

# 电子能量损失谱

朱林繁 编著

1914 年的 Franck-Hertz 实验开创了用电子碰撞方法研究原子分子能级结构的新实验方法。1957 年, K. Siegbahn 发展了现代的高分辨电子能谱学 (X 射线光电子能谱, XPS), 并在此基础上发现了核心电子的结合能与化学环境有关, 即化学位移。1962 年, D. W. Turner 发展了紫外光电子能谱法 (UPS)。比这稍晚些时候, 在 J. Geiger、E. N. Lassettre、S. Trajamar、C. E. Brion、F. H. Read 等人的努力下, 发展了高分辨的电子能量损失谱学, 使其成为了研究原子分子能级结构和动力学的强有力工具。

## 一、实验目的

1. 对原子分子的激发态能级结构有一个直观的认识, 加深对已学知识的掌握。
2. 通过观察允许跃迁与禁戒跃迁, 加深对原子激发的选择定则的认识和理解。
3. 通过分析不同跃迁的强度, 了解不同跃迁的激发几率。
4. 了解高分辨快电子能量损失谱仪的工作原理, 增加对大型科研装置的感性认识, 增强对科研的兴趣。

## 二、实验原理

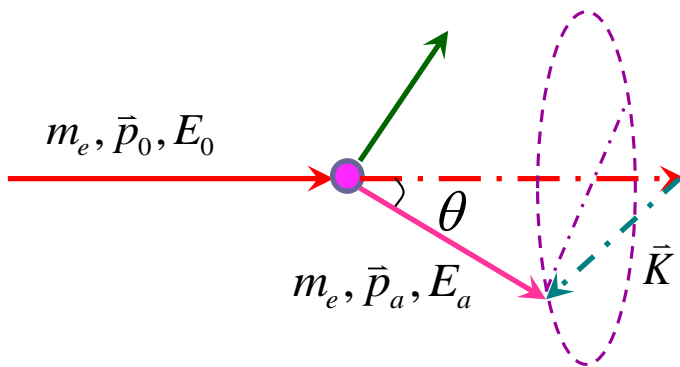


图 1 电子碰撞运动学

电子能量损失谱是采用电子束作为探针, 研究原子分子能级结构和动力学的一种实验方法。当电子和原子分子碰撞时, 非弹性散射过程中入射电子传递其部分动能给原子分子, 由能量守恒可知, 这部分动能就等于原子分子的激发能。所以通过测量非弹性散射过程中的电子能量损失值, 就可获得原子分子的激发态

能级结构。

设入射电子的能量为  $E_0$ , 电子和原子的质量分别为  $m_e$  和  $M$ , 散射角为  $\theta$ , 如图 1 所示。则由能量和动量守恒定律可得, 当发生非弹性散射时, 散射电子的能量  $E_a$  为:

$$E_a = [1/(m_e + M)^2] \{ (M^2 - m_e^2)E_0 - (m_e + M)ME_j + 2m_e^2 \cos^2 \theta E_0 + 2m_e \cos \theta E_0 [m_e^2 \cos^2 \theta + (M^2 - m_e^2) - (m_e + M)ME_j/E_0]^{1/2} \} \quad (1)$$

这里  $E_j$  为原子分子的激发能。由动量守恒可知电子传递给原子分子的动量平方为:

$$K^2 = p_0^2 + p_a^2 - 2p_0 p_a \cos \theta \quad (2)$$

。由于电子的质量远远小于原子分子的质量, 即  $m_e \ll M$ , 在通常的快电子碰撞实

验中满足  $1 \ll E_0/E_j \ll M/m_e$ ，在小角度有  $E_a \cong E_0 - E_j$ ，也即发生非弹性散射时的入射电子的能量损失值  $E$  近似为原子分子激发能：

$$E = E_0 - E_a \approx E_j \quad (3)$$

于是通过测量电子被原子分子散射的能量损失谱可以直接得到原子分子的各个激发能量，从而可以确定它们的激发态能级结构。这就是电子能量损失谱方法 (Electron Energy Loss Spectroscopy)，简称为 EELS。按照这种原理建造的测量装置称为电子能量损失谱仪。

