

# Fotoelektronska spektroskopija

L. Klasinc, B. Kovač i B. Ruščić

DK 543.42

Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb



*LEO KLASINC* viši je naučni suradnik Instituta »Ruđer Bošković« i izvanredni profesor Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Rođen je 1937, završio je studij na Tehnološkom fakultetu 1960. i doktorirao 1963. u Zagrebu. Od 1961. zaposlen je u Institutu »Ruđer Bošković«, gdje danas vodi Laboratorij za kemijsku kinetiku. Područje istraživanja: organske molekule u elektronski pobuđenim stanjima, zavisnost svojstava molekula o elektronskoj strukturi metodama kvantne kemije i spektroskopije.



*BRANKA KOVAČ* rođena je u Zagrebu, gdje je i diplomirala na Kemijskom odjelu Prirodoslovno - matematičkog fakulteta 1973. Od tada radi u Institutu »Ruđer Bošković« u Odjelu fizičke kemije na izradi magistarskog rada s područja fotoelektronske spektrometrije.



*BRANKO RUŠČIĆ*, rođen je 1952. u Rijeci. Završio je gimnaziju u Rijeci 1970, a sada je apsolvent Kemijskog odjela Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Od 1973. bavi se u Institutu »Ruđer Bošković« fotoelektronskom spektroskopijom, na čemu će i diplomirati.

Spektroskopije elektrona, dakle takve pri kojima se određuje sastav smjese elektrona s obzirom na njihovu energiju, relativno su nove spektroskopske metode. U nizu mogućih metoda s obzirom na način dobivanja mjenjenih elektrona — fotoelektronskom spektroskopijom zvat će se ona gdje se za tu svrhu primjenjuje elektromagnetsko zračenje. Te se opet s obzirom na energiju toga zračenja dijele na ultraljubičastu (UPS ili UVPS) i rendgensku (XPS) fotoelektronsku spektroskopiju, koja je povezana s Auger-spektroskopijom (AS) u kojoj se mjere sekundarni elektroni oslobođeni u rezonanciji s prijelazom vanjskih elektrona u »rupu« u unutrašnjoj elektronskoj ljusci. Ako su objekt ispitivanja pojedinačne molekule (tj. uzorak u plinskoj fazi), odgovarajuća se fotoelektronska spektroskopija zove još i molekularna.

U osnovi fotoelektronske spektroskopije leži već dugo poznati fotoefekt (Einstein, 1905), pri kojem objekt obasjan zračenjem oslobađa elektrone ako je energija svjetlosti  $h\nu$  veća od energije ionizacije (ionizacijskog potencijala\*). Energija fotoelektrona ( $E_{kin}$ ) ne zavisi o intenzitetu svjetlosti, već samo o njenoj energiji prema izrazu

$$E_{kin} = h\nu - E_{il}$$

gdje je  $E_{il}$  prva (najniža) energija ionizacije. Zračenje energije veće od  $n$ -te energije ionizacije moći će prema tome oslobađati elektrone s  $n$  diskretnih kinetičkih energija. Mjerenje spektra takve smjese elektrona omogućuje dakle da se odredi  $n$  energija ionizacije uzorka prema

$$E_{kin} = h\nu - E_{ik} \quad k = 1, 2 \dots n \quad E_{in} \leq h\nu$$

Za uspješnu upotrebu toga izraza pobudno zračenje treba da je iste energije (monokromatsko), a  $E_{kin}$  mora biti određena što točnije, što ovisi o preciznosti i moći razlučivanja instrumenta. Ti su zahtjevi bolje ispunjeni za UV-zračenje, koje, međutim, ima nedostatak da može oslobađati elektrone samo iz relativno visokih energetske nivoa.

\* Izraz ionizacijski potencijal, koji se često upotrebljava, nije najsmretniji, jer ističe visinu potencijalne barijere koju elektron pri izlasku treba svladati umjesto energije koju za tu svrhu treba dovesti. Slično bi bilo kad bi energiju aktiviranja zvali aktivacijski potencijal.

