

Fotoelectronen Spectroscopie: een nieuwe analyse techniek.

R. Locht,[†] J. Delwiche[‡]

Abstract

Naast de infrarood-, raman- en ultraviolet spectroscopie is de laatste jaren de fotoelektronen spectroscopie een onmisbare onderzoekstechniek geworden voor de identificatie van onbekende stoffen. Onmisbare informatie in verband met de elektronen- en de moleculaire structuur kunnen door deze techniek worden verkregen. In bepaalde omstandigheden zijn ook kwalitatieve en kwantitatieve analyses mogelijk.

In de foto-elektronen spectrometrie wordt de bindingsenergie van de elektronen in een molecuul gemeten door de kinetische energie te bepalen die zij bezitten na ionisatie van het molecuul ten gevolge van monochromatische bestraling. Deze spectroscopie is gebaseerd op het "foto-elektrisch effect" van Einstein dat geformuleerd kan worden door :

$$h\nu = E + \frac{1}{2}mv^2 \quad (I)$$

waar $h\nu$ de energie is van de fotonen met een frequentie ν , E de bindingsenergie (en de ionisatie energie van het molecuul) en $\frac{1}{2}mv^2$ de kinetische energie van het vrijgekomen "elektron na het ionisatie proces. Volgens de fotonen energieën die worden gebruikt, kan men de foto-elektronen spectroscopie in twee gebieden verdelen:

Het eerste bestaat uit het gebruik van vacuüm ultraviolet (VUV) licht. De resonantie lijn 58,4 nm van helium (fotoenergie van 21,21 eV) is meestal gebruikt. De ontwikkeling van deze spectroscopie, waarbij alleen de valentie-elektronen betrokken zijn, is hoofdzakelijk het werk van D.W. Turner en zijn groep (Imperial College en de Universiteit van Oxford) (1). Dankzij W. C. Price en zijn medewerkers (2) werd de VUV fotoelektronen spectroscopie uitgebreid tot hogere energieën door het gebruik van de resonantie lijn 30,4 nm van het geïoniseerd helium (fotonenergie van 40,83 eV). In het andere gebied worden röntgenstralen gebruikt, waardoor ook de sterkst gebonden elektronen (of "core electrons") bij het ionisatie proces betrokken zijn. Deze röntgenfoto-elektronen spectroscopie werd geïnitieerd en ontwikkeld door K. Siegbahn en zijn medewerkers aan de Universiteit van Uppsala (3,4). Deze spectroscopie is vooral bekend onder de naam E.S.C.A., hetgeen de afkorting is van Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. In de Engelse literatuur worden deze foto-elektronen spectroscopie-technieken respectievelijk aangeduid door de afkortingen UPS en XPS. Buiten de hiervoor geciteerde publikaties, moeten het literatuuroverzicht van S.D. Worley (5) en het boek van A.D. Betteridge en A.D. Baker (6) worden vermeld. De laatste is hoofdzakelijk gewijd aan de analytische aspecten van de foto-elektronen spectroscopie. In dit artikel zal de vacuüm ultraviolet foto-elektronen spectroscopie beschreven worden. Op de röntgenfoto-elektronen spectroscopie zal in een hierop volgend artikel nader ingegaan worden.

Techniek

De eerste figuur geeft de apparatuur van een VUV foto-elektronen spectrometer schematisch weer. Het bestaat voornamelijk uit een lichtbron, een ionisatiekamer waar de interactie foton-molecuul (in gasfase) plaats vindt, een analyser, een elektronmultiplier en een teller. Het signaal kan geregistreerd worden op een recorder of door een veelkanaals analyser voor verdere dataverwerking in een computer.

Lichtbronnen. De meest voorkomende lichtbronnen zijn continu ontladingen in een capillair tussen metalen elektroden van aluminium of wolfram. Deze ontladingen in helium produceren alleen de 58,4 nm resonantie lijn. Door in de lamp spanning en druk van helium te veranderen, kan ook de 30,4 nm resonantie lijn van het

[†] Robert Locht: (32) Studeerde scheikunde aan de Universiteit van Luik, zijn wetenschappelijk werk bestaat uit studie van metastabiele ionen gevormd in een massa spektrometer. Hij is nu Eerste Assistent aan het Département de Chimie Générale et de Chimie Physique aan de Universiteit van Luik.

