физические методы исследования в химии

Все физические методы можно классифицировать как по характеру взаимодействия вещества с ***полем, излучением*** *или* ***потоком частиц*** , так и по тем ***свойствам вещества*** или параметрам молекулы, которые могут определяться этими методами.

По первому признаку классифицируют методы оптической и радиоспектроскопии, диффракционные, электрические, ионизационные и др.

По второму признаку методы определения геометрического строения молекул, нахождения электрических дипольных моментов, электронных колебательных и вращательных энергетических состояний и спектров молекул и.т.д.

Общая характеристика физических методов.
Прямая и обратная задачи методов.

Одной из главных задач в химии является идентификация и установление химического строения молекул веществ (как правило, это задача физических методов).

Элементный анализ -> Брутто формула -> Строение молекулы

Более сложным случаем является изучение химического процесса:

1. Исследование качественного состава реакционной смеси;
2. Идентификация компонентов реакционной смеси в конкретный момент времени;
3. Определение количественных характеристик и кинетических зависимостей.

Предметом изучения являются химический состав и строение вещества, а также его физико-химические свойства, связанные с химическим строением и способствующие его установлению.

Определение изменений излучения, поля и потока частиц после взаимодействия с веществом, обладающим совокупностью физических свойств, называют **прямой задачей** физического метода.

Более важным с практической точки зрения является решение **обратной задачи** –

определение физических свойств вещества или параметров молекулы на основе указанных измерений, т.е. данных эксперимента, полученных физическим методом исследования.

Не все параметры исследуемого объекта, включенные в прямую задачу метода, могут быть определены при решении обратной задачи. При математическом рассмотрении различают два типа задач – **корректно** и некорректно **поставленные**.

Рассмотрим уравнение: **Ax = u**

где **A** – непрерывный оператор, зависящий от характера взаимодействия вещества с излучением (полем, потоком частиц, и др.); **x** – совокупность характеристик вещества (параметров молекулы); **u** – измеряемый результат взаимодействия (характеристика видоизмененного излучения , распределение частиц по энергиям и. т. д.) и X и U – метрические пространства. Математическая формулировка прямой задачи состоит в том, чтобы определить зависимость оператора **A**, воздействующего на множество **x** , со множеством значений **u.**

Обратная задача состоит в определении **x** по экспериментально найденному множеству **u,** если известен оператор **A**, т.е. существует решение:

$$x = R(u)$$

Задача определения x является корректно поставленной, если удовлетворяет следующим требованиям:

1) Существует решение **x** для всякого элемента множества $u \in U$;
2) Однозначность решения (единственность решения);
3) Устойчивость решения к малым изменениям исходных данных.

Обратные задачи физических методов в основном являются некорректно поставленными (нужны априорные данные для подтверждения достоверности и правильности найденных решений)

В данном курсе будут изучаться следующие методы анализа:

1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
2. Рентгенофлуоресцентный анализ;
3. Спектроскопия видимой области;
4. УФ- и ИК - спектроскопия;
5. Зондовая микроскопия;
6. Адсорбционные методы исследования пористости;
7. Хромато- масс-спектрометрический анализ;
8. Анализ смесей веществ методом электрофореза;
9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод основанный на изучении химического состава поверхности образцов за счет облучение их поверхности в сверхвысоком вакууме и записи спектра вторичных электронов, который позволяет установить состав исследуемой поверхности. Метод позволяет определять содержание всех элементов кроме водорода.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод представляет собой элементный анализ образцов от Be до U. Метод основан на облучении рентгеновским излучением исследуемого образца и сборе полученного спектра фотонов. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние, заключающееся в переходе электронов на более высокие энергетические уровни. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона.

Оптическая спектроскопия (видимого диапазона)

Оптическая спектроскопия — спектроскопия в оптическом (видимом) диапазоне длин волн с примыкающими к нему ультрафиолетовым и инфракрасным диапазонами (от нескольких сотен нанометров до единиц микрон). Этим методом получено подавляющее большинство информации о том, как устроено вещество на атомном и молекулярном уровне, как атомы и молекулы ведут себя при объединении в конденсированные вещества.

УФ - и ИК - спектроскопия

Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия – раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области.

Инфракрасная спектроскопия — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК - излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов.

Зондовая микроскопия

Класс методов исследования поверхности образцов с помощью зондовых микроскопов. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением.

Адсорбционные методы исследования пористости

Методы основаны на адсорбции адсорбтива на поверхности пористого тела с получением изотерм адсорбции. В результате по известным математическим моделям рассчитывают площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам.

Хромато- масс-спектрометрический анализ

Хромато – масс – спектрометрия – метод исследования сложных смесей веществ, основанный на использовании хроматографии и масс-спектрометрии. Основным принципом **масс-спектрометрии** является определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы. Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе. **Хроматография** в данном случае служить для увеличения эффективности разделения веществ в пробе.

Анализ смесей веществ методом электрофореза

Электрофорез это электрокинетическое явление перемещения частиц дисперсной фазы (коллоидных или белковых растворов) в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля. Электрофорез является одним из наиболее важных методов для разделения и анализа компонентов веществ в химии, биохимии и молекулярной биологии.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

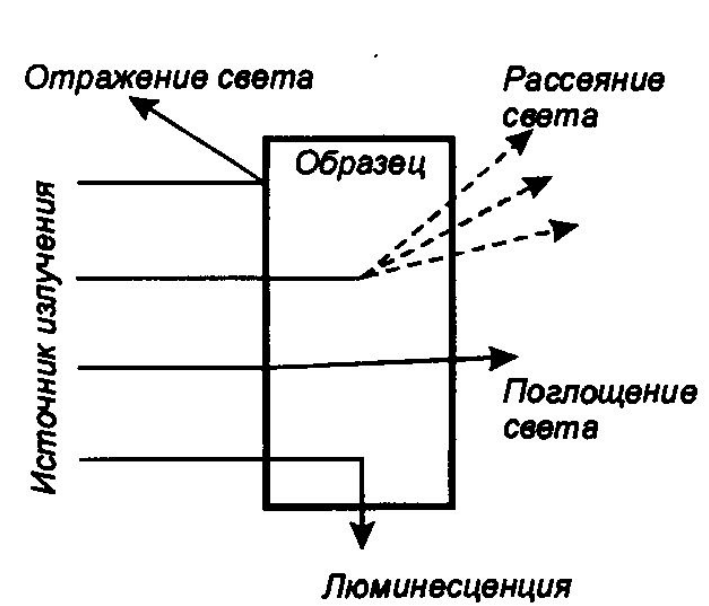
ТГА – анализ скорости потери веса образцов в зависимости от температура. Позволяет определить термостойкость образца, потерю массы в заданном температурном интервале.

ДСК – метод исследования тепловых эффектов протекающих при фазовых перехода 1 и 2 типа, при термическом разложении веществ в широком интервале температур. Также метод позволяет определять теплоемкость твердых образцов

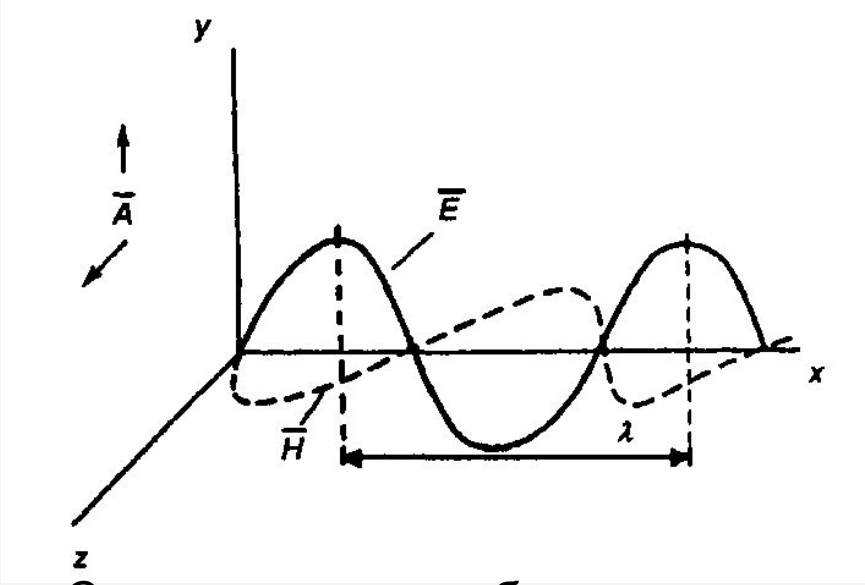
Спектроскопические методы исследования

В методах исследуют зависимость интенсивности поглощения или испускания от частоты и длины волны источника излучения. Эти методы позволяют изучать энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по определяемой частоте перехода и оценивать вероятность перехода по интенсивности полосы: $(E_i - E_j)/h = \Delta E_{ij}/h$

Инте зл ного поряд



Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом



Схематическое изображение электромагнитной волны

$\overline{A}$ - амплитуда;

$\overline{E}$ - вектор электрического поля;

$\overline{H}$ - вектор магнитного поля;

x –направление распространения волны

Единицы измерения

Длина волны λ – расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания.

Единицы измерения :

СИ – метр или кратные ему единицы (м, нм, мкм);

Внесистемная единица ангстрем $Å = 1 \cdot 10^{-10}$м = 0,1нм

Частота ν – количество раз достижения максимального положительного значения за одну секунду электрическим или магнитным полем.

Единицы измерения : СИ – герц или кратные ему величины (1 Гц=1с-1)

1 МГц=$1 \cdot 10^6$Гц

$$\lambda = c / \nu$$

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu}$$

где ΔE – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией hν (h=6,6262·10^{-34} Дж·с - постоянная Планка)

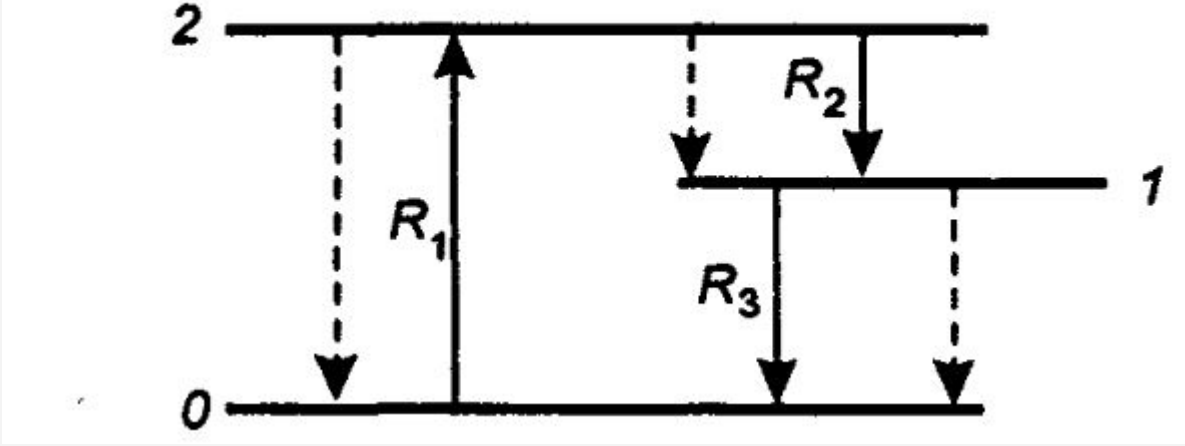
Единицы измерения :

Энергия в системе СИ измеряется Дж (1 Дж = 1 кг·м/$с^2$)

Внесистемная единица: электрон вольт (1 эВ = 1,6022·10^{-19}Дж)

При расчетах также используется константа Больцмана k = 1,3807·10^{-23} Дж/К

Поглощение энергии происходит при возбуждении элементарной системы (ядерной, атомной или молекулярной) и переходе ее с более низкого энергетического уровня на более высокий (переход R1). При переходе элементарной системы из более высокого энергетического состояния в более низкое часть поглощенной энергии излучается в виде света (переходы R_2 и R_3).
Если система была возбуждена светом, то ее излучение называют фотолюминесценцией (или просто люминесценцией); если рентгеновским излучением, то рентгеновской флуоресценцией.

