

Elektronenspectroscopie: een analysetechniek voor het bestuderen van oppervlakken

Met behulp van de elektronenspectroscopie kan men de verschuivingen in de bindingsenergieën van elektronen meten. Dit levert belangrijke gegevens op voor de structuurbepaling.

R. Locht en J. Delwiche

Gedurende het academisch jaar 1972-1973 werd er aan de Faculteit der Natuurwetenschappen van de Universiteit van Luik een serie lezingen gehouden over het onderwerp "De Elektronen Spectroscopie toegepast op de Scheikunde en Natuurkunde (E.S.C.A.)". De leiding van deze lezingen werd toevertrouwd aan professor dr. Carl Nordling, die ze verdeeld heeft tussen zijn verschillende medewerkers. Deze lezingen zullen in dit artikel in het kort worden samengevat.

Professor dr. Carl Nordling, hoogleraar in de atoom- en molecuulfysica aan het Instituut voor Natuurkunde van de Universiteit van Uppsala, heeft aan de hele ontwikkeling deel genomen van de E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). In de laatste jaren is zijn onderzoek ook georiënteerd op zachte röntgen spectra en laserspectroscopie. Hij hield twee lezingen om het onderwerp in te leiden. Vanuit het standpunt van de bindingsenergieën kan men in een molecuul twee grote categorieën elektronen onderscheiden (zie figuur 1). In de eerste plaats zijn er de elektronen die deel uitmaken van de moleculaire banen (molecular orbitals). Deze elektronen zijn zwak gebonden, dat wil zeggen, hun bindingsenergieën liggen tussen enkele elektron-volts en enkele tientallen elektron-volts (eV). In het algemeen zijn deze moleculaire banen verdeeld over alle atomen die het molecuul vormen. De andere categorie elektronen, gekarakteriseerd door hoge bindingsenergieën, maken deel uit van banen met een hoofdzakelijk atomaire karakter (atomic Orbitals). Hun bindingsenergieën liggen tussen honderd elektron-volt en enkele duizenden elektron-volts. In dit energiebereik worden de röntgenstralen gebruikt. In tabel I zijn de voornaamste lijnen opgenomen waarmee in E.S.C.A. wordt gewerkt. De E.S.C.A.-techniek wordt toegepast in de Studie van vaste Stoffen zowel als voor vrije moleculen. Ze is hoofdzakelijk gericht op de Studie van de elektronen van de laatste categorie. Hoewel deze elektronen gebonden zijn aan een bepaald atoom van het molecuul, is hun bindingsenergie beïnvloed door de aard van de naburige atomen. De verschuivingen (chemical shifts) die daaruit voortvloeien kunnen worden gemeten en hun grootte is een belangrijk gegeven voor de fysico-chemici. Ze kunnen bijdragen tot het oplossen van vele structuur-problemen in de analytische en organische scheikunde.

De specifieke instrumentele problemen.

Deze werden behandeld door dr. Kjell Hamrin, lector aan het Instituut voor Natuurkunde. Hij besprak de verschillende Instrumenten die op het ogenblik op de markt zijn.

Een fotoelektronen spectrometer bruikbaar voor E.S.C.A. bestaat hoofdzakelijk uit een bron voor röntgenstralen die gemaakt worden door het beschieten van een metalen anode met een elektronen bundel, een ionisatiekamer, een energie analysator, een detector en een controle en een gegevensverwerkingssysteem. Bij de Studie van vaste Stoffen gebruikt men ultrahoog vacuüm (10 tot 10⁻¹⁰ Torr) om verontreiniging van de oppervlakken te vermijden.