[‡] Jacques Delwiche: (33) Studeerde Scheikunde aan de Universiteit van Luik. Zijn Wetenschappelijk werk bestaat uit Massa discriminatie in de ionenbron van een massa spektrometer, het gebruik van monochromatische elektronen voor het bestuderen van de ionisatie door middel van een massa spektrometer. Constructie van fotoelektronen spektrometers en een ultraviolet monochromator. Hij is nu Chercheur Qualifié bij de "Fonds National de la Recherche Scientifique"

geïoniseerd helium verkregen worden. Het is van het grootste belang zeer zuiver helium te gebruiken. Elk spoor van onzuiverheid doet parasiet lijnen verschijnen, waarvan de Lyman α van waterstof de meest hinderlijke is. Voor bepaalde doelen (7) is het mogelijk de resonantie lijnen te gebruiken van de andere edelgas-sen. De eerste tabel geeft een lijst van de lijnen die gebruikt worden in de VUV foto-elektronen spectroscopie.

Analysatoren. Het meest gebruikt worden elektrostatische analysatoren: 127° cilindrische (8), 180° hemisferische (9), plan parallel (10) en cilindrische spiegel (11). Ofschoon daarvan de 127° cilindrische analysator de voorkeur blijkt te genieten, werd het hoogst oplossend vermogen verkregen met de 180° hemisferische analysator. Door een nauwkeurige keus van de geometrische parameters, laat de cilindrische spiegel niet alleen een goed oplossend vermogen en een hoge transmissie toe, maar ook een hoekonafhankelijkheid van de foto-elektronen distributie. Het foto-elektronen spectrum wordt verkregen door de spanningen op de elektroden continu te variëren. Op deze manier worden de elektronen van verschillende energieën gefocaliseerd.

Inlaat systeem. Het te onderzoeken monster wordt onder gasvorm bestudeerd. Vloeistoffen en vaste stoffen moeten een voldoende hoge dampdruk hebben. In de ionisatiekamer mag een druk heersen van 10 tot 200 mTorr. Ten gevolge van elastische botsingen tussen elektronen en moleculen kunnen hogere drukken aanleiding geven tot een verlies van het oplossend vermogen. Bovendien kunnen electronmultipliers niet werken bij drukken hoger dan 10^{-4} Torr.

Calibratie van de spectra. Het is theoretisch mogelijk de spanningen op de elektroden van de analisator zo te regelen dat de electronen energie direct gemeten kan worden. Vanwege de adsorptie van het gas op de oppervlakten ontstaan er echter contact potentialen. Dit verschijnsel maakt het noodzakelijk om tegelijk met de te bestuderen stof een ijkgas in de spectrometer te brengen. Gewoonlijk is dit één van de edelgassen die gekenmerkt zijn door twee lijnen die respectievelijk toegeschreven worden aan het $^2P_{3/2}$ - $^2P_{1/2}$ doublet van de grondtoestand van net ion (figuur 2). In de tweede tabel zijn de ionisatie energieën van de edelgassen gegeven die voor ijking gebruikt worden.

Tabel I. Voornaamste lijnen gebruikt in de VUV-foto-elektronen spectroscopie.

Gas	Golflengte (nm)	Energie	
		eV. Foton ⁻¹	J.mol ⁻¹ x 10 ⁻⁴
He I	58,432	21,218	204,726
He II	30,378	40,812	393,783
Ne I	73,587	16,848	162,561
	74,368	16,671	160,853
Ar I	104,819	11,828	114,125
	106,667	11,623	112,147
Kr, I	116,489	10,643	102,691
	122,365	10,132	97,761
H I (Ly)	121,561	10,199	98,407

Tabel II. ' Ionisatie energieën van de edelgassen.

Gas	Ionisatie energieën			
	eV. Atoom ' $^2P_{3/2}$	' $^2P_{1/2}$	J.mol ⁻¹ x 10 ⁻⁴ $^2P_{3/2}$	' $^2P_{1/2}$
He	24,581	-	237,159	-
Ne	21,567	21,664	208,080	209,016
Ar	15,759	15,937	152,044	153,761
Kr	14,000	14,665	135,073	141,489
Xe	12,130	13,436	117,031	129,632

Verband tussen de foto-elektronen spectra en de elektronen structuur

Ten gevolge van de foton-molecuul interactie, is er energie door het molecuul geabsorbeerd en die kan omgezet worden in ionisatie van het molecuul en kinetische energie van het vrij gekomen elektron. Gelijktijdig kan het gevormd ion vibrationeel en rotatiëneel aangeslagen worden. De totale energie balans luidt dus :

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - (IE)_i - (VE)_{i,v} - (RE)_{i,v,j} \quad (\text{II})$$