Takvi se elektroni nazivaju vanjskim ili valentnim elektronima, a u molekulama je njihova energija i raspodjela opisana molekularnim orbitalama. Energija uobičajenih izvora UV-zračenja u fotoelektronskoj spektroskopiji (UPS) dane su u tablici 1. Te se linije u visokom intenzitetu mogu proizvesti ili mikrovalnim ili istosmjernim izbijanjem u

Tablica 1 — Izvori monokromatskog UV-zračenja

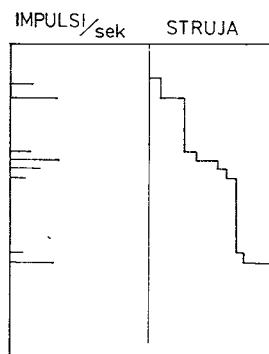
IZVORI	MONOKROMATSKIH FOTONA	
	(eV)	
He	21.21	
	4.0.78 (He <sup>+</sup> )	
H <sub>2</sub>	10.20	
Ar	11.83	11.62
Ne	16.85	16.66
Kr	10.64	10.03
Xe	9.57	8.43

razrijeđenim plinovima. Elektroni u unutrašnjim ljuskama (sržni elektroni — core electrons) znatno su više energije i njihovo se oslobađanje postiže tek primjenom X-zraka. Obično su to K $\alpha$ -linije metala, kao npr. MgK $\alpha$  (1253,6 eV), AlK $\alpha$  (1486,6 eV), pa sve do AgK $\alpha$  (22162,9 eV), koja je najviša pobudna energija dosad u upotrebi.

## INSTRUMENTACIJA

Molekularna fotoelektronska spektroskopija (MUPS) razvila se u posljednjih deset godina nakon nezavisnog pionirskog rada ruske (Vilesov i suradnici, 1961) i engleske (Turner i suradnici, 1963) skupine istraživača. Za razvoj XPS zaslužni su u prvom redu Siegbahn i suradnici (od 1956), koji su na to područje došli razvijanjem  $\beta$ -spektroskopije. Osnovna je razlika između ruske i engleske skupine, da je prva radila sa višelinijnskim svjetlom uz monokromator te s prozorom od LiF između uzorka i izvora zračenja, što je znatno ograničilo područje pobudne energije (< 11,8 eV). Većina spojeva u tom području ima tek prvu energiju ionizacije. Primjena diferencijalnog ispumpavanja omogućila je rad bez prozora i s izvorima više energije, što je dovelo do burnog razvoja te tehnike. Trenutno tri engleske\*, tri američke\*\* i jedna japanska\*\*\* tvrtka proizvode fotoelektronske spektrometre, a broj publikacija s tog područja eksplozivno raste (nedavno je pokrenut i poseban časopis — Journal of Photoelectron Spectroscopy).

Glavne komponente fotoelektronskog spektrometra jesu izvor zračenja, pumpe, analizator elektronske energije i sistem za detekciju. O izvorima zračenja već je rečeno. Ako je riječ o UV-sijalici, njena svjetlost prolazi kroz kvarcnu kapilaru, koja istodobno ima svojstvo kolimiranja zraka i propušta minimalnu količinu plina. U ionizacijskoj komori svjetlost pogađa atome, molekule ili površinu mjernog uzorka. Plin iz sijalice i ioni uzorka nepoželjni su u ionizacijskom prostoru, a još više u analizatoru. Zato se niz pumpi brine da unatoč stalnom dotoku čestica održi vakuum bolji od 10<sup>-6</sup> Torra. Za analizu energije oslobođenih elektrona postoje dvije načelno različite metode: *integralna*, koja se temelji na primjeni rešetaka s usporavajućim potencijalom, i *diferencijalna*, koja primjenjuje promjenljivo elektrostatsko ili magnetsko otklonsko polje, slično kao u spektrometriji masa. Pri integralnoj analizi svi elektroni energije veće od granične registriraju se, a smanjenjem usporavajućeg potencijala struja na kolektoru postaje sve viša. Pri diferencijalnoj analizi putanju kroz ulaznu i izlaznu pukotinu analizatora slijede za nametnuto polje samo elektroni određene energije i struja na kolektoru zavisi o njihovoj količini. Usporedba idealnog signala integralnog i diferencijalnog analizatora fotoelektrona prikazana je na slici 1. Integralni analizatori imaju još samo povijesno značenje, jer im je razlučivanje znatno slabije. Rad fotoelektronskog spektrometra s diferencijalnim analizatorom energije elektrona prikazat će se na primjeru instrumenta UVG3 tvrtke »Vacuum Generators«\*.