对于高能带电粒子与原子分子的碰撞，可以用广义振子强度 (GOS) 来描述电子碰撞实验的跃迁几率：

$$f_{0j}(K) = \frac{2E_j}{K^2} |\varepsilon_j(K)|^2 \quad (4)$$

式中  $E_j$  代表末态为激发态  $j$  的能量 (相对于初态)， $K$  指电子的动量转移， $|\varepsilon_j(K)|$  称为跃迁矩阵元：

$$|\varepsilon_j(K)|^2 = \left| \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 \quad (5)$$

式中  $\psi_0$  是原子分子的初态波函数， $\psi_j$  表示激发态的波函数， $i$  是对原子或分子中  $v$  个电子求和， $\vec{r}_i$  是靶的第  $i$  个电子的坐标矢量。

实际上将上式中  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i}$  项 Taylor 展开，其零阶项为初末态波函数的直接积分，由波函数的正交性，零阶项为零；动量转移很小的情况下，我们可以只保留一阶项，为：

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_{0j}(K) \approx \frac{2E_j}{|K|^2} \left| \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v (i\vec{K} \cdot \vec{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 = 2E_j \left| \frac{i\vec{K}}{K} \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v \vec{r}_i \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 = 2E_j \left| \hat{K} \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v \vec{r}_i \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 \quad (6)$$

上式中  $\hat{K}$  是动量转移的矢量方向，最右边  $\left| \hat{K} \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v \vec{r}_i \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \psi_j \left| \sum_{i=1}^v z_i \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2$  是电偶

极跃迁矩阵元，也即在动量转移很小 (趋于零) 的情况下所能够发生的跃迁 (跃迁几率不为零) 为电偶极跃迁，这也就是我们《原子物理》中所熟知的选择定则，或者更严格地叫做光学 (或电偶极) 选择定则。在快电子碰撞的情况下，在动量转移趋近于零时的激发过程就等价于光吸收过程 (也即光激发过程)，对应的动量转移趋于零的实验条件叫做光学极限条件。在快电子碰撞的情况下，动量转移最小的情况是零度角散射，所以零度角获得的电子能量损失谱就等价于光吸收谱，而且此时只有电偶极跃迁矩阵元不为零的跃迁才能够被观察到，也即只能观察到光学允许跃迁。以  $LS$  耦合情况为例，其电偶极选择定则为：

$$\begin{cases} \Delta(\sum l_i) = \pm 1 & (7.1) \\ \Delta S = 0 & (7.2) \\ \Delta L = 0, \pm 1 & (7.3) \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \neq 0) & (7.4) \end{cases}$$

公式 (5) 展开后，与动量转移平方的高次项对应的跃迁矩阵元有电单极、电四极、电八极等矩阵元。在动量转移比较大的情况下，考虑到展开式中有动量转移平方的高次幂，它们的贡献会凸现出来。而对应这些跃迁的选择定则跟公式 (7) 中给出的并不一样，但是 (7.2) 仍是遵守的。因此，我们利用电子能量损失谱仪

除了可以测量光学（电偶极）允许跃迁外，还可以测量光学禁戒跃迁，这是电子能量损失谱的一个很大的优点。测量偶极禁戒跃迁的实验条件是动量转移较大，这对应大角度散射情况。

### 三、实验装置

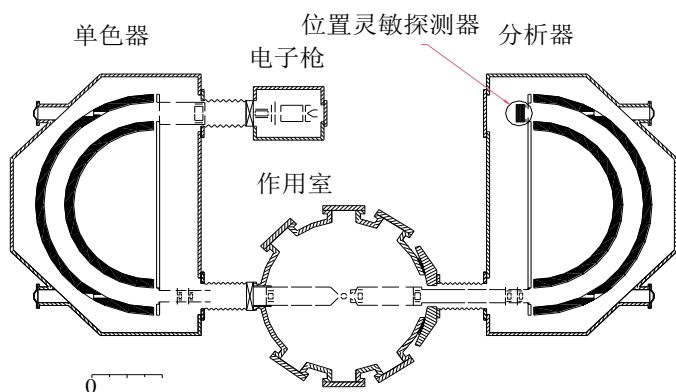


图2 电子能量损失谱仪

图2是本实验所用的高能量分辨快电子能量损失谱仪结构图。它是由电子枪(产生一定能量的电子束)、单色器(减少电子束的能量分散,提高能量分辨率)、作用室(通入待测原子分子气体或蒸汽与电子发生作用)和分析器(测量散射电子能量)以及一系列高低压供电系统、位置灵敏探