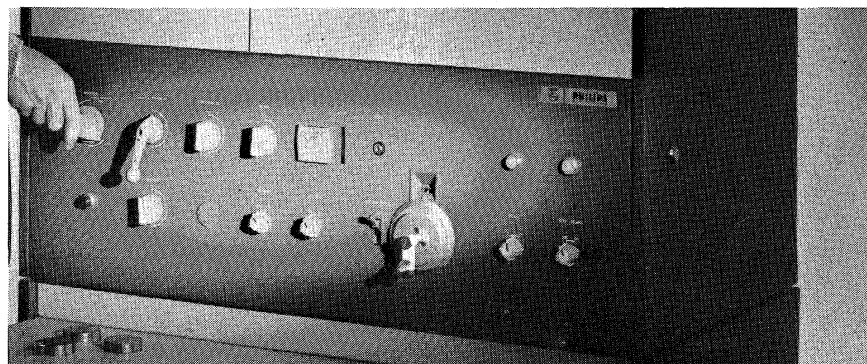
waar $(IE)_{i,v}$, $(VE)_{i,v}$ en $(RE)_{i,v,j}$ respectievelijk de ionisatie energie is van de elektronische toestand i , de vibratoire toestand (i,v) en de rotatoire toestand (i,v,j) . Het zijn "Franck-Condon" overgangen. Dit wil zeggen: tijdens de overgang naar de aangeslagen toestanden blijven de kernafstanden constant. Voor een tweeatomig molecuul is dit principe geïllustreerd in figuur 3. Ook het nauwe verband dat er bestaat tussen de elektronen structuur, de potentiaal curven en het foto-elektron spectrum van het bestudeerde molecuul is hier aangeduid. Vergelijking (II) geldt ook voor polyatomische moleculen. Zodoende kan het fotoelektron spectrum voor de identificatie van een stof gebruikt worden. Het is dus een belangrijke techniek in het fysico-chemisch arsenaal dat de analytisch- en vooral organisch-chemici ter beschikking staat.

De belangrijkste informatie die door het foto-elektron spectrum gegeven worden zijn de elektronen structuur en de verschillende ionisatie energieën van het molecuul. Hier is het van belang onderscheid te maken tussen de "adiabatische" en "verticale" ionisatie energie. De eerste staat in verband met de aanslag van het molecuul in de grondtoestand naar de grondtoestand van het ion. De tweede staat echter in verband met de meest waarschijnlijke overgang, dit is in het algemeen de overgang van de grondtoestand naar een vibratoire- en rotatoire aangeslagen toestand van het ion. In sommige gevallen zijn deze beide ionisatie energieën gelijk. In het foto-elektronen spectrum van polyatomische moleculen, waar de elektronen banden vaak overlappen, wordt meestal de verticale ionisatie energie gemeten.

Toepassingen en beperkingen

Een van de voornaamste toepassingen van 'de foto-elektronen spectroscopie is het volgen van de evolutie van de energie niveaus van een molecuul, uit een homologe serie, onder invloed van substituenten. Op deze manier werden talrijke interactie verschijnselen waargenomen tussen σ -bindingen en tussen π -bindingen en "lone-pair" elektronen van heteroatomen. Deze laatste interacties manifesteren zich in het spectrum door splitsingen van elektronische banden. De afstand tussen de in tweeën gesplitste banden is een maat voor de intensiteit van de interactie (12). Er werden ook belangrijke verschuivingen waargenomen voor de bindingsenergieën van σ -elektronen onder invloed van perfluoratie ("Chemical Shifts") (13). Bepaalde problemen die in verband staan met sterische hinderingen werden ook door de foto-elektronen spectroscopie opgelost.

Onderzoekstechniek voor de identificatie van onbekende stoffen.



Hoewel tot nu toe de foto-elektronen spectroscopie niet specifiek georiënteerd is op het oplossen van analytische problemen, kan men echter de volgende opmerkingen maken