Slika 1 — Shematski prikaz signala integralnog i diferencijalnog analizatora elektrona

»Polukružni« analizator (u stvari kut iznosi 150°) toga spektrometra radi kao energetski filter, propuštajući samo elektrone energije HV, gdje je V razlika potencijala unutrašnje i vanjske polukugle elektrostatskog analizatora, a H konstanta koja ovisi o fizikalnim karakteristikama spektrometra.

\* Perkin-Elmer, Vacuum Generators i A. E. I. Ltd.

\*\* Varian Associates, McPherson i Hewlett-Packard.

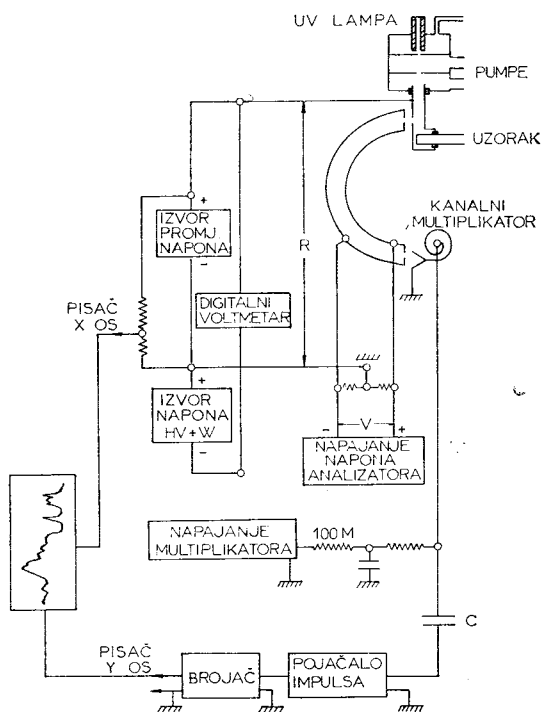
\*\*\* Jeolco.

\* Ovaj instrument — poklon vlade SR Njemačke Institutu »Ruder Bošković« — pušten je u pogon potkraj godine 1973.

Kao što je prikazano na slici 2, fotoelektroni iz uzorka usporavaju se ili ubrzavaju na energiju HV pomoću razlike potencijala koja postoji između ionizacijske komore i električkog centra polukugli. Ako je  $E_{kin}$  kinetička energija fotoelektrona i R usporavajući napon (negativan ako ubrzava), to daje

$$E_{kin} = (R + HV + W) \cdot e$$

gdje je W potencijal potreban da kompenzira prostorni naboj u zoni sudara (kolizije), a e naboj elektrona.



Slika 2 — Shema fotoelektronskog spektrometra UVG3

Kontrolna jedinica spektrometra UVG3 ima mogućnost uspostavljanja analizatorskih energija od 2, 5, 10, 20 i 50 eV, što odgovara vrijednostima V od oko 0,76, 1,9, 3,8, 7,6 i 19 volti. Pritom se miješnja i izlaz izvora koji inicijira korekcijski napon od minus HV+W (s obzirom na zemlju) u negativni kraj digitalnog voltmetra. Pozitivni kraj digitalnog voltmetra spojen je na usporavajući potencijal (također s obzirom na zemlju). Na digitalnom voltmetru očitava se  $R + HV + W = E_{kin}/e$ .