In tegenstelling met de VUV fotoelektronen spectroscopie, zijn de lijnen, afkomstig van röntgenbronnen, niet monochromatisch. De aanwezigheid van satelliet lijnen maakt het E.S.C.A. spectrum ingewikkeld. Deze moeilijkheid werd onlangs opgelost door een speciale monochromator. Deze bestaat uit een gebogen kristal (opstelling van Rowland). In de nabije toekomst zal ook Synchrotron straling gebruikt worden, hetgeen de keuze van de golflengte mogelijk, maar het gebruik van ingewikkelder monochromatoren noodzakelijk maakt. Dr. Hamrin benaderde ook de problemen die in verband staan met de toepassingen van E.S.C.A. in de anorganische scheikunde en de kwalitatieve analyse. Ionaire Stoffen kunnen door E.S.C.A. bestudeerd worden. Zo is het mogelijk de evolutie na te gaan van de atomaire niveaus van chloor, zwavel, fosfor, bijvoorbeeld, en de valentie toestanden en de krachtvelden die er op werken af te leiden.

Hoewel er geen cijfers zijn die de gevoeligheid van E.S.C.A. als analysetechniek aanduiden, kan men

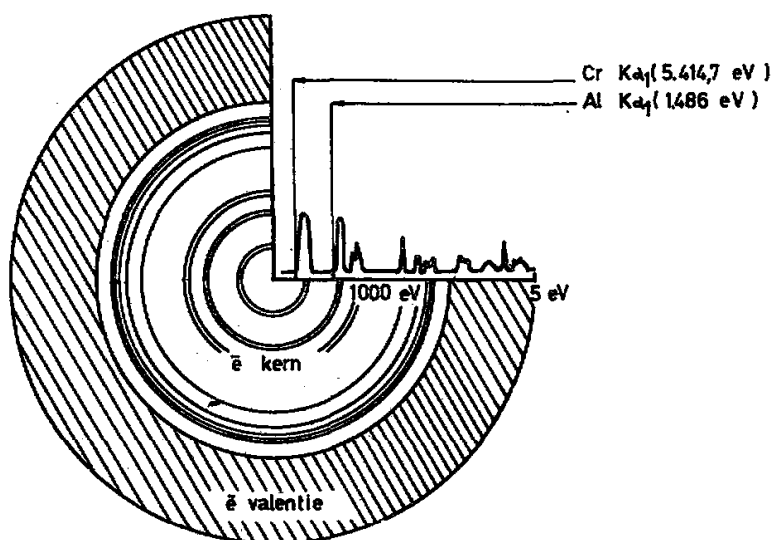
deze toch hoog gevoelig noemen. Het is mogelijk bruikbare spectra te verkrijgen van een monster van enkele milligrammen. Zo is het mogelijk, tussen de zowat 180 atomen die het molecuul B12 vormen, nog de 3s en 3p niveaus van cobalt waar te nemen. Maar de E.S.C.A. is eerst en vooral een analyse-techniek voor het bestuderen van oppervlakken.

Het wordt algemeen aangenomen dat de diepte van het ontleed gebied $100\text{\AA}$ bedraagt: de oppervlakte is enkele mm. Het is algemeen gebruikelijk de experimentele gegevens te toetsen aan de theorie. Dr. Ulrik Gelius, wetenschappelijk medewerker uit Nordling's groep, sprak over de diverse aspecten die aan dit onderzoek verbonden zijn.

Theoretische aspecten.

Verschuivingen worden gebruikt in de berekening van de verschuivingen van de atomaire energie niveaus (chemical shifts). In de eenvoudigste berekeningen worden de verschuivingen beschouwd als gevolg van de verandering van de elektrostatische energie van de kernelektronen onder de invloed van de gedelocaliseerde valentie-elektronen. De ladingsverdeling moet dan berekend kunnen worden, hetgeen in grote moleculen niet altijd mogelijk is.

Figuur 1: Lijnen die in ESCA-fotoelektronen spectroscopie gebruikt worden.