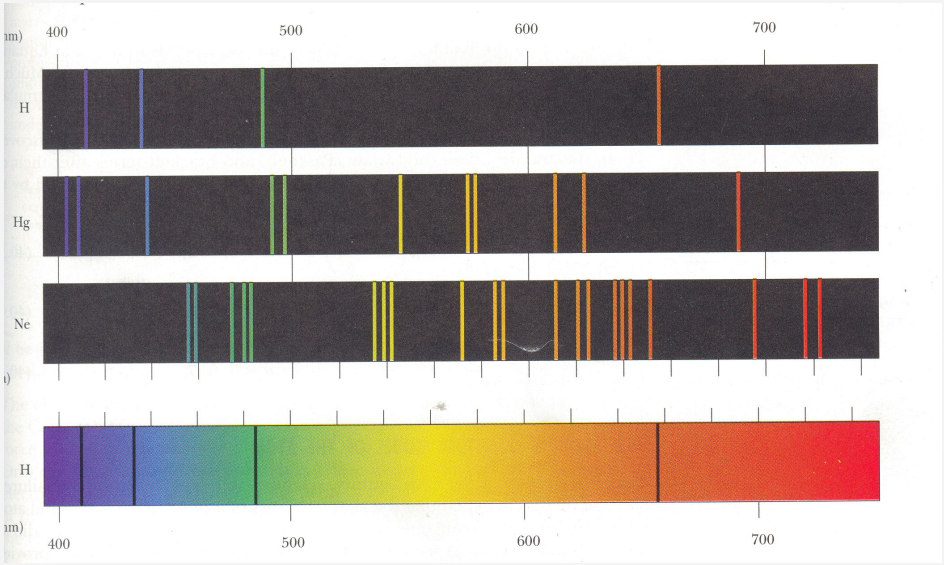


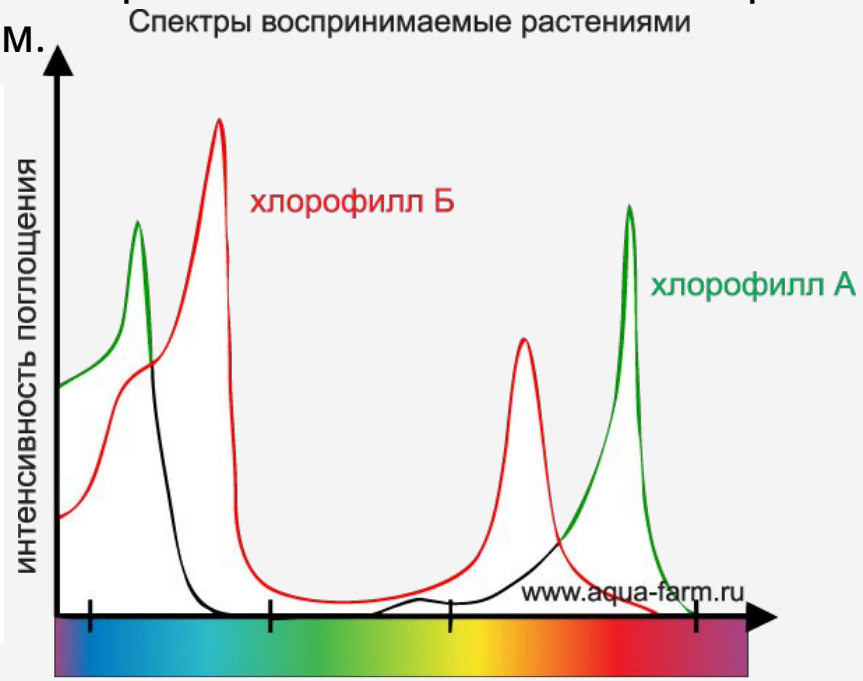
Атомы и молекулы могут быть переведены в возбужденное состояние и другими способами: термическим путем (в высокотемпературных газах и плазмах), посредством химических реакций, электронного удара и др.
Испускание возбужденных частиц может быть спонтанным (самопроизвольным) и вынужденным, происходящим под действием внешнего излучения. Поглощение света является всегда вынужденным процессом.

Электромагнитный спектр

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр.

Спектр – (от лат. **spectrum** – представление) – совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Спектр может быть непрерывным и дискретным.





Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс по которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат – интенсивность излучения (процессы эмиссии и люминесценции), либо оптическую плотность А (процессы адсорбции).

Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	λ, м	другие величины	
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	10^{1}—10^{-1}	ν — 10 МГц—1 ГГц	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	10^{-1}—10^{-3}	$\bar{\nu}$ — 0,1—10 $см^{-1}$	Изменение вращательных состояний
Оптическая			
УФ		$\lambda = 400 - 200$ нм	Изменение
видимая	10^{-6}—10^{-8}	$\lambda = 750 - 400$ нм	состояний валентных электронов
инфракрасная (ИК, КР)	10^{-3}—10^{-6}	$\bar{\nu}$ — 10—13000 $см^{-1}$	Изменение колебательных состояний
Рентгеновская	10^{-8}—10^{-10}	E — 0,1—100 КэВ	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма-излучение (ядерно-физические)	10^{-10}—10^{-13}	E — 0,01—10 МэВ	Ядерные реакции

Спектроскопические методы подразделяют также на **атомные** и **молекулярные**. Это деление для аналитика принципиально, поскольку в методах атомной спектроскопии мы всегда имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии – с широкими слабоструктурированными спектрами. Это в конечном итоге определяет возможность их применения в химическом анализе и требования к измерительной аппаратуре – спектральным приборам.

В противоположность представлению энергетических уровней в виде тонких линий наблюдаемые экспериментально спектральные линии имеют **конечную ширину** (по причине ограниченности разрешающей способности прибора и фундаментальных причин уширения спектральных линий).

Фундаментальные причины уширения спектральных линий:

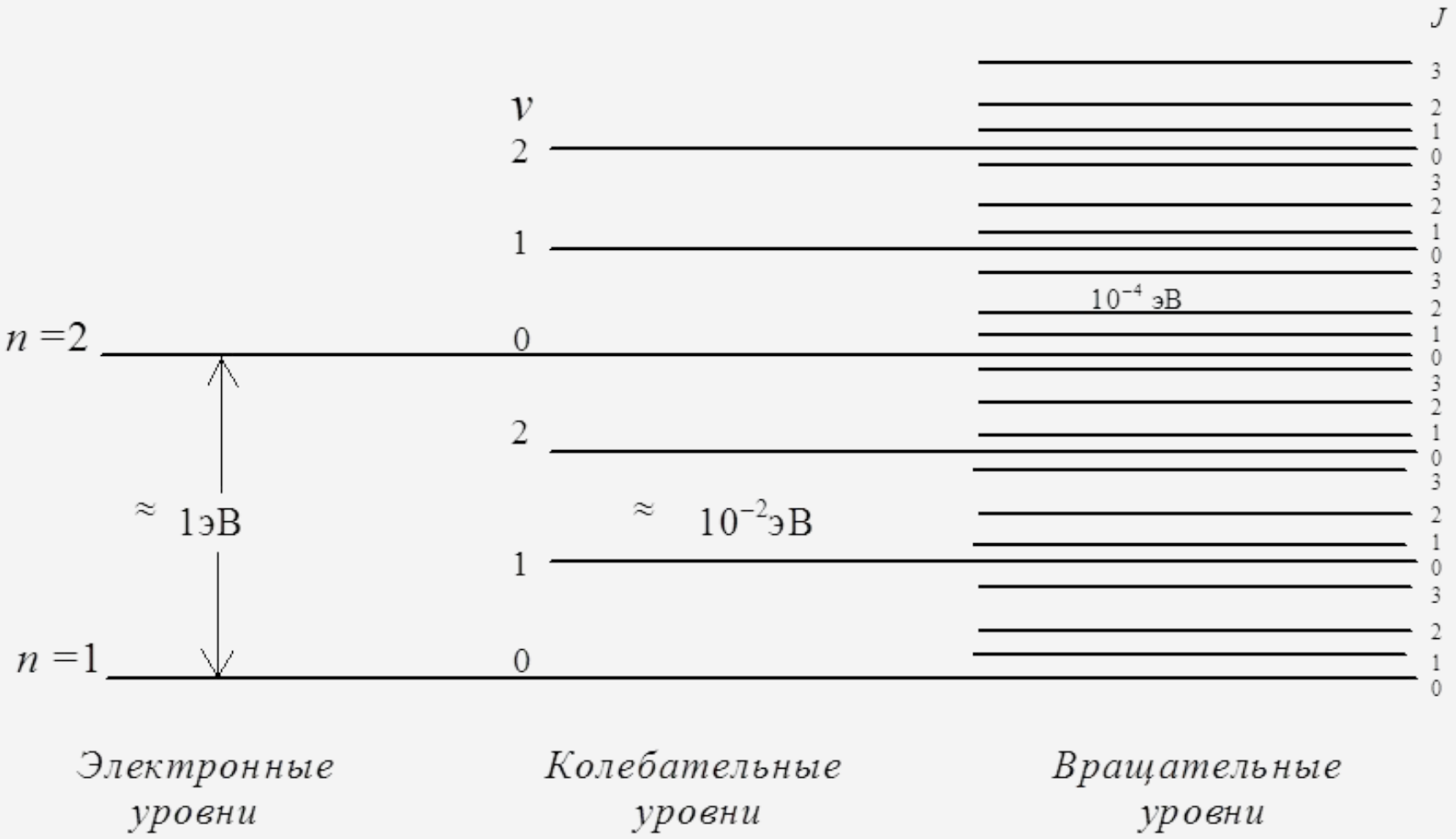
1) **Естественное уширение** (обусловлено принципом неопределенности Гейзенберга: $\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$, где Δt – время жизни возбужденного состояния;
2) **Доплеровское уширение.** Излучающие или поглощающие частицы в следствии наличия у них тепловой энергии $\sqrt{T}$ совершают хаотические движения во всех направлениях относительно приемника излучения, это приводит к уширению спектральных линий прямопропорционально . При комнатной температуре это составляет примерно 10^{-3}нм.
3) **Лоренцевское (столкновительное или ударное) уширение**. Столкновение возбужденных атомов или молекул с такими же другими частицами, находящимися в основном состоянии, приводит к небольшим энергетическим возмущениям и уширению спектральных линий. В

Для электронных и большинства колебательных переходов $\Delta E >> kT$, при обычных температурах в спектрах поглощения такие переходы имеют место, главным образом, из основного состояния (с нулевого уровня).

Вращательные переходы возможны уже для многих нижних состояний. Значительная энергия, подводимая падающим излучением в методе УФ спектроскопии, вызывает возбуждение не только электронных, но также колебательных и вращательных переходов.

Интенсивность спектров пропорциональна вероятности переходов, осуществляющихся в соответствии с квантово-механическими правилами отбора.

Вероятность любого перехода определяется соответствующим электрическим моментом (дипольным, квадрупольным) или магнитным моментом.
Частота, интенсивность, а также ширина и форма спектральных полос и линий связаны с большой совокупностью молекулярных параметров и свойств веществ, которые можно исследовать, решая обратные задачи спектроскопических методов.


J
v
n =2
n =1
≈ 1эВ
≈ 10⁻²эВ
10⁻⁴ эВ
Электронные уровни
Колебательные уровни
Вращательные уровни

Анализ качественного и количественного состава поверхности

Все виды анализа конденсированных фаз можно разделить на **объемный анализ**, **анализ тонких пленок** и **анализ поверхности**.

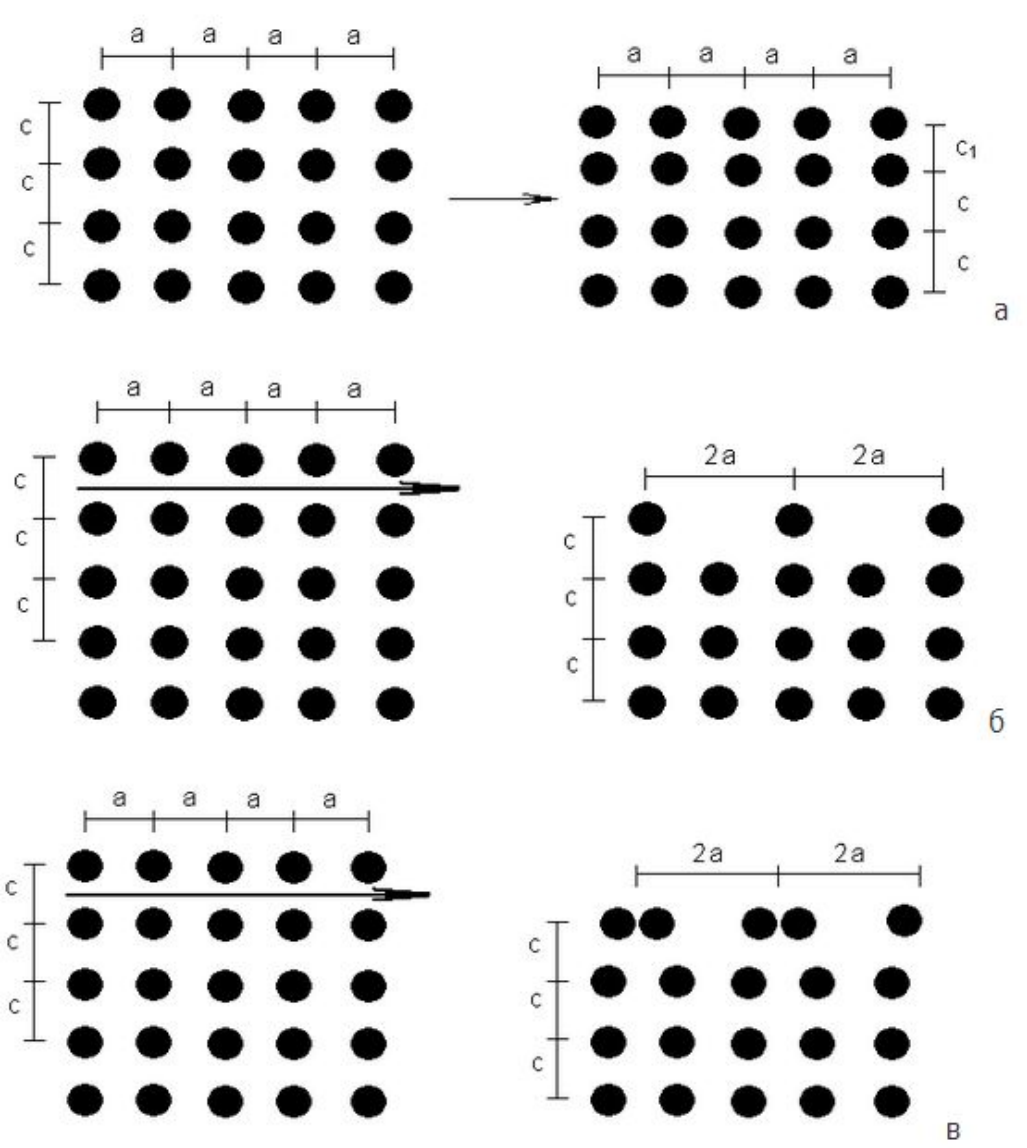
Анализ называют объемным, если он затрагивает глубину образца порядка 100 нм и более. Анализ тонких пленок – это анализ, предоставляющий информацию о свойствах поверхности образца глубиной порядка 10 нм. В ходе анализа поверхности получают информацию об одном или нескольких атомных слоях поверхности, глубина такого анализа составляет величину порядка 1 нм. Из большого числа методов анализа поверхности будут рассмотрены наиболее применимые в химии.