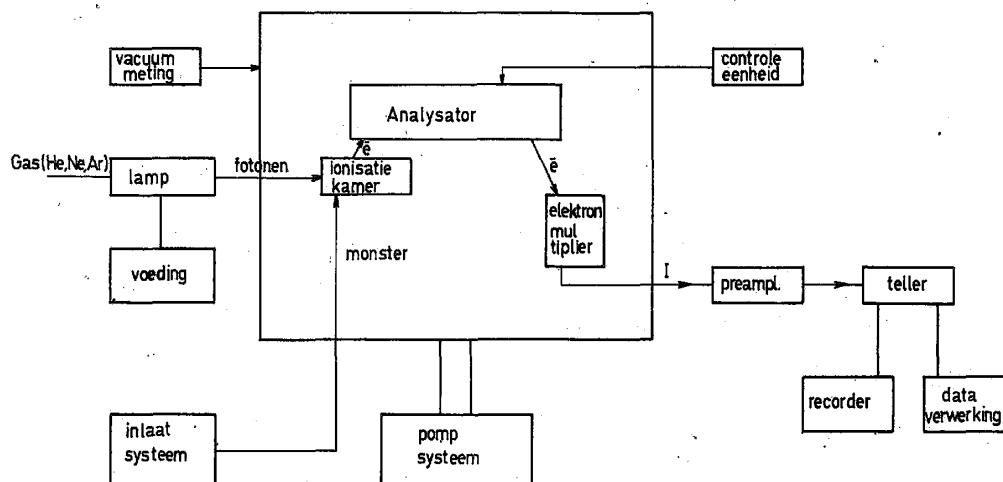
Kwalitatieve analyse. Door het nauwe verband tussen de foto-elektronen spectra en de elektronen structuur van het molecuul, bezit iedere stof haar eigen spectrum dat voor haar identificatie gebruikt kan worden evenals infrarood-, raman- en ultraviolet spectra.

De vibronische banden die elk spectrum vormen zijn echter vaak zeer talrijk en zodoende is bij de analyse van een complex samenstelsel van meerdere stoffen een overlap van een of meer banden te verwachten. Daarom moet de foto-elektronen spectroscopie beschouwd worden als een identificatie methode die bij voorkeur toegepast kan worden op zuivere stoffen die verkregen worden door een scheiding van de componenten van een mengsel.

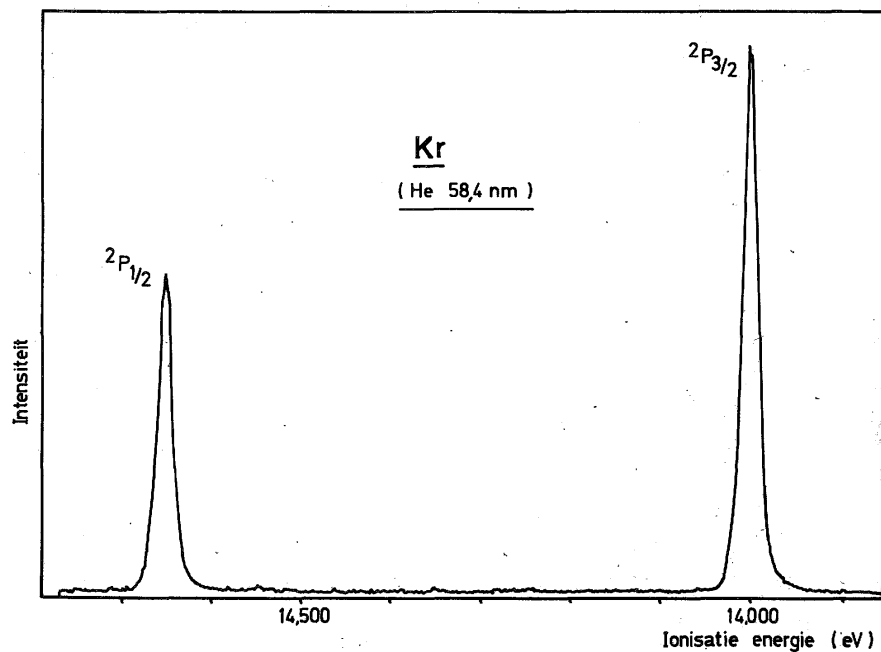
Kwantitatieve analyse. De condities waar-in een foto-elektron spectrum opgenomen wordt zijn zodanig dat de intensiteit van het spectrum direct evenredig is met de dichtheid van de stof in de ionisatiekamer. Zo is na een voorafgaande calibratie van het instrument in principe een kwalitatieve analyse van een complexe samenstelling mogelijk.

Gevoeligheid. Voor het verkrijgen van een bruikbaar spectrum volstaat een monster van enkele milligrammen. Toch kan de foto-elektronen spectroscopie niet beschouwd worden als een techniek voor de analyse van sporen. Het schijnt niet dat deze techniek ooit de gevoeligheid van de massa spectrometrie zal bereiken.