Andere rekenmethodes zijn gebaseerd op Pauling's model van de valentie binding of op de additiviteit van de verschuivingen die het gevolg zijn van de aanwezigheid van bepaalde groepen. Een ander aspect van de vergelijkingen tussen theorie en experiment is de berekening van de relatieve intensiteiten van de elektronenbanden na het verdwijnen van kern- en valentie-elektronen. Het theoretisch model doet een beroep op de relatieve fotoionisatie doorsneden van de atomaire energie niveaus en op de atomaire ladingen zoals zij verkregen zijn door de berekening van moleculaire banen (ab initio of CNDO/2). In het algemeen is de overeenkomst goed voor eenvoudige moleculen, zoals stikstof, en grotere moleculen, zoals C_3O_2 , SF_6 en $\text{HO}_6\text{C}_6\text{H}_6$ bij voorbeeld.

Dr. Bernt J. Lindberg is lector en groepsleider aan het Instituut voor Natuurkunde. Hij werkt in het bijzonder aan de toepassingen van E.S.C.A. in de organische scheikunde.

Door het meten van energieniveaus van de kernelektronen worden informatie verkregen over de interatomaire bindingen in een molecuul.

In tegenstelling met de VUV fotoelektronen spectroscopie is de E.S.C.A. niet gevoelig voor sterische hinderingen. Door het gebruik van E.S.C.A., zijn vele moleculaire structuurproblemen opgelost, die er bestonden in verband met de oxydatie-toestand van bepaalde atomen. De chemische verschuivingen staan onder andere in

verband met de oxydatie toestand van de atomen. Zo werd deze techniek dan ook met succes toegepast op de Studie van metaaloppervlakken. De Problemen die hiermee in verband staan werden door Dr. Jan Hedman, lector en leider van de groep die zich vooral bezig houdt met de Studie van band structuren en oppervlakten van vaste stoffen.

Een van de talrijke technische moeilijkheden is het verkrijgen van absoluut schone oppervlakken. Bijzondere technieken, zoals ionen bombardement, werden ontwikkeld voor de reiniging van de oppervlakken.

De evolutie van de metaaloppervlakken kan gevolgd worden door het bandspectrum op te nemen van het oxyde en van het zuivere metaal. De calibratie van de energieschaal brengt soms veel moeilijkheden.

Auto-ionisatie.

Dr. Torsten Bergmark, wetenschappelijk medewerker, is hoofdzakelijk werkzaam op het gebied van moleculaire spectra verkregen door elektronenbundelen UV excitatie. Hij sprak over een onderwerp dat niet op het gebruikelijk gebied van E.S.C.A. ligt, namelijk de auto-ionisatie. De absorptie van een hoog energetisch foton door een atoom of een molecuul, leidt niet altijd naar een directe ionisatie. Het komt voor dat het atoom of molecuul in een zeer hoog aangeslagen neutrale toestand (boven een ionisatie toestand) achtergelaten wordt, waarna het spontaan een elektron vrij laat. Een dergelijk stapswijs ionisatie proces wordt auto-ionisatie genoemd. De Studie van auto-ionisatie maakt een betere kennis mogelijk van de zeer hoog aangeslagen toestanden van de atomen en moleculen, waarin voornamelijk de fysici geïnteresseerd zijn. Dr. Bergmark gaf ook een korte lezing over het gebruik van minicomputers in E.S.C.A. experimenten. Deze zijn noodzakelijk voor de gegevensverwerkingen, waaronder calibratie en normalisatie van de spectra, deconvolutie voor verbetering van het oplossend vermogen en het uitschakelen van de effecten die veroorzaakt zijn door de satelliet lijnen. Het gebruik van de veelkanalen detector, die de uitreespleet van de analysator vervangt, maakt een minicomputer noodzakelijk om de synchronisatie van het opnemen van de spectra mogelijk te maken.