Основной задачей качественного анализа поверхностей твердых веществ является определение ее **элементного состава**, **степеней окисления** отдельных атомов, установление наличия **определенных атомных групп**, все это позволяют методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС), обеспечивающие минимальную глубину анализа не хуже **0,5 нм** и не хуже **5 нм**, соответственно.

Этими же методами можно установить количественный состав поверхностей и тонких пленок. Кроме того, качественное и количественное определение элементного состава тонких пленок и объема образца можно провести с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Морфологию поверхности можно установить с помощью методов зондовой микроскопии: атомносиловой, сканирующей туннельной, электросиловой и ближнепольной.

Для правильной постановки эксперимента по анализу тонких пленок и поверхностей, а также правильного понимания и интерпретации необходимо иметь представление о возможных структурах поверхности, процессах, происходящих на ней, и представлять действие на поверхность падающих в анализе частиц и вызываемые ими изменения.

Поверхность



Процессы, происходящие на поверхности при сколе кристалла:

а)-релаксация; б, в) реконструкция

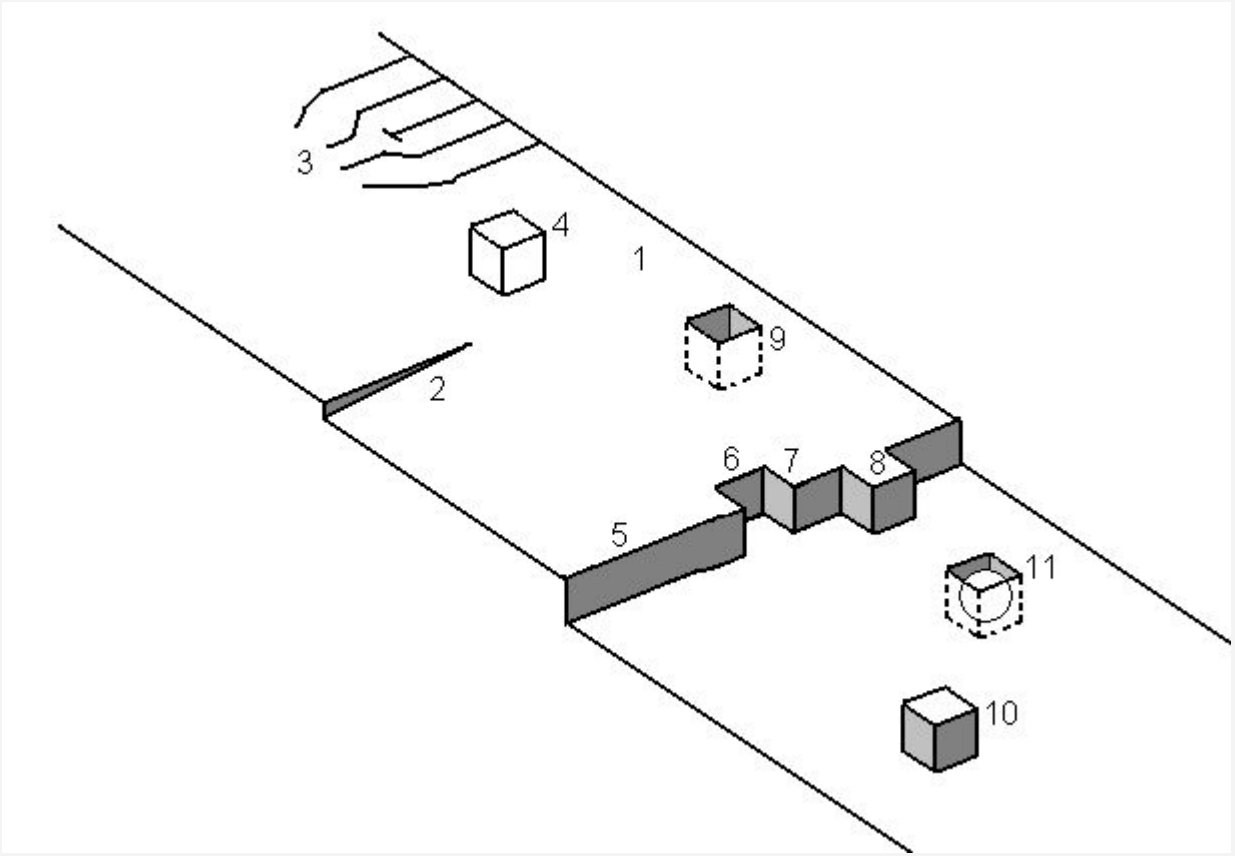
Твердые фазы подразделяются на кристаллические и аморфные.

Для кристаллических структур необходимо различать идеальный и реальные кристаллы . Идеальный кристалл является математической абстракцией , имеющий полную свойственную ему симметрию.

Реальный кристалл всегда содержит

Различные дефекты внутренней структуры решетки, искажения и неровности на гранях и имеет пониженную симметрию (обуслов. условиями роста, неоднородностью питающей среды, повреждения и деформации).

При сколе кристалла наблюдаются процессы реконструкции и релаксации, но в любом случае кромки кристалла сохраняют двумерную



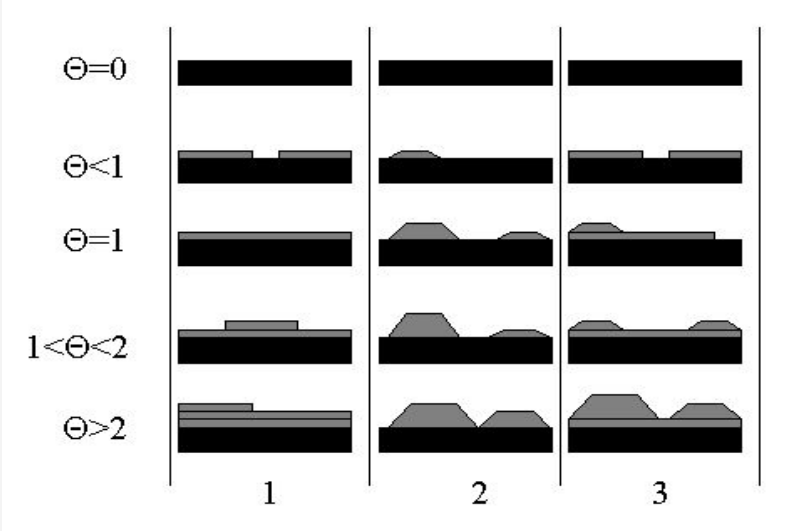
Любая реальная поверхность содержит дефекты: ровная поверхность-терраса (1); появляющаяся винтовая дислокация (2), пересечение краевой дислокации с террасой (3), адсорбированный атом (адатом) вещества, не принадлежащего поверхности (4), моноатомная ступень (5), вакансия на моноатомных ступенях (6), выступы в ступенях (7), излом на ступени (8), вакансия на террасе (9), адатом того же вещества, что и вещество объема, на террасе (10), вакансия на террасе, в которую захвачен электрон (11).

Хорошо подготовленная поверхность имеет от 0,1 до 1% дефектов.

На поверхности могут происходить такие процессы, как сорбция (адсорбция, абсорбция, хемосорбция), десорбция, поверхностная диффузия, или миграция, встраивание в кристаллическую решетку, агрегация, взаимодиффузия различных компонентов. Также на поверхности могут происходить химические реакции, индуцированные падающими частицами, например, ионами, или излучением, например рентгеновским или ультрафиолетовым. Обычно это реакции деструкции, изомеризации, а также окислительно-восстановительные реакции.

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности подложки зародышей новой кристаллической фазы конденсированного материала. Адсорбция отдельных атомов протекает, как правило, на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играет важную роль в процессе роста пленок.

На феноменологическом уровне различают три основных типа роста пленок :



1) Послойный рост, или рост **Франка - Ван дер мерве**. В данном случае каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после завершения роста предыдущего слоя. Послойный рост осуществляется, если взаимодействие между подложкой и строящимся слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

2) Островковый рост, или рост ***Вольмера - Вебера.*** Является противоположностью послойному росту. Вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. Условием реализации островкового роста является преобладающее взаимодействие между ближайшими атомами строящегося слоя над взаимодействием их с подложкой.

3) Промежуточный рост, или рост **Странски - Крастанова.** Первый слой осаждающегося вещества полностью покрывает поверхность подложки, и на этом слое происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму роста могут привести различные факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

4) Иногда выделяют четвертый механизм роста: статистическое осаждение, которой наблюдается, когда осаждаемые атомы располагаются на поверхности, согласно

Терминология

Поскольку электрон является заряженной частицей, при его движении вокруг ядра возникает магнитное поле, величина и направление которого зависят соответственно от скорости электрона и радиуса его орбиты.
Две последние величины можно охарактеризовать и помощью углового момента, называемого орбитальным моментом (l), который квантован и может принимать значения 0, 1, 2, 3, 4.... Другим свойством электрона является его спин, с которым, в свою очередь, связан спиновый момент количества движения, характеризуемый спиновым квантовым числом s , которое может принимать значения 1/2 или -1/2. Таким образом, полный угловой момент электрона является комбинацией орбитального углового и спинового моментов, то есть их векторной суммой. Векторное суммирование можно проводить двумя способами, которые соответствуют так называемым jj - связи и LS-связи (связь Рассел - Саундерса).

jj-связь

Полный угловой момент изолированного электрона получают путем векторного суммирования его спинового и углового моментов. Тогда для каждого отдельного электрона полный угловой момент можно охарактеризовать квантовым числом j, где $j= l s,$ j может принимать значения 1/2, 3/2, 5/2 и т.д.

Для получения полного углового момента всего атома необходимо провести суммирование по всем электронам; результатом такого суммирования является полный угловой момент атома J = *Σj.* Такое правило суммирования известно как jj-связь, которая является наилучшим способом описания электронного взаимодействия для элементов с Z > 75. Однако основанная на этой связи терминология фактически использовалась для описания как оже-спектров, так и других пиков для всех элементов периодической системы. Это не существенно в случае спектров, возникающих при образовании фотоэлектронов, поскольку в этом случае атом оказывается в однократно ионизованном конечном состоянии. Однако для оже-процессов, при которых конечное состояние является дважды ионизованным, взаимодействие между двумя дырками в конечном состоянии может привести к ситуации, когда jj-связь непригодна.

В схеме jj-связи обозначения основаны на использовании главного квантового числа *n* и электронных квантовых чисел *l* и j, упоминавшихся ранее. В исторически сложившихся рентгеновских обозначениях состояния с n = 1, 2, 3, 4,... обозначаются соответственно *K, L, M, N,...,* в то время как состояния с различными комбинациями *l* = 0, 1, 2, 3,... и *j*=1/2, 3/2, 5/2, 7/2,… имеют условный индекс 1,2,3,4,... (табл. 2). Рентгеновские обозначения почти всегда используются для оже-переходов, так, например, jj-связь предсказывает шесть KLL-переходов: KL_1L_1, KL_1L_2, KL_1L_3, KL_2L_2, KL_2L_3, KL_3L_3. Эти обозначения до сих пор наиболее часто используются в ЭОС.

Спектроскопические обозначения однозначно соответствуют рентгеновским обозначениям, и в них непосредственно используются различные квантовые числа. В этих обозначениях главное квантовое число стоит на первом месте, далее состояния с l = 0, 1, 2, 3,... обозначаются соответственно буквами s, p, d, f, которые стоят после первого числа, и, наконец, значение j добавляется в виде индекса.

Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Рентгеновский уровень	Спектроскопический уровень
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	5	M_5	$3d_{5/2}$
и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.

