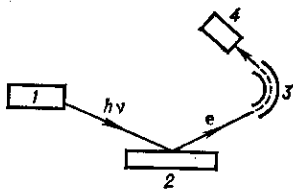


верхности твёрдого тела, характере хим. связей и др. взаимодействий атомов образца.

В электронных спектрометрах (рис. 1), используемых в Р. с., на образец воздействуют излучением рентг.

Рис. 1. Схема электронного спектрометра: 1 — источник излучения; 2 — образец; 3 — электронный энергоанализатор; 4 — детектор.



трубки (обычно линии $AlK\alpha$ или $MgK\alpha$ с энергиями квантов соотв. 1486 и 1254 эВ) или рентг. синхротронным излучением. Выбитые электроны попадают в электронный энергоанализатор, к-рый разделяет их по $\mathcal{E}_{кин.}$. Монохроматич. пучки электронов попадают в детектор, измеряющий интенсивность пучков. Т. о. получают рентгеноэлектронный спектр — распределение рентг. фотоэлектронов по их кинетич. энергиям, максимумы в нём — спектральные линии — отвечают определ. атомам (рис. 2); максимумы иногда сливаются. Отд. линии обозначают символом элемента,

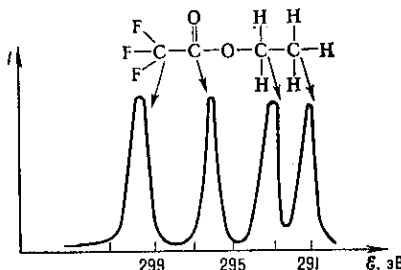


Рис. 2. Рентгеноэлектронный спектр C 1s этилфтороацетата.

рядом с к-рым указывают уровень энергии фотоэлектрона (напр., линия C 1s означает: электроны вылетают с уровня 1s углерода).

Р. с. позволяет исследовать все элементы (кроме H) при содержании их в образце $\sim 10^{-5}$ г (пределы обнаружения элемента с помощью РЭС 10^{-7} — 10^{-9} г). Относит. содержание элемента может составлять доли процента. Образцы могут быть твёрдыми, жидкими или газообразными.

Величина $\mathcal{E}_{св.}$ электрона внутр. оболочки атома А в хим. соединений определяется эфф. зарядом Z_A этого атома и электростатич. потенциалом U , создаваемым всеми др. атомами соединения:

$$\mathcal{E}_{св.} = kZ_A + U$$

(k — коэф. пропорциональности). Значение $\mathcal{E}_{св.}$ сравнивают с энергией связи аналогичного электрона в стандартном веществе (кристаллич. модификации данного элемента) и вводят понятие хим. сдвига $\Delta\mathcal{E}_{св.}$. Знак $\Delta\mathcal{E}_{св.}$ определяет знак эфф. заряда Z_A атома А в хим. соединениях; значение $\Delta\mathcal{E}_{св.}$ пропорционально Z_A . Поскольку эфф. заряд Z_A зависит от степени окисления атома А, характера соседних атомов и геом. структуры соединения, по $\Delta\mathcal{E}_{св.}$ можно также определять природу функциональных групп, степень окисления атома, способ координации лигандов и т. д.

Энергии связи электронов атомов функциональных групп практически не зависят от типа хим. соединения, в к-ром находится данная функциональная группа. В табл. приведены значения $\mathcal{E}_{св.}$ для нек-рых функциональных групп и лигандов. Относит. интенсивность максимумов, соответствующих разл. функциональным группам (или лигандам), пропорциональна числу таких групп в соединении. Напр., в $Na_2[Fe(CN)_6NO]$ интенсивность линии N1s группы CN в 5 раз выше, чем линии N1s группы NO, что может быть использовано

Энергии связи электронов центрального атома в некоторых функциональных группах и лигандах

Тип соединения	Уровень энергии	$\mathcal{E}_{св.}$, эВ
RC(O)OH	C1s	289,5
RC(O)OM	—	289,0
R ₂ COH	—	286,7
R ₂ CO	—	288,0
M ₂ CO ₂	—	289—290
Карбиды	—	282—283
Бориды	B1s	188—189
MNO ₂	N1s	408—407
MNO ₂	—	403,6—404,6
RNO ₂	—	406,0
R ₄ N ⁺	—	401—402
NH ₃	—	400,4
MNCN	—	398,5
MCN	—	390,2—399
Нитриды	—	397—398
M ₂ SO ₄	S2p	169—170
M ₂ SO ₃	—	167—168
Сульфиды	—	161—162
M ₂ PO ₄	P2p	133
Фосфиды	—	128—130
MClO ₃	Cl2p	206—207
MClO ₄	—	208—209
Хлориды	—	198—200
Силициды	Si2p	99—100

для определения числа разл. функциональных групп (лигандов) в соединении. Значения $\mathcal{E}_{св.}$ в самом лиганде закономерно зависят от особенностей хим. соединения; напр., в случае аниона $\mathcal{E}_{св.}$ его внутр. электронов растёт с увеличением электроотрицательности связанного с ним катиона. Хим. сдвиг $\Delta\mathcal{E}_{св.}$ увеличивается с ростом степени окисления атома.

Увеличение (уменьшение) $\mathcal{E}_{св.}$ электронов внутр. оболочек соответствует уменьшению (увеличению) электронной плотности на рассматриваемом атоме. Так, следует ожидать повышения энергии связи электронов в атомах-донорах, поскольку электронная плотность донора смещается к атомам координац. сферы, атомы-акцепторы, напротив, принимают часть электронной плотности от центр. атома, вследствие чего $\mathcal{E}_{св.}$ его электронов уменьшается.

Р. с. — один из осн. методов определения состава поверхности, он широко используется при изучении адсорбции, катализа, коррозии и т. д. Применение РЭС для этих целей основано на прямой зависимости интенсивности I_A линий изучаемых атомов А от их концентрации C_A в поверхностном слое толщиной 2—3 нм, сопоставимой с длиной свободного пробега λ электрона в веществе без взаимодействия с др. электронами:

$$I_A = C_A \sigma_A \lambda,$$

где σ_A — сечение фотоионизации с соответствующего уровня энергии, определяющее вероятность ионизации этого уровня в атоме А. Для уровня энергии i атомов А и уровня k атомов В справедливо соотношение:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_{A(i)}/\sigma_{A(i)}\lambda_i}{I_{B(k)}/\sigma_{B(k)}\lambda_k}$$

Величины $\sigma_{A(i)}$, λ_i , $\sigma_{B(k)}$, λ_k можно рассчитать теоретически и на основе измеренных значений $I_{A(i)}$, $I_{B(k)}$ определить C_A/C_B . Надёжнее, однако, измерить отношение $I_{A(i)}/I_{B(k)}$ для нескольких известных значений C_A/C_B и экспериментально определить величину пост. множителя ($\sigma_{A(i)}\lambda_i/\sigma_{B(k)}\lambda_k = \text{const}$), а затем определять отношение концентраций по измеренным значениям $I_{A(i)}/I_{B(k)}$. Этот приём наз. методом градуировочных кривых.

Методами РЭС можно установить распределение концентрации элемента по глубине образца, для чего применяют, напр., травление поверхности пучками ионов Ag^+ , Kr^+ . С их помощью в течение 1 мин с поверхности образца удаляется слой толщиной до неск.