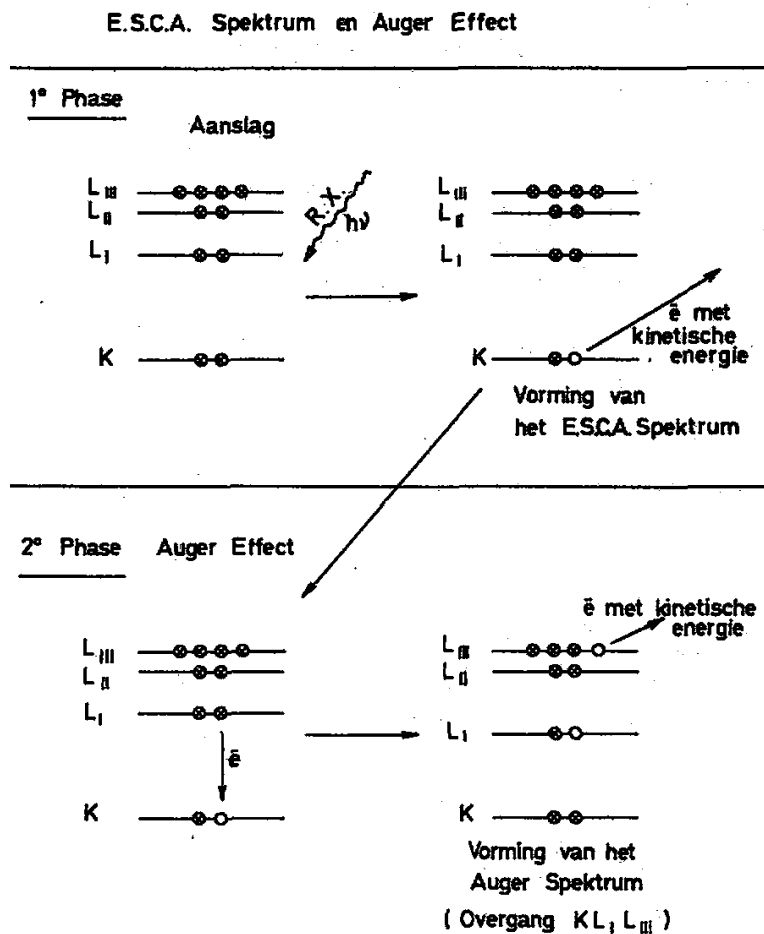
Auger spectroscopie.

Om deze serie lezingen te besluiten sprak Dr. Lars Werme, medewerker van Dr. Bergmark, over Auger spectroscopie (zie figuur). Door het uitstoten van kernelektronen, uit een K schil bijvoorbeeld, komt er een plaats vrij voor een minder gebonden elektron (uit een L schil bijvoorbeeld). Als resultaat van deze elektronenovergang komt er energie vrij in de vorm van fotonen (fluorescentie). Het kan voorkomen dat deze energie ook gedeeltelijk benut wordt om een valentie-elektron te verwijderen. Een dergelijk proces is bekend onder de naam van Auger effect. Het gevormd ion is dubbel geladen. Het spectrum is onafhankelijk van de energie van de gebruikte röntgenstraal. De Auger spectroscopie wordt toegepast op gassen en vaste Stoffen. Door deze techniek werden veel informatie verkregen over elektronen-toestanden in molecuulionen. In het geval van oppervlakte-analyse is deze techniek bruikbaar voor dieptes van 4 tot 20 Å. Ze is dus aanbevolen voor de studies van de katalytische eigenschappen van vaste Stoffen, voor de analyse van dunne lagen en voor het fundamenteel onderzoek.

Tabel 1. Röntgenstralen gebruikt in E.S.C.A.

anode(lijn)	Energie(eV)
Mg K	1253,6
Al K	1486,6
Cr K ₁	5414,7
Cu K ₁	8047,8
Mo K ₁	17479,3
Ag K ₁	22162,9

Figuur 2: Schema van het Auger effect.



Robert Locht: (32) Studeerde scheikunde aan de Universiteit van Luik, zijn weten-schappelijk 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 ultra violet monochromator. Hij is nu Chercheur Qualifié bij de "Fond National de la Recherche Scientifique"