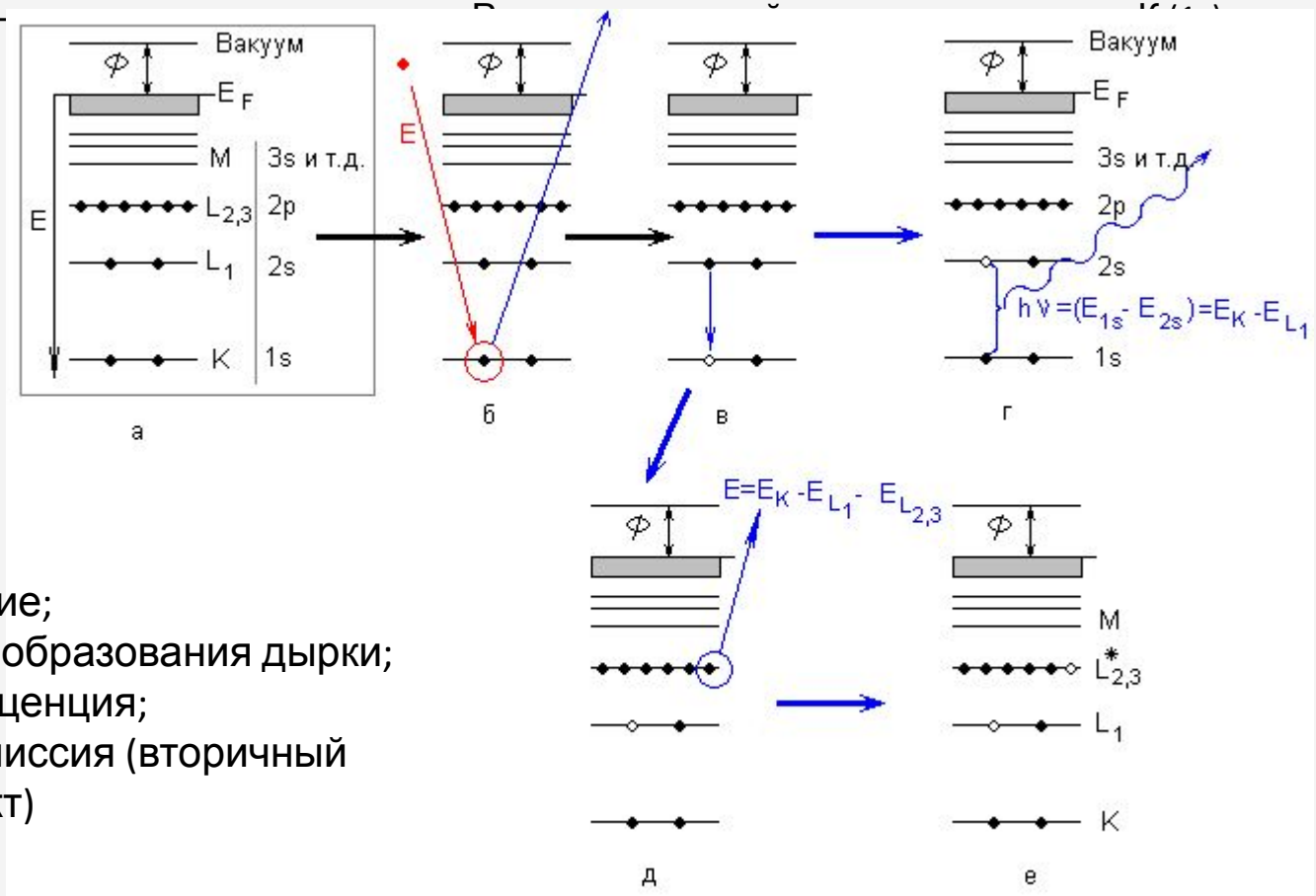
LS-связь

Сначала суммируются угловые моменты всех электронов, а затем спиновые моменты всех электронов. Эти суммарные моменты описываются двумя квантовыми числами: квантовым числом *L* полного орбитального углового момента атома, которое равно Σ*l,* и суммарным спиновым квантовым числом *S* атома, которое равно Σ*s*. Связь этих двух полных моментов дает полный угловой момент атома J= |L ± S|. Так как L и S могут принимать значения 0, 1, 2, 3,..., то J может быть равно любому целому числу между |L - S| и |L + S|.

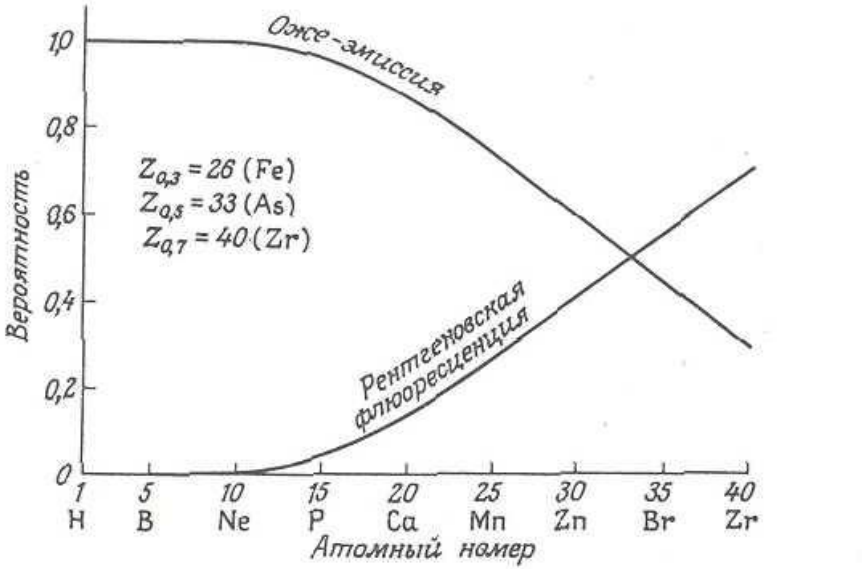
LS-связь пригодна для элементов с малым атомным номером, то есть с Z < 20. Для описания распределения электронов в конечном состоянии в этой схеме связи используются обозначения, которые представляют собой символы термов вида $^{(2S\ 1)}$L. Аналогично спектроскопическим обозначениям в таблице 2 состояния с L = 0, 1, 2, 3,… обозначаются заглавными буквами *S, P, D, F,* …, в то время как квантовое число полного спина *S* указывается в виде индекса (2S 1). (Состояние S, соответствующее L = 0, не нужно путать с квантовым числом полного спина S).

Взаимодействие вещества с излучением

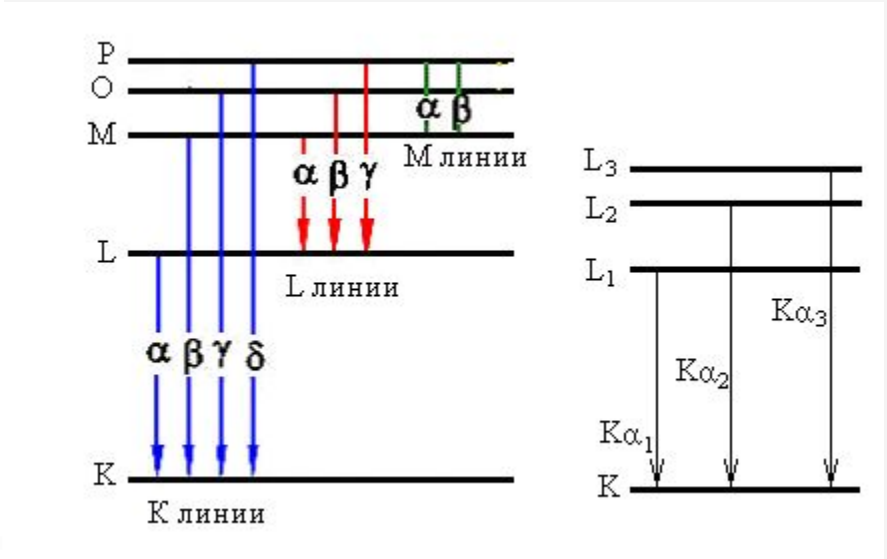
На рисунке показана схема энергетических уровней твердого тела. Энергия отсчитывается вниз от уровня Ферми, принятого за уровень нулевой энергии. Формально за нуль следует принимать энергию уровня вакуума на бесконечно большом удалении от поверхности твердого тела, однако как в РФЭС, так и в ЭОС энергии связи измеряются относительно уровня Ферми. Поверхность исследуемого образца подвергается облучению высокоэнергетическими электронами (ЭОС) или рентгеновским излучением (РФЭС, РФА) известной энергии. Если энергия излучения превышает энергию связи электрона в атоме, то такой электрон может быть выбит и задетектирован. Описанный процесс представляет собой первичный фотоэффект, принцип которого положен в основу метода РФЭС. В результате получается атом с дыркой на одном из н



а – атом;
б – облучение;
в – процесс образования дырки;
г – флуоресценция;
д, е – ожеэмиссия (вторичный фотоэффект)



Относительные вероятности релаксации после образования дырки на К-оболочке путем эмиссии оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией

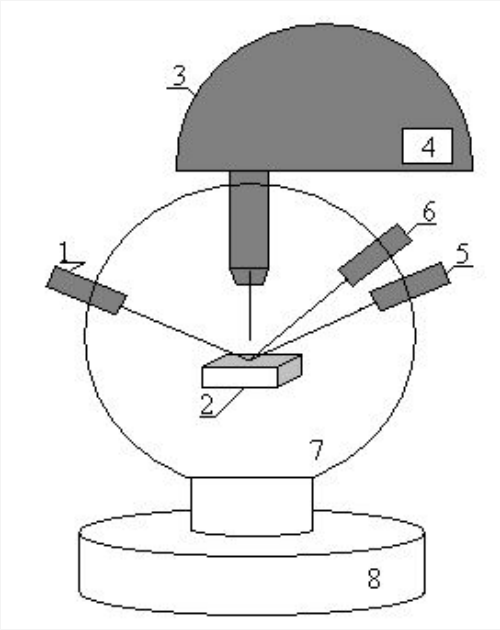


Обозначения рентгеновских квантов

Аппаратное оформление методов РФЭС, ЭОС

Современный электронный спектрометр для проведения РФЭС и ЭОС исследований содержит в своем составе:

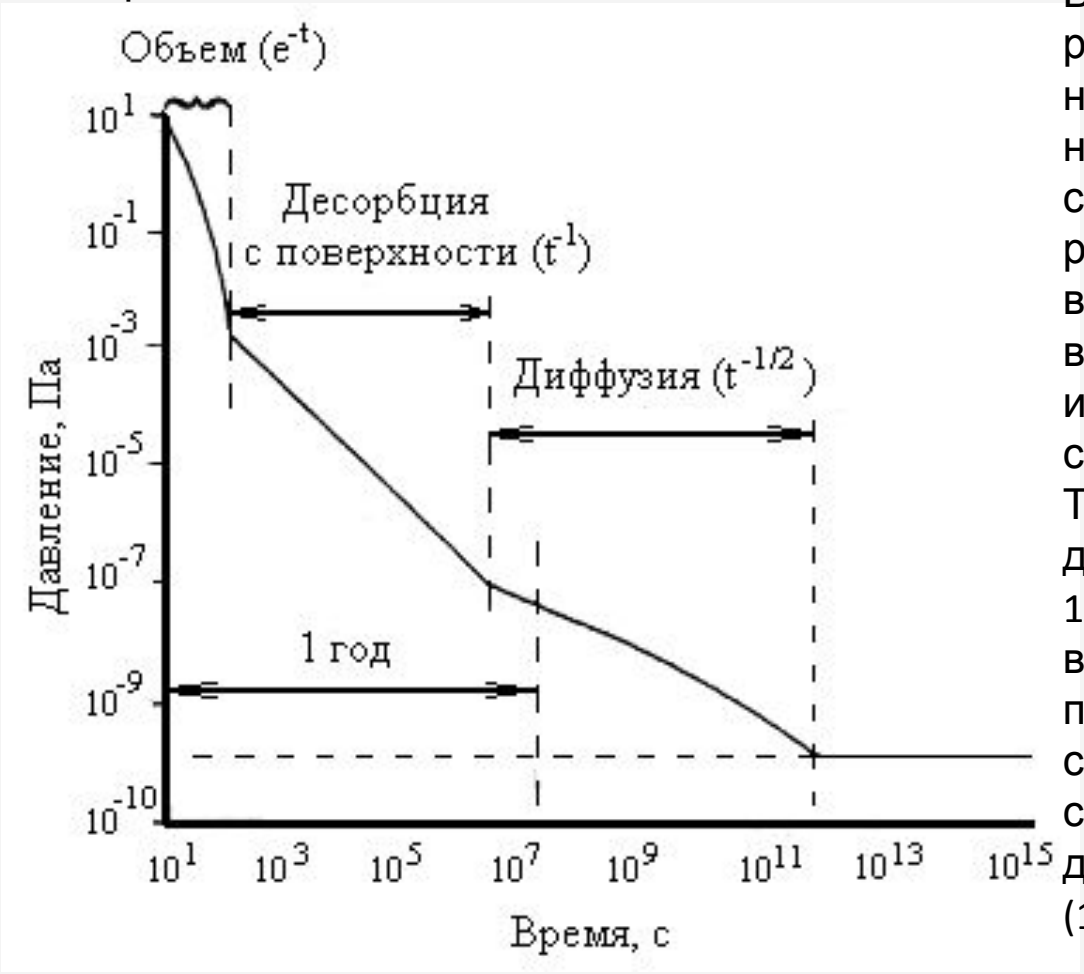
1) источник рентгеновского излучения (РФЭС) или источник высокоэнергетических электронов (ЭОС);
2) исследуемый образец;
3) анализатор энергий электронов;
4) детектор (вторичный электронный умножитель;
5) низкоэнергетическую электронную пушку для компенсации зарядки;
6) ионную пушку, используемую для очистки поверхности и профилирования по глубине;
7) вакуумную камеру из μ-металла;
8) систему вакуумных насосов.