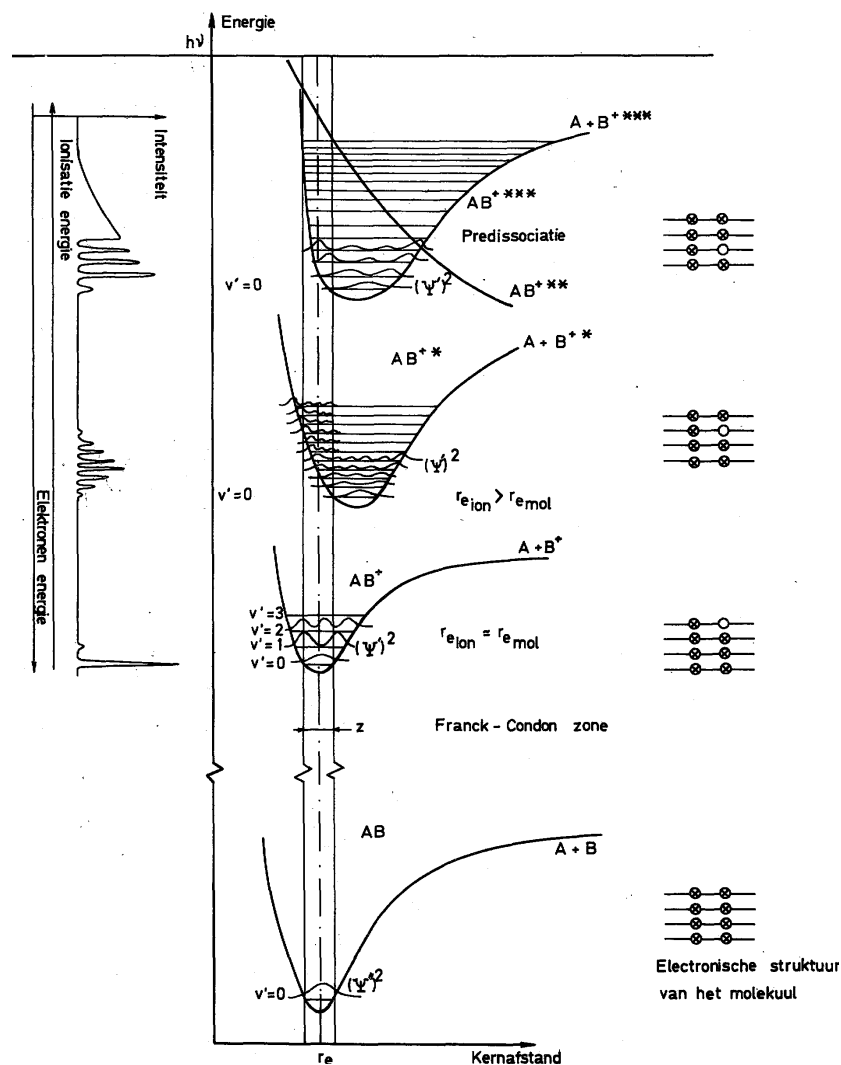
Figuur 1. Schema van een foto-elektronen spectrometer.



Figuur 2. Foto-elektronen spectrum van het $2P_{3/2}-2P_{1/2}$ doublet van krypton.



Figuur 3. Illustratie van het verband tussen het foto-elektron spectrum, de betrokken potentiaal curven en de elektronen structuur van een tweeatomig molecuul.



References

1. D. W. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Ed., London (1970).
2. W. C. Price, *Molecular Spectroscopy IV*, P. W. Hepple Ed., London, Institute of Petroleum (1970), pp. 221.
3. K. Siegbahn, E. S. C. A., *Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy in Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Uppsaliensis*, Ser. GV, vol. 20, Uppsala 1967.
4. K. Siegbahn, E. S. C. A., *Applied to free molecules*, North Holl. Publ. Co, Amsterdam, 1971.
5. S. D. Worley; *Chem. Rev.* 71 (1971) 295.
6. A. D. Baker, D. Betteridge, *Photoelectron spectroscopy, chemical and analytical aspects*. Pergamon Press, Oxford, 1972.
7. J. E. Collin, J. Delwiche, P. Natalis, in *Electron Spectroscopy*, D. A. Shirley Ed., North Holl. Publ. Co., Amsterdam, 1972.
8. D. L. Ames, J. P. Maier, F. Watt, D. W. Turner, *Farad. Disc. Chem. Soc.* 54 (1972), te verschenen.
9. G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. McDowell, D. A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 802.
10. J. H. Eland, C. J. Danby, *J. Sci. Instr.* Ser 2,1 (1968) 406.
11. J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2766.
12. D. A. Sweigart, D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5592,5599.
13. C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1451 en 1466.