Obično treba izvršiti malu korekciju očitavanja na digitalnom voltmetru uzrokovanu promjenom W s uzorkom i karakteristikama UV-sijalice. S tom se svrhom simultano s uzorkom uvodi plin poznate energije ionizacije koji ne interagira s uzorkom (baždarni plin). Energija vezanja elektrona ili energija ionizacije jednaka je razlici energije upotrijebljene svjetlosti (izvora) i kinetičke energije fotoelektrona

$$E_i = h\nu - E_{kin}$$

Najvažniji parametri koji osim samog uzorka i izvora svjetlosti određuju izgled spektra, a time i kakvoću fotoelektronskog spektrometra, jesu moć razlučivanja i osjetljivost. Na žalost, ti parametri nisu međusobno nezavisni i povećani zahtjevi za jednim rezultiraju pogoršanjem drugog. Spomenuto je da analizator djeluje kao filter energije propuštajući samo elektrone energije  $E = HV$ . To nije sasvim točno, jer u praksi kroz analizator prolaze elektroni nekog područja  $E \pm dE$ , s tim da je

$$dE/E \approx \frac{dr}{2r} + \alpha^2$$

gdje je r radijus polukugli,  $\alpha$  polovina upadnog kuta elektrona (u radijanima) i dr širina pukotine (u istim jedinicama kao r), dE je, prema tome, polualna širina snimljenog signala uz pretpostavku beskonačno sitnog izvora i uskih linija uzorka. Uz danu geometriju dE/E je konstantan, pa se dE smanjuje linearno s E. Tako smanjenje energije analizatora smanjuje širinu linija i povećava razlučivanje do granice koja zavisi o izvoru svjetlosti i širini linija uzorka. Osjetljivost je, međutim, proporcionalna s  $E^2/E_{kin}$ , što ipak ne znači da će biti beskonačna za  $E_{kin} = 0$ . Vidi se da će povećanje moći razlučivanja ( $\sim 1/E$ ) imati za posljedicu drastično smanjenje osjetljivosti ( $\sim E^2$ ). Inače vrijedi da je

$$\frac{\text{osjetljivost za } E'_{kin}}{\text{osjetljivost za } E''_{kin}} = \frac{E''_{kin}}{E'_{kin}}$$

tj. osjetljivost raste smanjenjem kinetičke energije elektrona. Moć razlučivanja ostaje međutim, konstantna u čitavom području uz dani E.

Osjetljivost i moć razlučivanja UVG3 zavise znatno i o parametrima UV-izvora zračenja (tlaku, čistoći i vrsti upotrijebljenog plina).

Elektronska struja koja stvarno prolazi kroz izlaznu pukotinu reda je veličine  $10^{-13} - 10^{-16}$  A, tj. vrlo je slaba. U suvremenoj mjernoj tehnici takve se struje »pojačavaju« kanalnim multiplikatorom («channeltron»). Kanalni elektronski multiplikator mala je zakrivljena staklena cijev, kojoj je unutrašnja stijenka prevučena materijalom visokog otpora. Aplikacijom potencijala na njene krajeve pretvara se u kontinuiranu dinodu koja je električki analogna pojedinim dinodama konvencionalnih fotomultiplikatora zajedno s otporničkim lancem koji treba da odvoji pojedine dinodne potencijale.

Elektron koji ulazi u niskopotencijalni kraj kanalnog multiplikatora generira sekundarne elektrone pri sudarima sa stijenkaama cijevi. Ti se ubrzavaju duž cijevi dok opet ne pogode zid, što dovodi do izbijanja daljnjih sekundarnih elektrona. Taj proces proizvodi velik broj elektrona na pozitivnom kraju cijevi, pa tako kanalni multiplikator odgovara na ulazak jednog elektrona izlaznim pulsom od oko  $10^8$  elektrona u trajanju od oko 10 nanosekundi. Amplituda rezultirajućeg naponskog impulsa zavisi o vrijednostima otpora i kapaciteta anodnog kruga multiplikatora.