Принципиальный вид установки для анализа поверхности методами РФЭС и ЭОС а – принципиальная схема установки

Станция анализа поверхности AXIS ULTRA

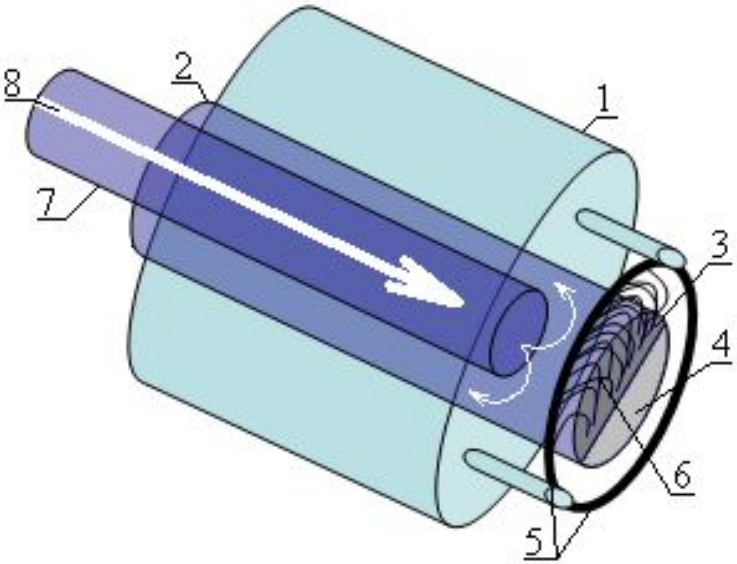
Обычно источником загрязнения в вакууме служит остаточный газ, а для рутинных экспериментов достаточным можно признать вакуум порядка 10^{-7}-10^{-8} Па. Такое давление соответствует условиям сверхвысокого вакуума. Для достижения такого вакуума за достаточно короткий промежуток времени вакуумную систему подвергают прогреву, одновременно откачивая остаточные газы вакуумными насосами. При прогреве скорость диффузии и десорбции веществ, адсорбированных на внутренних поверхностях прибора, возрастает. Обычное время прогрева вакуумной системы зависит от степени ее загрязнения и составляет от 3 часов до нескольких суток.



Вакуумная система прибора состоит из рабочих камер, выполненных из немагнитных сортов стали, и системы насосов, которая обычно включает три ступени. Первая ступень представлена роторным насосом, обеспечивающим вакуум порядка 1 Па. Вторая ступень включает турбомолекулярные насосы или диффузионные насосы, снабженные азотными ловушками. Такие насосы обеспечивают достижение высокого вакуума, порядка 10^{-6} Па. При этом насосы первой и второй ступеней подключены последовательно. Третью ступень составляют ионные и титановые сублимационные насосы, позволяющие достичь сверхвысокого вакуума (10^{-8}-10^{-9} Па).

Диффузионные насосы неприхотливы, одинаково откачивают газы независимо от их молекулярной массы, однако не приспособлены для откачивания газов–окислителей, таких как кислород. В своей работе требуют водяного охлаждения и сорбционных ловушек с охлаждением жидким азотом. Турбомолекулярные насосы не требуют водяного охлаждения и не нуждаются в жидком азоте, однако скорость откачки газов зависит от их молекулярной массы: чем меньше, тем ниже скорость откачки. Поэтому в остаточных газах при откачке турбомолекулярными насосами остаются низкомолекулярные газы. Сублимационные насосы нуждаются в охлаждении жидким азотом, а в качестве остаточных газов, как и в случае ионных насосов, преобладают инертные газы.

Источник рентгеновского излучения для



Принцип получения мягкого рентгеновского излучения заключается в том, что электроны, испускаемые катодом, бомбардируют покрытие анода источника рентгеновских лучей, находящееся под высоким положительным потенциалом. В результате торможения ускоренных положительным потенциалом анода электронов в материале покрытия анода возникают рентгеновские лучи, характерные для данного материала. Во избежание оплавления анода из-за сильного разогрева он охлаждается водой. Устройство магний-алюминиевого двойного источника представлено на рисунке.

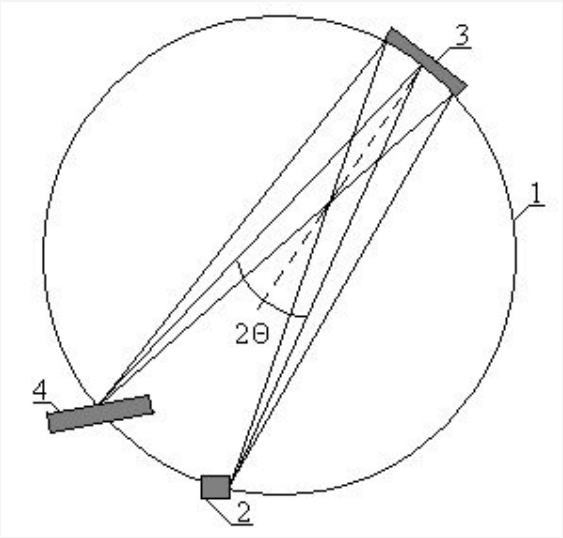
Устройство немонохроматического источника рентгеновских лучей типа твин-анод (покрытие Mg и Al): 1– корпус источника; 2– анод; 3– магниевое покрытие; 4 – алюминиевое покрытие; 5 – катоды; 6 – пучок электронов направленный от катода к аноду; 7 – охлаждение анода; 8 – направление потока воды

Возможные материалы анода для РФЭС

Элемент	Линия	Энергия, эВ	Полная ширина на половине высоты, эВ
Y	Mζ	132,3	0,47
Zr	Mζ	151,4	0,77
Mg	$K\alpha_{1,2}$	1253,6	0,7
Al	$K\alpha_{1,2}$	1486,6	0,9
Si	Kα	1739,6	1,0
Zr	Lα	2042,4	1,7
Ag	Lα	2984,4	2,6
Ti	Kα	4510,9	2,0
Cr	Kα	5417,0	2,1

Самыми распространенными источниками на данный момент являются немонохроматические источники с **магнием** или **алюминием** в качестве материалов покрытия анода и монохроматические источники с алюминием в качестве покрытия материала анода.

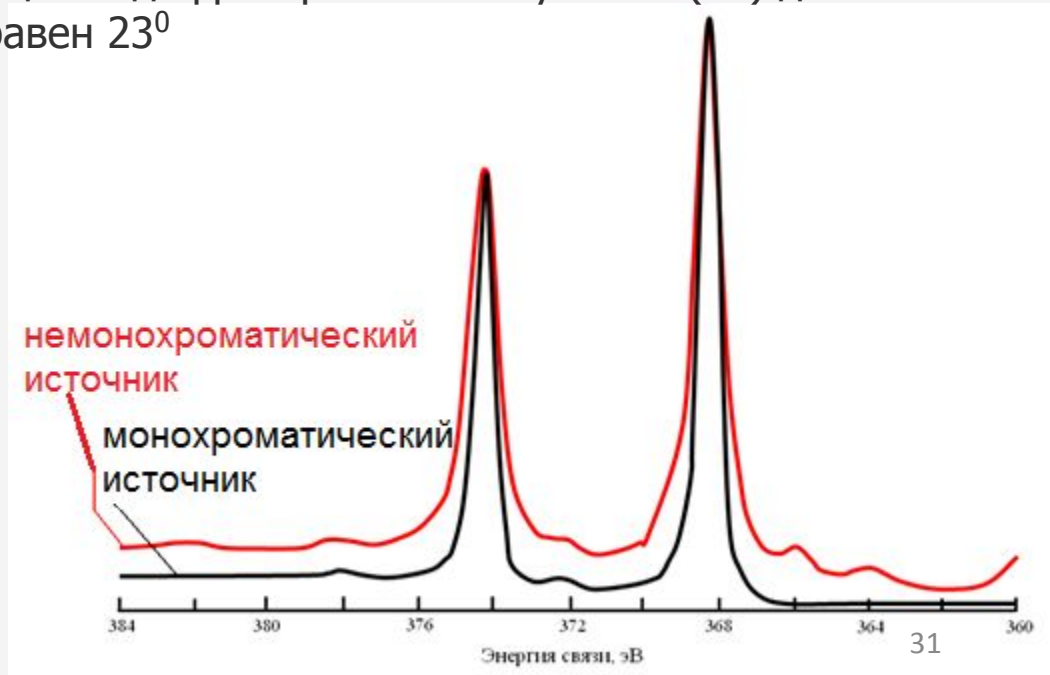
Монохроматические пучки рентгеновских лучей получают за счет дисперсии рентгеновских лучей при дифракции на кристалле, которая описывается уравнением Брэга: $n\lambda=2d\sin\theta$. Для первого порядка дифракции Kα-линии алюминия подходит кристалл кварца, который помещают на поверхность фокусирующей сферы, известной как сфера Роуланда, изгибая его по направлениям сферы.



Принцип монохроматизации рентгеновского излучения:

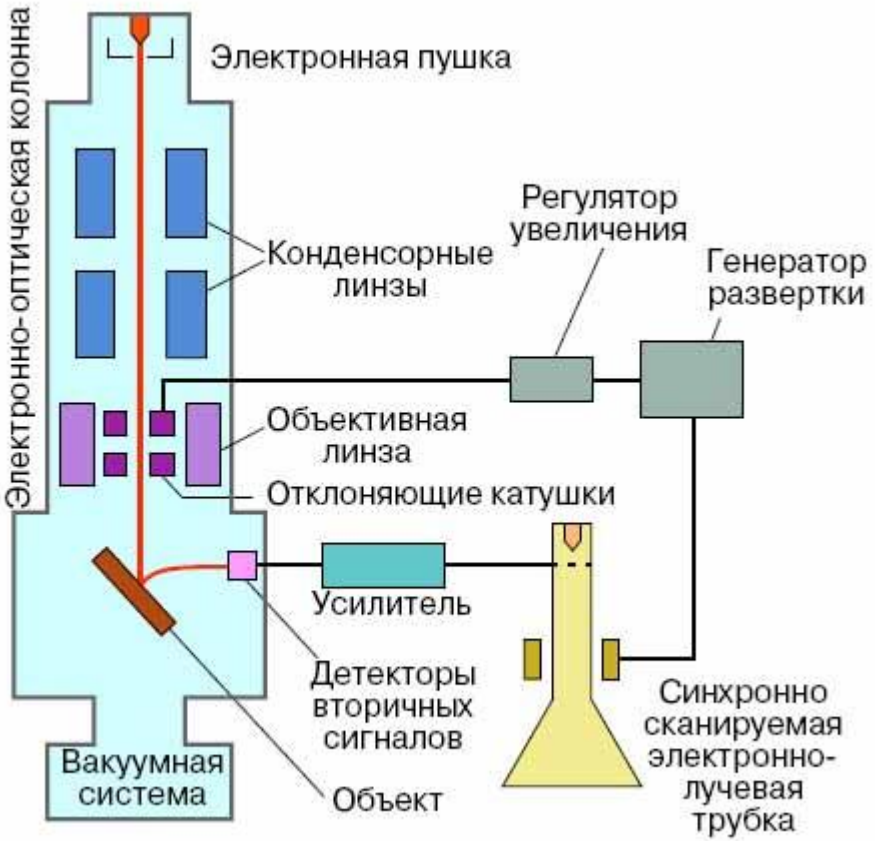
1 – круг Роуланда; 2 – источник рентгеновского излучения; 3 – кристалл-монохроматор; 4 – исследуемый образец; 2θ – угол между падающим и дифрагированным лучами

Анод, облучаемый сфокусированным пучком электронов, и исследуемый образец также лежат на сфере таким образом, что Kα-излучение диспергируется благодаря дифракции на кристалле и фокусируется на образце. Если необходимо выделить $K\alpha_1$–компоненту Kα-линии алюминия, то угол между падающим и дифрагированным пучками (2θ) должен быть равен 23^0