测器、计算机在线数据获取和控制电子学系统、磁屏蔽系统及真空系统组成。电子枪产生一定能量(1—5keV)的电子束,灯丝热发射的电子能量服从玻尔兹曼分布,因此在加热温度 2000K 时发射的电子束的能量分辨约 0.5eV,比较大。该装置用单色器使电子束能量分散进一步减小到 50meV。其基本原理是采用两个半球,外球加负电压,内球加正电压,这样由小孔限制的、相当于从一个点垂直入射的电子束就在内外球之间发生偏转。显然,入射电子束中能量较大的电子不容易偏转,在半球出口处落在靠近外球的一侧。相反地,入射电子束中能量较小的电子偏转容易,在半球出口处落在靠近内球的一侧。由简单的电磁学知识推导可以得出,电子在出口处距球心的距离与其进入半球的能量是线性关系。如果我们在半球的出口处放置一个小孔,这样就相当于从入射电子束中挑出了能量分散很小的一部分电子束(借用光学的术语,单一波长的光叫单色光,所以这一能量分析仪器叫单色器,相当于获得单一能量的电子束),这就是单色器的基本工作原理。由于这里我们只是采用静电来获得单能化的电子,所以这里用的单色器叫静电型半球能量分析器。实际上,电子束在半球内的偏转距离与它的能量成反比,所以如果采用低能电子入射,可以预期获得单色程度更好的电子束,也即提高了谱仪的能量分辨。实际上就是采用电子光学透镜减速电子束,使其进入半球的能量(也叫通过能)为 10—50eV,这里减速比为 100。单能器出来的电子经 100 倍加速恢复到原来的能量 1—5keV 后,进入作用室与原子分子碰撞。分析器与单色器相同,通过能一样,工作完全对称,最后由基于微通道板和一维电阻阳极的位置灵敏探测器记录通过分析器到达的电子。

由于分析器与单色器的工作点完全对称,考虑到非弹性散射的电子已经传递一定能量给原子分子,它将通不过能量分析器。为了探测非弹性散射电子,在能量分析器及其前面的透镜上加了一个加速电压。当该加速电压的数值等于非弹性散射电子传递给原子分子的能量时,就只有该非弹性散射电子通过能量分析器。我们可以自动扫描该加速电压(简称扫描电压),也即从零开始一个台阶一个台阶的增加该加速电压的值,当扫描电压等于原子分子的激发能时,就会测量到非弹性散射电子的计数。实际上,扫描电压和计数是由计算机控制自动扫描的。我们以扫描电压为

横坐标，测量到的散射电子计数做纵坐标，就会得到原子分子的激发能谱，也即电子能量损失谱。

本装置的能量分析器可以围绕碰撞点转动，这样在零度角测量的电子能量损失谱只由光学允许跃迁组成。而在大角度测量到的能量损失谱则既包括光学允许跃迁，也包含光学禁戒跃迁。

#### 四、实验内容

电子能量损失谱的实验内容包括测量氦原子的电子能量损失谱、数据处理和结果分析等几部分。测谱过程分为以下几个步骤：

- 1、在 2 度设置测量能谱区域。起始电压为 19V（对应电子能量损失值 19eV），能谱宽度设置为 6eV，扫描次数为 3 个来回。
- 2、在 2 度调节气体流量为 1sccm，对应气压约  $4 \times 10^{-4}$  Pa，并测谱，把文件名起为 2deg.txt。
- 3、把角度转到 8 度，调节气体流量为 5sccm，气压约为  $3 \times 10^{-3}$  Pa，设置区间不变，扫描次数改为 5 个来回，并测谱，把文件名起为 8deg.txt。

在测谱过程完成后，紧接着的数据处理过程分为：

- 1、通过网络导出数据。
- 2、用专有的数据处理软件处理原始数据，获得电子能量损失谱。
- 3、把所测谱中的最高峰标定为氦原子的  $1s^2\ ^1S_0 \rightarrow 1s2p\ ^1P_1$  跃迁。