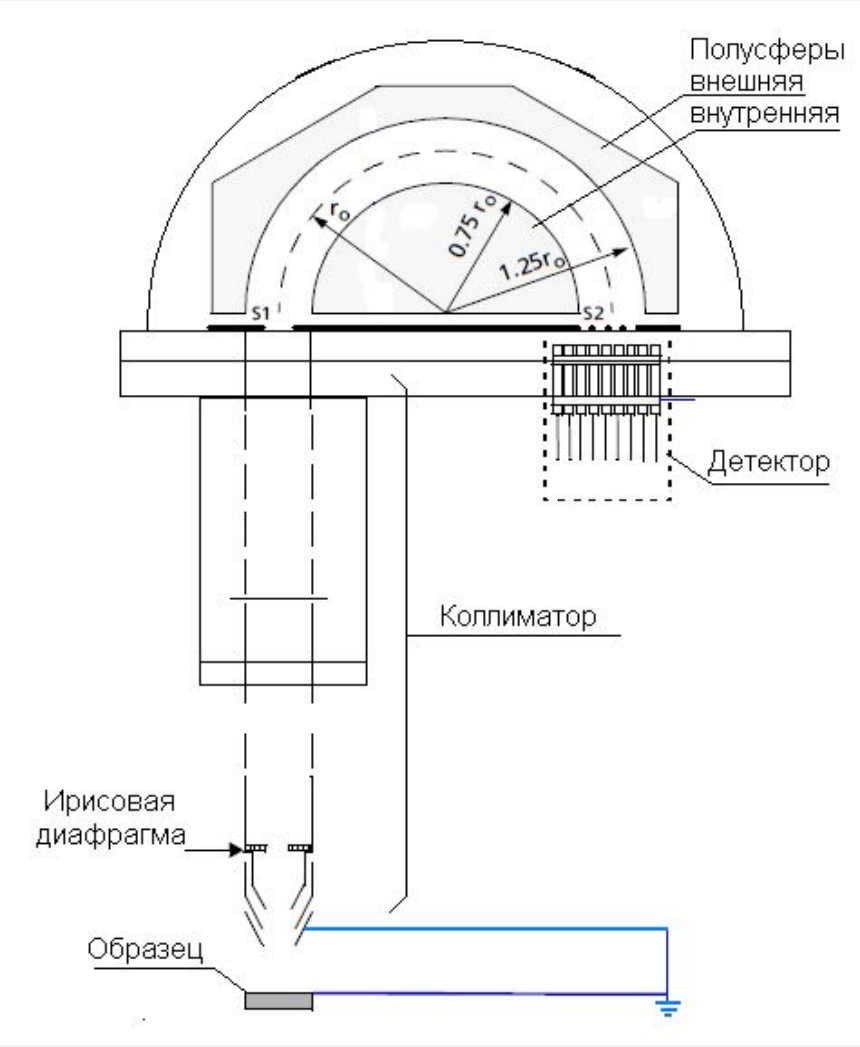
Высокоэнергетическая электронная пушка для ЭОС

В ЭОС используются два типа электронных источников: термоэмиссионные и автоэмиссионные, причем термоэмиссионные встречаются чаще. В случае термоэмиссии материал источника просто нагревается до температуры, достаточно высокой для того, чтобы часть электронов этого материала приобрела энергию, необходимую для прохождения над потенциальным барьером, которым является работа выхода в вакуум. Чем выше температура, тем больше термоэмиссия.



Обычно применяемые материалы - вольфрам или борид лантана. Автоэмиссия имеет совершенно иной механизм. Электронам в вакууме не сообщается дополнительная энергия, как в случае термоэмисии, однако создание сильного внешнего положительного электрического поля у поверхности материала – источника электронов, изготовленного в виде иглы, - уменьшает потенциальный барьер, удерживающий электроны в веществе, и обеспечивает возможность туннелирования электронов в вакуум.
Полученные тем или иным способом электроны ускоряются и фокусируются линзовыми системами на образце.

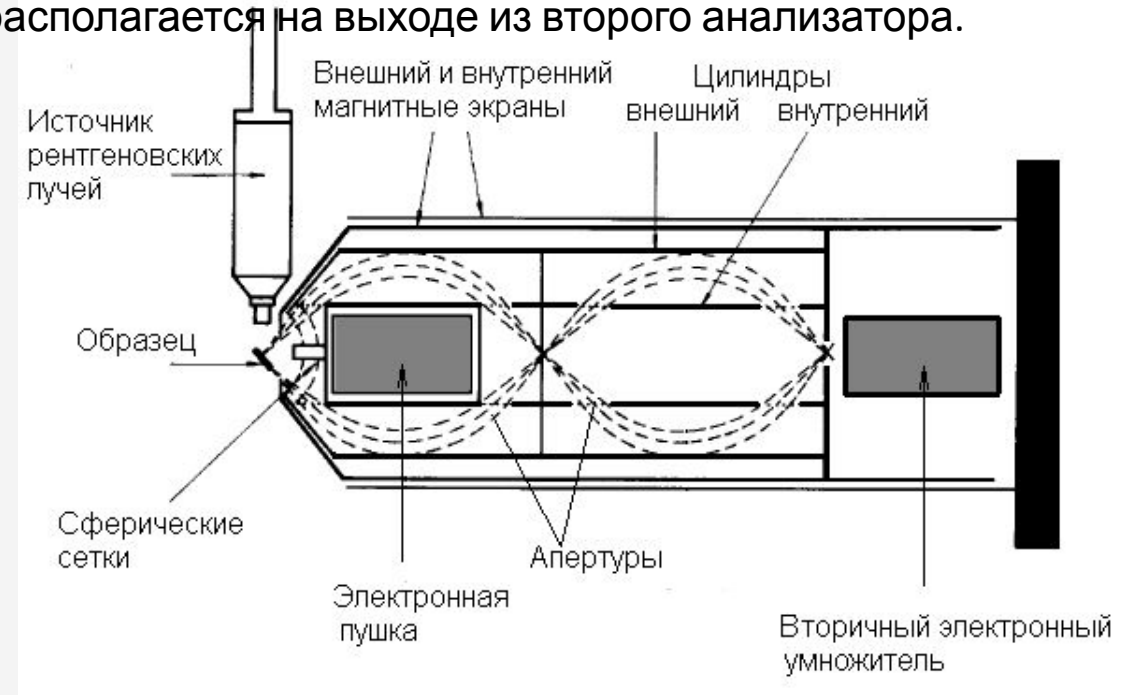
Анализаторы энергий в РФЭС и ЭОС



Наиболее распространенными анализаторами энергий являются анализатор типа цилиндрического зеркала, чаще применяемый в ЭОС и полусферический анализатор энергий, обычно применяемый в РФЭС. Полусферический анализатор энергий состоит из коллиматора, в котором электронный пучок собирается и фокусируется, и полусферического конденсатора. Анализ энергий электронов в таком анализаторе может осуществляться в двух режимах: постоянного задерживающего потенциала, создаваемого в коллиматоре; постоянного потенциала полусферических электродов.

Полусферический анализатор энергий
S1 – входная апертура; S2– выходная апертура

Анализатор типа цилиндрическое зеркало, или цилиндр Венальда, состоит из двух коаксиально расположенных цилиндров, при этом внутренний цилиндр заземлен, а внешний находится под потенциалом V. Электроны, выбитые из образца, расположенного на оси цилиндров, проходят во входную апертуру и отклоняются потенциалом внешнего цилиндра. При этом электроны определенной энергии попадают в выходную апертуру и фокусируются на детекторе. Таким образом, изменением потенциала внешнего цилиндра можно выбирать для анализа электроны различных энергий. Постепенно изменяя потенциал V, можно провести сканирование всего спектра электронов, покидающих образец. Двухпролетный цилиндрический анализатор представляет собой два последовательно расположенных анализатора, детектор располагается на выходе из второго анализатора.



Двухпролетный анализатор типа цилиндрическое зеркало

В обоих анализаторах имеются входная и выходная апертуры, представляющие собой щели. Изменение ширины этих щелей позволяет регулировать разрешение анализатора по энергии и интенсивность потока электронов, поступающих на анализ. Чем больше ширина щели, тем хуже разрешение, что отражается в уширении пиков, и тем больше поток электронов (светосила), то есть лучше чувствительность и соотношение сигнал/шум. Цилиндрический анализатор обладает большей светосилой, по сравнению с полусферическим анализатором, но меньшей разрешающей способностью.

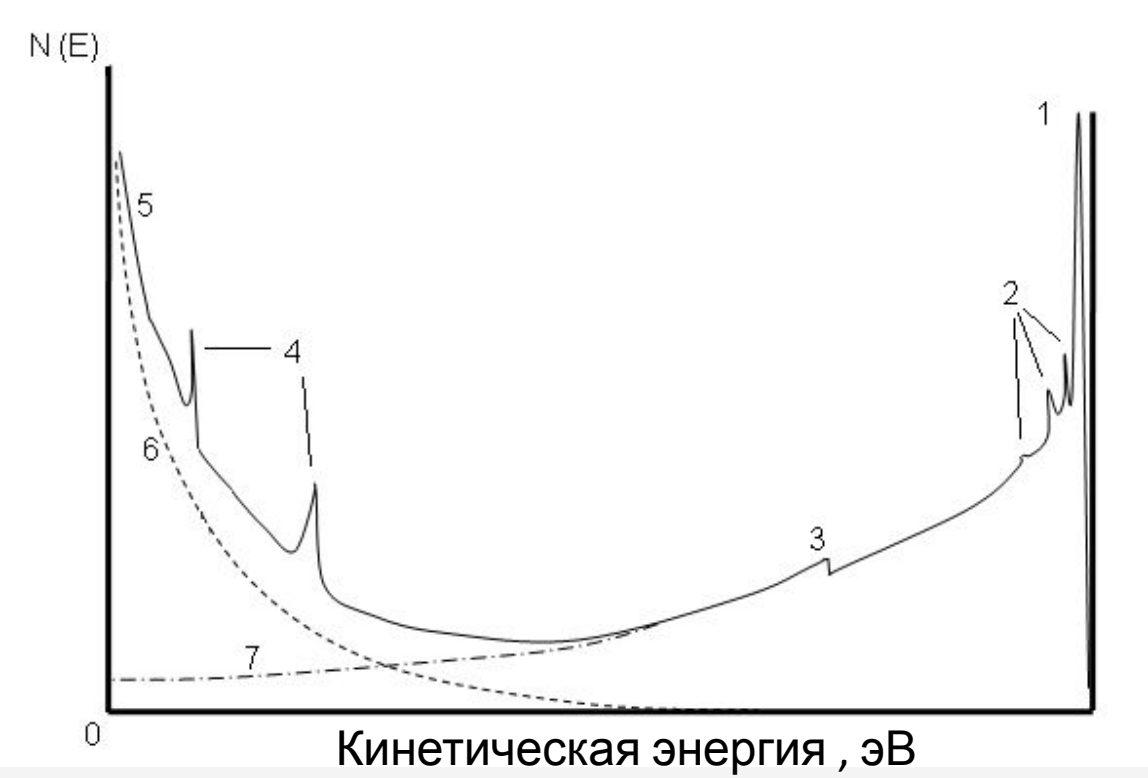
Детекторы для РФЭС и ЭОС

Для регистрации электронов используют вторичные электронные умножители. Такой умножитель представляет собой каналотрон - изогнутую трубку, внутренние стенки которой покрыты веществом с высоким коэффициентом выхода вторичных электронов. При попадании электрона на внутреннюю поверхность стенки детектора в месте удара выбивается несколько электронов, которые продолжают путь по трубке, вновь сталкиваются с ней и выбивают новые электроны. Так рождается электронная лавина, формирующая импульс тока, который регистрируется электронной схемой.

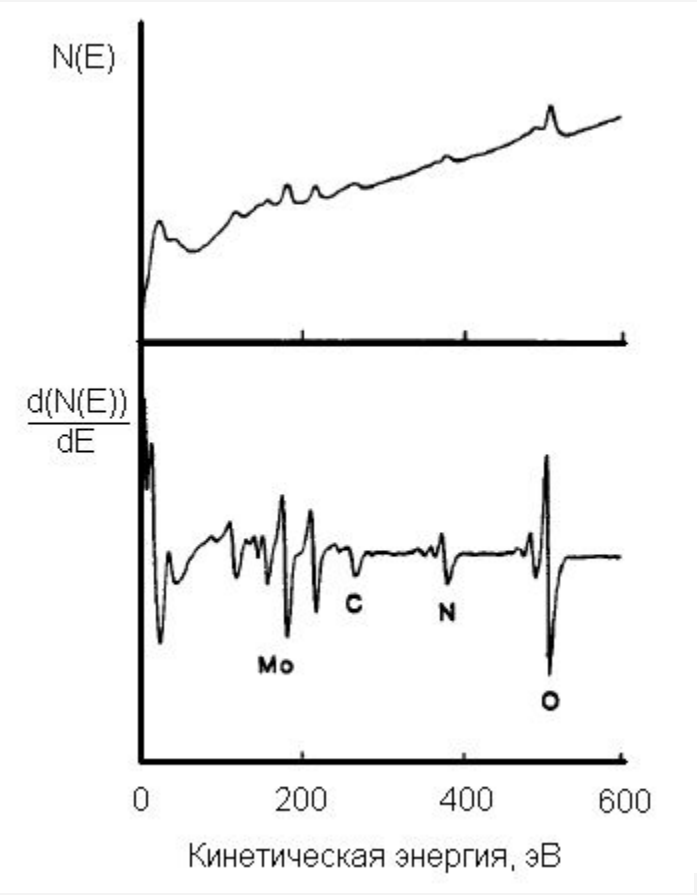
В современных приборах для РФЭС и ЭОС используют мультиканальные детекторы, то есть детекторы, представляющие собой сборку из нескольких каналотронов, что позволяет увеличить отношение сигнал/шум и уменьшить время анализа.

Структура спектров

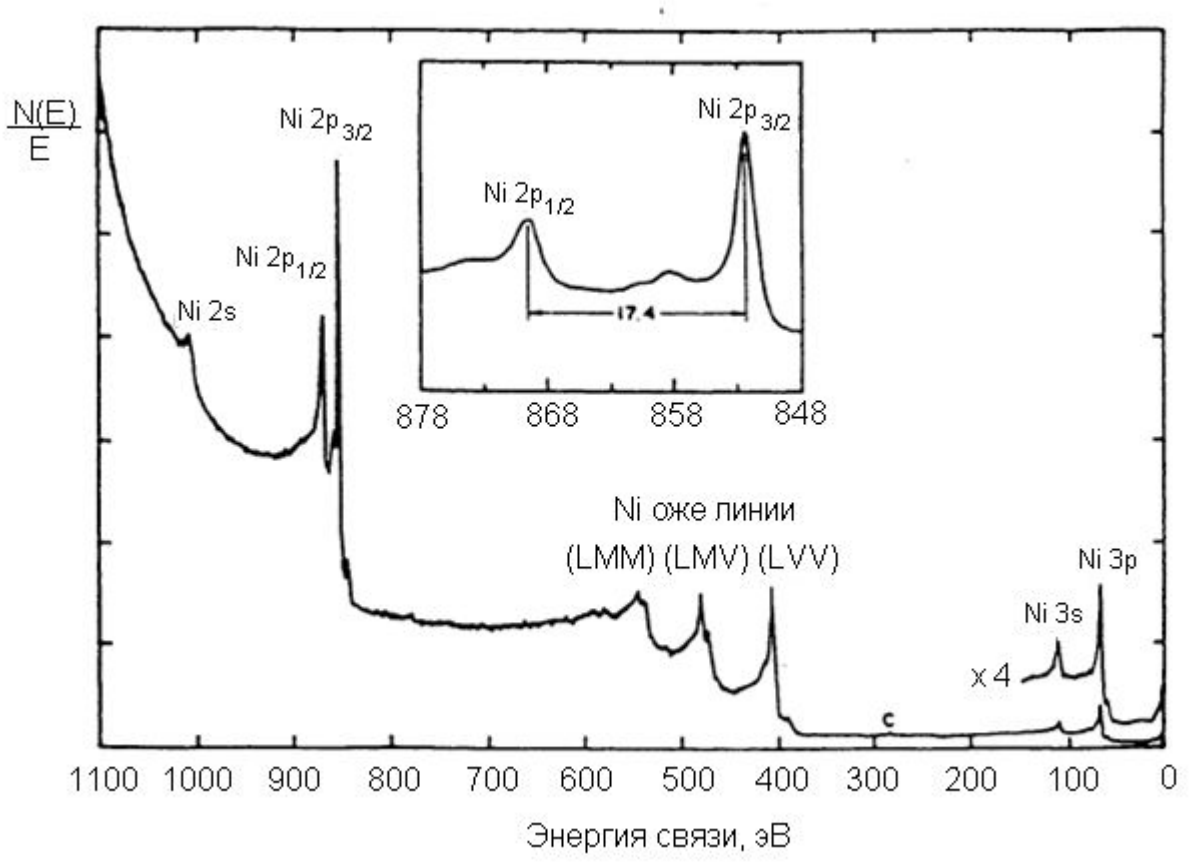
Рассмотрим структуру оже- и фотоэлектронных спектров на примере спектров алюминиевой фольги, выдержанной на воздухе. Обычно оже-спектры представляют, откладывая по оси абсцисс кинетическую энергию оже-электрона, а по оси ординат - число электронов, задетектированных в секунду для интегрального режима записи или первую производную этой величины для представления спектра в дифференциальном виде. В случае РФЭС по оси абсцисс принято откладывать энергию связи электронов, а по оси ординат числ



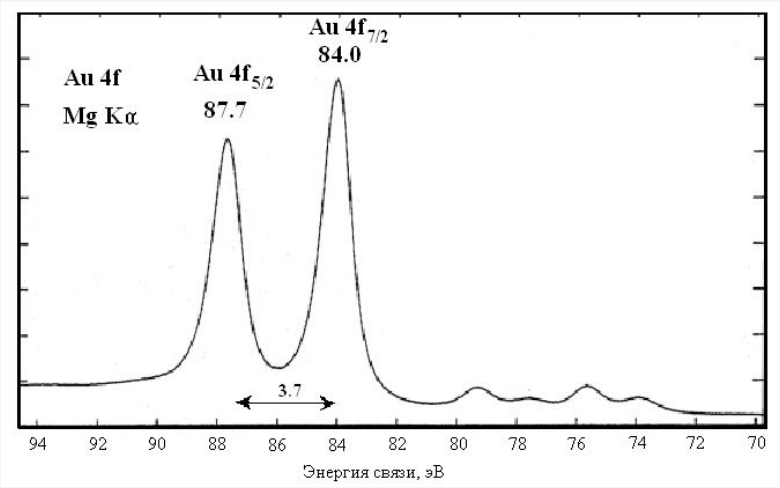
1 – пик упруго рассеянных электронов; 2 – пики плазмонных потерь; 3 – ионизационные потери; 4 – пики оже-электронов ; 5 – пик "истинных" вторичных электронов; 6 – неупругое рассеяние электронов; 7 – пик вторичных электронов



Вид оже-спектра в интегральном и дифференциальном виде



Вид обзорного РФЭ спектра



Стандартные рентгеновские источники немонохроматичны. Наряду с тормозным излучением и основной $Kα_{1,2}$-линией, магниевые и алюминиевые аноды дают также ряд линий низкой интенсивности, называемых рентгеновскими сателлитами. Переходами, которые приводят к появлению $Kα_{1,2}$-линии (неразрешенный дублет), являются $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$. Сателлиты возникают от менее вероятных переходов (например, Kβ; валентная зона → 1s) или переходов в многократно ионизованном атоме (например, $Kα_{3,4}$).

Высокоэнергетичные сателлитные линии от анодов с магниевым и алюминиевым покрытием

Рентгеновская линия	Расстояние от $Kα_{1,2}$ (эВ) и относительно интенсивности ($Kα_{1,2}$ = 100)	
	Mg	Al
$Kα'$	4,5 (1,0)	5,6 (1,0)
$Kα_3$	8,4 (9,2)	9,6 (7,8)
$Kα_4$	10,0 (5,1)	11,5 (3,3)
$Kα_5$	17,3 (0,8)	19,8 (0,4)
$Kα_6$	20,5 (0,5)	23,4 (0,3)
$Kα_β$	48,0 (2,0)	70,0 (2,0)

Оже-спектры

Характеристические *серии оже-пиков*

Зависимость сечения ионизации электронным ударом от энергии первичного электрона выражается уравнением:

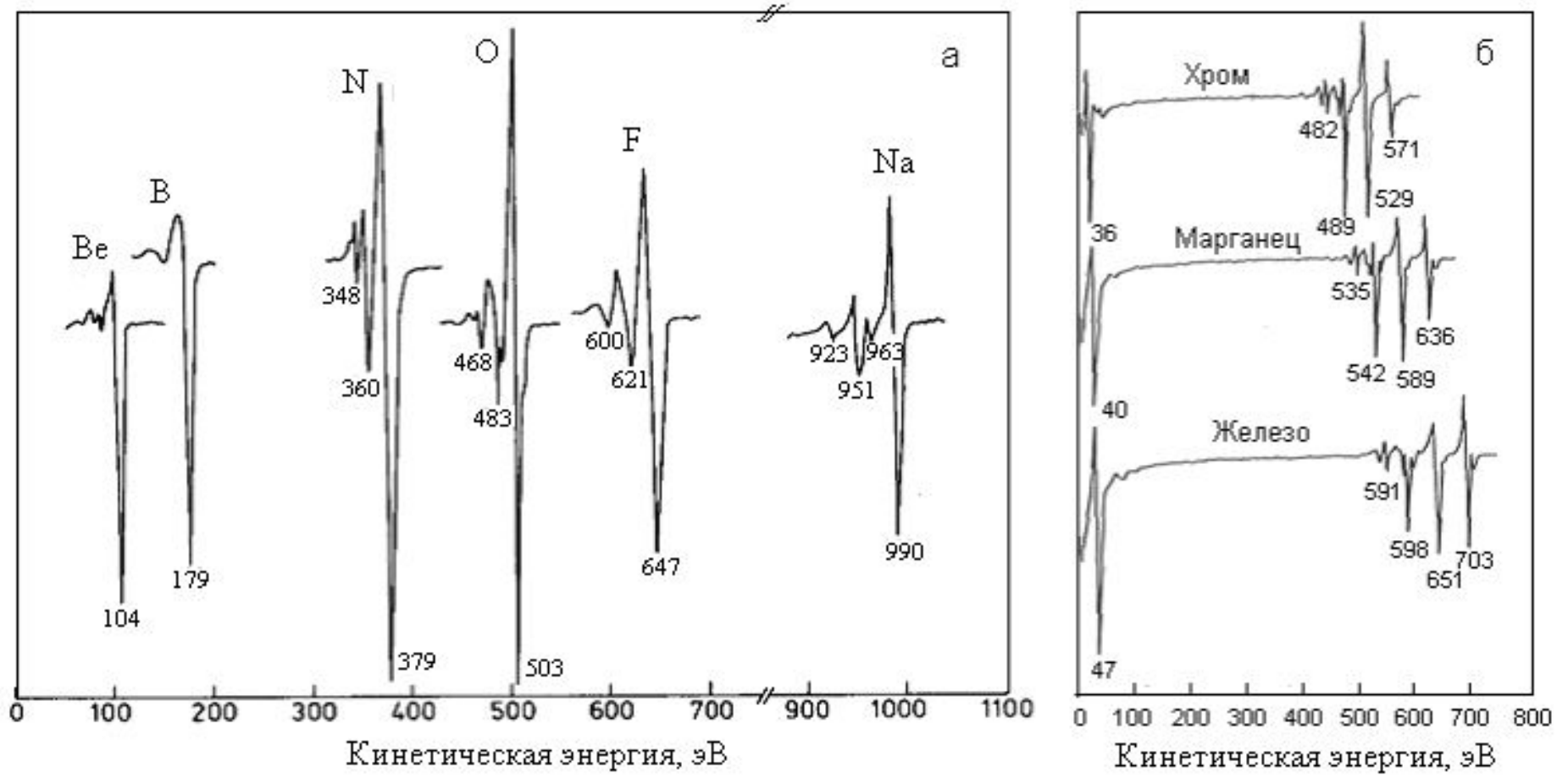
$$\sigma = B\frac{C\frac{Ei}{E_a}}{E_a^2}$$

где σ – сечение ионизации; E_i – энергия первичного электронного пучка; E_a – энергия связи óстовной дырки; B и C – константы.

Сечение ионизации подуровня A проходит через максимум при значении энергии, в 4-5 раз превышающем энергию связи на этом подуровне, и поскольку используемые пучки имеют типичную энергию 3-30 кэВ, то практическое использование оже-переходов при ионизации K-оболочки возможно в случае элементов Периодической системы от лития (в твердом состоянии) до кремния; при ионизации L_3-оболочки - от магния до рубидия, при ионизации M_5-оболочки - от галлия до осмия и т.д. Следствием этих ограничений является то, что в каждой части Периодической системы имеется характеристический набор или серии наиболее заметных при обычных экспериментальных условиях оже-переходов.

Оже-спектры имеют также многочисленные небольшие пики, в основном связанные с малоинтенсивными оже-переходам, а в сплавах, смесях и других многокомпонентных материалах, очевидно, всегда имеется вероятность перекрытия оже-линий одного или нескольких элементов. Если, как в случае переходных 3d-металлов, имеется несколько заметных переходов, то всегда можно найти среди них один переход, свободный от наложений, однако проблемы могут возникнуть в том случае, когда происходит совпадение положений единственного оже-пика легкого элемента и интенсивного пика, принадлежащего тяжелому элементу.

Примеры такого наложения дают хлор и аргон с молибденом, бор с ниобием, сера с цирконием и углерод с рутением. Если возникают сомнения, лучше всего использовать методы вычитания спектров, при которых стандартный "чистый" спектр вычитается из сомнительного спектра.



Дифференциальные оже-спектры а - KLL серии; б - LMM серии

Тонкая структура оже-линий

Тонкую структуру оже-спектра часто можно наблюдать как для металлов, так и для неметаллов. Она может быть обусловлена либо химическими эффектами, либо эффектами конечного состояния. Как правило, структуру, обусловленную влиянием химических эффектов, можно наблюдать в обычной ЭОС с электронным возбуждением, однако структуру, связанную с конечным состоянием или эффектами локализации дырки, можно зарегистрировать при более высоком энергетическом разрешении в интегральном или недифференциальном режиме записи спектра с использованием рентгеновского возбуждения.
Энергия связи электронов на óстовном уровне, который подвергается ионизации, может изменяться с изменением химического окружения, приводя к смещению последующего оже-перехода. Если атомы данного элемента находятся на поверхности в более чем одном химическом состоянии, то возможно появление тонкой структуры оже-линии благодаря этому механизму.