#### 五、数据分析

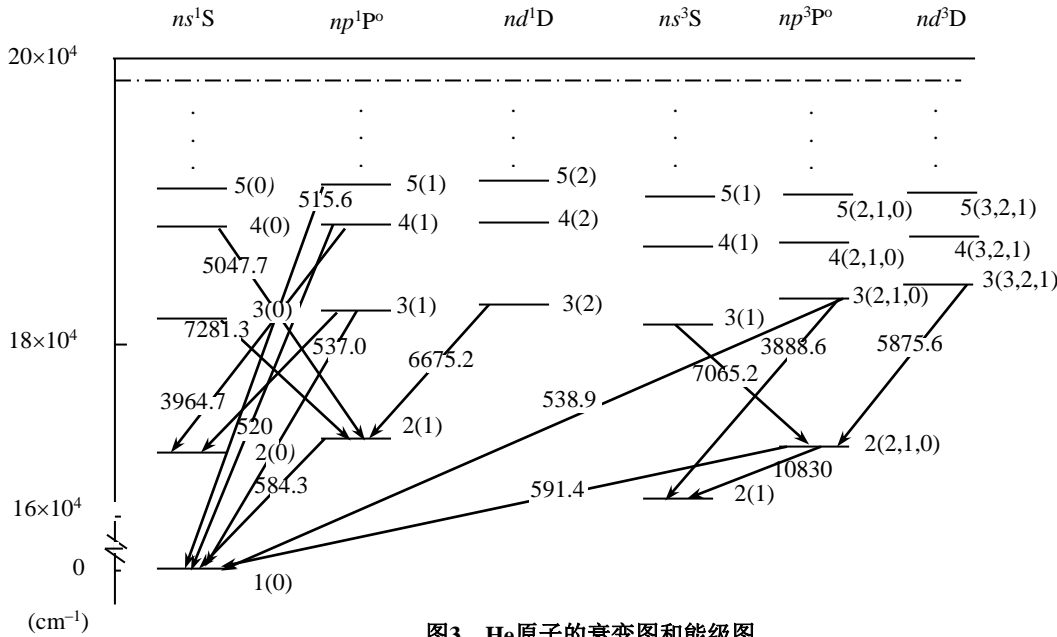


图3 He原子的衰变图和能级图

图 3 给出了氦原子的能级图，标定所观测能谱，并给出对应每一跃迁的激发能量。图中纵坐标给出的单位是  $\text{cm}^{-1}$ ，所画箭头给出的是单位为埃。

#### 六、思考题

- 1、由图 3 所示能级图中  $1s^2\ ^1S_0 \rightarrow 1snp\ ^1P_1, n = 2 - 4$  跃迁的能级位置标定所观测

能谱，并标识谱中所有峰。

2、根据实验结果估算  $1s^2^1S_0 \rightarrow 1s2p^1P_1$  跃迁在  $2^\circ$  角和  $8^\circ$  角的截面比。

3、试总结里德伯系列（例如  $1s^2^1S_0 \rightarrow 1snp^1P_1, n=2-\infty$ ）的跃迁规律。

4、已知氦原子的电离能为  $24.6\text{eV}$ ，确定  $1s^2^1S_0 \rightarrow 1snp^1P_1, n=2-5$  的量子数亏损，并总结其规律。已知量子数亏损由下式计算：

$$E_j = I - \frac{13.6}{(n-\mu)^2} \quad (8)$$

这里  $E_j$  为原子的激发能量， $I$  为电离能， $n$  为主量子数， $\mu$  为量子数亏损。注意这里所用单位为电子伏（eV）。

## 七、注意事项

1、由于零度角进入分析器的电子包括碰撞后的电子，也包括没有作用的电子，而且后者的数目要远远大于前者的数目。如果设置区域不合适，让未作用电子（或弹性散射电子）进入探测器，这么大的束流会打坏探测器。同样，零度角的散射截面较大，过大的气压导致过大的计数也会损伤探测器。所以调节气压和设置区间应放在大角度，以免误操作而损坏仪器。

2、电子能量损失谱仪是一台大型科研仪器，可调节旋钮很多，如果误调可能会丢失束流，造成以后实验的困难。所以动任何旋钮之前都应该在记录本上记录其原有值。