Пики плазмонных потерь

Любой электрон с достаточно высокой энергией, проходя через твердое тело, может возбудить одну из мод коллективных колебаний в море электронов проводимости. Эти колебания имеют частоты, характерные для данного вещества в твердотельном состоянии, и поэтому для их возбуждения необходима вполне определенная энергия. Если электрон потерял количество энергии, равное одному из этих характерных значений энергий, то говорят, что он испытал плазмонные потери. Внутри твердого тела потери энергии называются "объемными" плазмонами. Поскольку электроны, испытавшие плазмонные потери энергии, могут в дальнейшем еще терять энергию аналогичным способом, то в спектре будет виден ряд равноудаленных пиков потерь с уменьшающейся интенсивностью.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры

Первичная структура

Остовные уровни

Структура пиков óстовных уровней является непосредственным отражением электронной структуры атома никеля. Излучение MgKa (1253,6 эВ) имеет достаточную энергию для зондирования óстовных уровней никеля вплоть до 2s-оболочки. Из рисунка сразу видно, что пики óстовных уровней имеют различные значения интенсивности и ширины и что ни один из s-уровней не является дублетом.

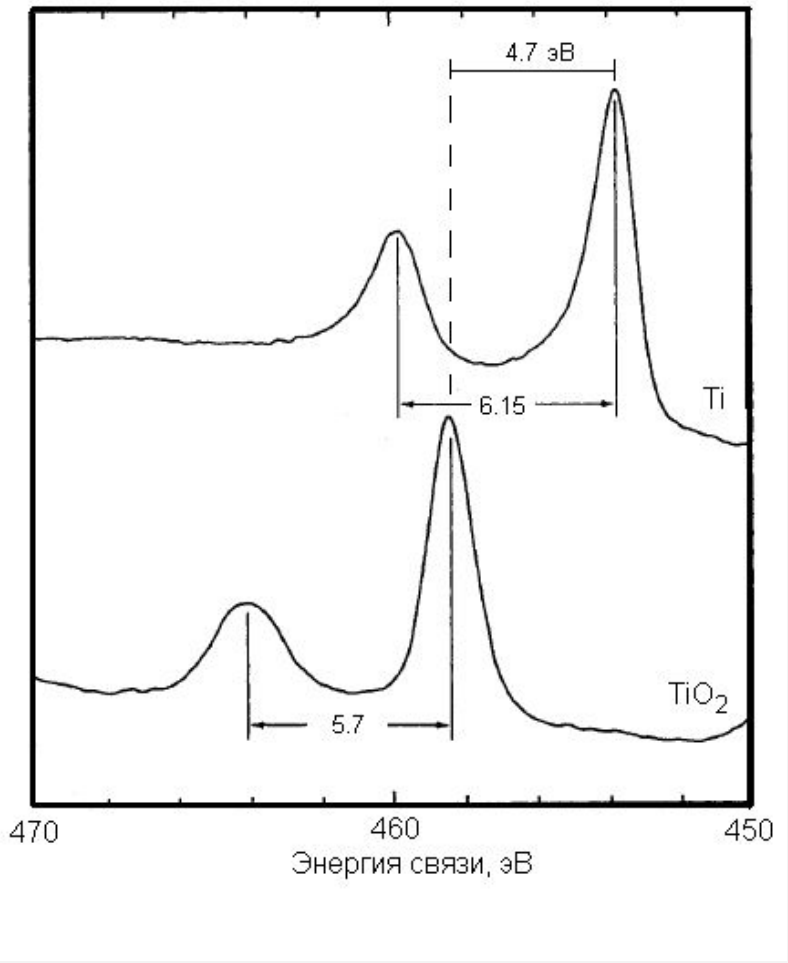
Параметры спин-орбитального расщепления

Подуровень	j	Отношение площадей пиков
s	1/2	-
p	1/2, 3/2	1:2
d	3/2, 5/2	2:3
f	5/2, 7/2	3:4

Дублеты возникают благодаря спин-орбитальной jj-связи и называются спин-орбитальными дублетами. При $l > 0$ возможны два состояния, различающиеся квантовым числом j ($j = l \pm s$). Разность энергий этих двух состояний ΔE_j соответствует "параллельному" и "антипараллельному" расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона. Это расщепление может составлять несколько электрон-вольт. Для данной оболочки ΔE_j (n и l фиксированы) увеличивается с ростом Z, а также с уменьшением l при постоянном n. Относительная интенсивность пиков в дублете определяется отношением их степени вырождения $(2j\ 1)$

Химические сдвиги óстовных уровней

Неэквивалентные атомы одного и того же элемента в твердом теле дают пики внутренних уровней с измеряемой разностью энергий связи. Этой разности было дано название "химический сдвиг". Неэквивалентность атомов может обусловливаться различием формального состояния окисления, различием в молекулярном окружении, различием местоположения в решетке и т.д.



Химические сдвиги оже-линий

Очевидно, что для оже-процессов, в которых конечные вакансии возникают на óстовных уровнях, изменения химического состояния, вызывающие химические сдвиги фотоэлектронных линий, будут также приводить к химическим сдвигам оже-линий. Однако величина химического сдвига оже-линии часто значительно больше величины химического сдвига фотоэлектронной линии. Поэтому разность между оже- и фотоэлектронными химическими сдвигами возникает вследствие различия энергий релаксации в конечном состоянии различных химических состояний.

Вторичная структура спектров

Вторичную структуру спектров обусловливают рентгеновские сателлиты, духи, сателлиты встряски, сателлиты стряхивания и мультиплетное расщепление. Первые два компонента были обсуждены ранее.

Мультиплетное расщепление

Мультиплетное расщепление пиков óстовных уровней может возникать, когда система имеет неспаренные электроны на валентных уровнях. Мультиплетное расщепление уровней, отличных от s-уровня, является более сложным из-за дополнительного запутывания ситуации связью с орбитальным угловым моментом. Мультиплетное расщепление велико для 4s-уровней редкоземельных металлов (неспаренные электроны на валентных 4f-уровнях), и его можно также наблюдать в спектрах органических радикалов, у которых свободный электрон относительно локализован.

Сателлиты "встряски"

Для валентных электронов в атоме удаление óстовного электрона вследствие фотоэмиссии проявляется в увеличении эффективного заряда ядра. Этот основной возмущающий фактор приводит к существенной реорганизации валентных электронов (называемой релаксацией), которая может заключаться в возбуждении одного из электронов на более высокий свободный уровень ("встряска"). Энергия, необходимая для этого перехода, не передается первичному фотоэлектрону, и, таким образом, двухэлектронный процесс приводит к дискретной структуре фотоэлектронного пика в области низкой кинетической энергии (сателлиты "встряски"). Было обнаружено, что аналогичные примеры в твердых телах намного сложнее, за исключением органических систем. Сопряженные и особенно ароматические системы дают сателлиты "встряски" с интенсивностью вплоть до 5-10% от интенсивности основного пика.

Сателлиты "стряхивания"

В процессе, аналогичном "встряхиванию", валентные электроны могут полностью ионизоваться, то есть возбуждаться в несвязанное состояние непрерывного спектра. Этот процесс, называемый "стряхиванием", оставляет ион с вакансиями как на óстовном уровне, так и на валентном.

Дискретные сателлиты "стряхивания" редко различимы в твердых телах, поскольку

а) энергетическое расстояние от основного фотоэлектронного пика, большее, чем для сателлитов "встряхивания", это означает, что эти сателлиты имеют тенденцию располагаться в области широкого неупругого хвоста;

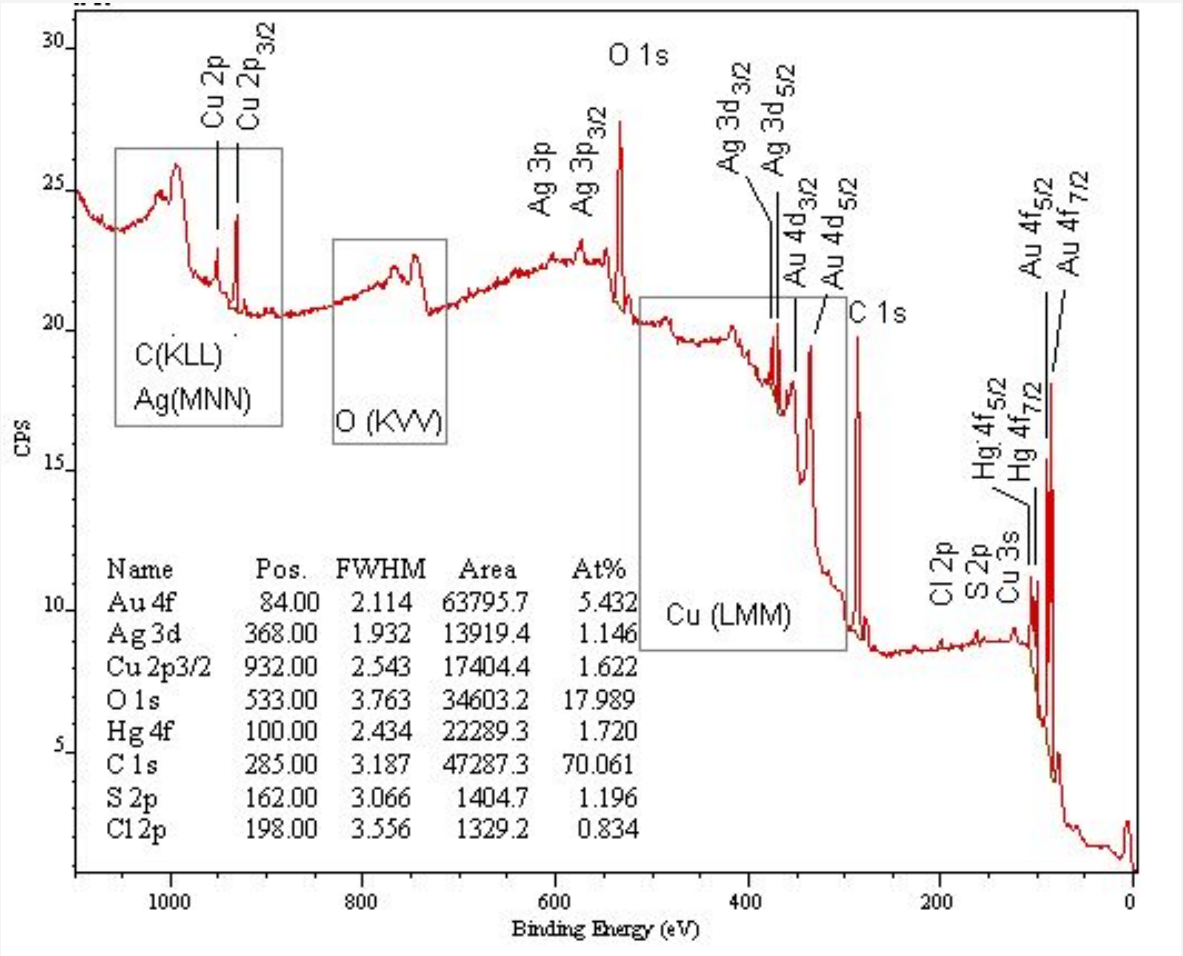
б) переходы с дискретных уровней в континуум дают просто увеличение интенсивности (то есть широкие плечи), а не дискретные пики.

Компенсация статической зарядки исследуемой поверхности

Первое, что необходимо сделать при анализе спектра - устранить последствия статической зарядки образца, если они имели место. Такая необходимость возникает, если образец представляет собой диэлектрик или металл, лишенный контакта с заземлением. Для этого необходимо воспользоваться реперным пиком с известной энергией связи и вернуть ему его истинное значение. При этом все остальные пики также примут свои истинные энергии связи. Общепринятым реперным пиком является 1s линия углерода органических загрязнений поверхности, которая относится к CH_2-, CH_3-группам и имеет энергию 285 эВ (метод внешнего стандарта от поверхности). В случае внешнего стандарта от добавки на поверхности находится элемент, значение энергий для пиков которого точно известны. В этом случае весь спектр сдвигается таким образом, чтобы пик подуровня этого элемента занял правильное значение. Саму зарядку в процессе эксперимента устраняют, освещая анализируемую поверхность потоком низкоэнергетических электронов, интенсивность которого подбирают экспериментально, таким образом, чтобы реперный пик занял правильное место на энергетической шкале. Дополнительным подтверждением правильности положения фото-электронного пика является его полная ширина на половине высоты (ПШПВ). ПШПВ минимальна, если пик занимает свое истинное значение, и больше, если это не так. Также следует отметить, что фотоэлектронные пики проводников, имеющих контакт с заземлением, на практике имеющих электрический контакт с манипулятором образца, изначально занимают правильное положение, и компенсация статической зарядки не требуется.

В случае диэлектриков, в отсутствие компенсации статической зарядки происходит не

Сопоставляя фотоэлектронные пики с табличными значениями, легко выделить наличие меди, серебра, золота, ртути, а также кислорода, углерода, серы и хлора. Оже-серии соответствующих элементов выделены прямоугольниками. Как видно из рисунка, возможно наложение оже-серий и фотоэлектронных пиков друг на друга.



Name	Pos.	FWHM	Area	At%
Au 4f	84.00	2.114	63795.7	5.432
Ag 3d	368.00	1.932	13919.4	1.146
Cu 2p3/2	932.00	2.543	17404.4	1.622
O 1s	533.00	3.763	34603.2	17.989
Hg 4f	100.00	2.434	22289.3	1.720
C 1s	285.00	3.187	47287.3	70.061
S 2p	162.00	3.066	1404.7	1.196
Cl 2p	198.00	3.556	1329.2	0.834