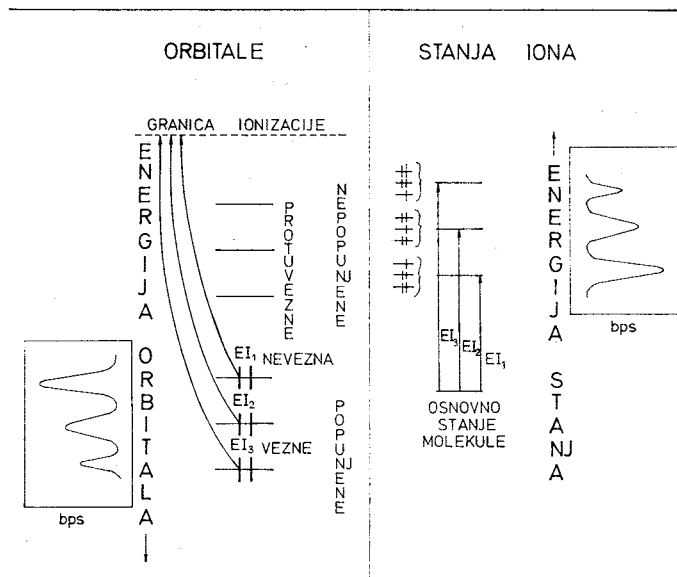
Kao što se vidi iz slike 2, ti impulsi ulaze u pojačalo preko istosmjernog izolirajućeg kondenzatora C, a zatim u analizator (E-kontrola). Taj propušta samo pulseve s amplitudom većom od E, koji se tada prevode u standardne impulse amplitude od 5 V i trajanja 500 nanosekundi te ulaze u brojač koji registrira njihov broj po sekundi (ratemeter). Njegov električni signal (y-os) u zavisnosti s promjenljivim naponom R (x-os) registrira x-y pisac kao fotoelektronski spektar ispitivanog uzorka.

## KARAKTERISTIKE FOTOELEKTRONSKIH SPEKTARA

Već je spomenuto da elektroni što ih mjeri fotoelektronska spektroskopija potječu iz diskretnih energetske nivoa uzorka koji se mogu opisati atomskim, odnosno molekularnim orbitalama. Model molekularnih orbitala predstavlja jednu od fundamentalnih koncepcija kvantne kemije molekula i omogućuje razumijevanje njihovih svojstava u zavisnosti o atomima koji je sačinjavaju. U najjednostavnijem prilazu tom modelu stacionarna stanja elektrona u molekuli mogu se prikazati linearnom kombinacijom orbitala atoma koji tu molekulu tvore. Uz pretpostavku da je fotoionizacija toliko brz proces da ga simultano ne prati reorganizacija jezgara atoma i preostalih elektrona molekule, razlika izbačenog elektrona i pobudnog zračenja bila bi jednaka energiji molekularne orbitale koju mjerni elektron napušta. Ta jednakost sadržaj je poznatog Koopmansova teorema, na osnovi kojeg se izračunata energije molekularnih orbitala upotrebljavaju u interpretaciji fotoelektronskih spektara.

Foton u stvari, reagira s molekulom u osnovnom stanju i, izbacujući jedan njezin elektron, prevodi je u jednostruko nabijeni ion koji može biti u osnovnom ili jednom od elektronski pobuđenih stanja. Model molekularnih orbitala svako elektronsko stanje iona opisuje oslobađanjem jednog elektrona iz popunjenih orbitala molekule. Prema tome broj mjernih fotoelektrona u zavisnosti o energiji može se shvatiti ili kao vjerojatnost njihova oslobađanja iz molekularne orbitale odgovarajuće energije ili kao vjerojatnost nastajanja iona u stanju dotične energije. Ako Koopmansov teorem vrijedi, obje su slike ekvivalentne, kao što je prikazano na slici 3. Na žalost, sve je više primjera koji pokazuju da se taj teorem treba oprezno primjenjivati.

Pri fotoionizaciji zbiva se brza interakcija između fotona i molekule u osnovnom, tj. elektronski i vibracijski nepobuđenom stanju (u uvjetima mjerenja najveća je vjerojatnost, naime, da se molekule nalaze u tom stanju). Energijom fotona generira se slobodni elektron i jedan ion. Slobodni će elektron imati najveću energiju ako se nastali



Slika 3 — Molekularne orbitale i ionska stanja

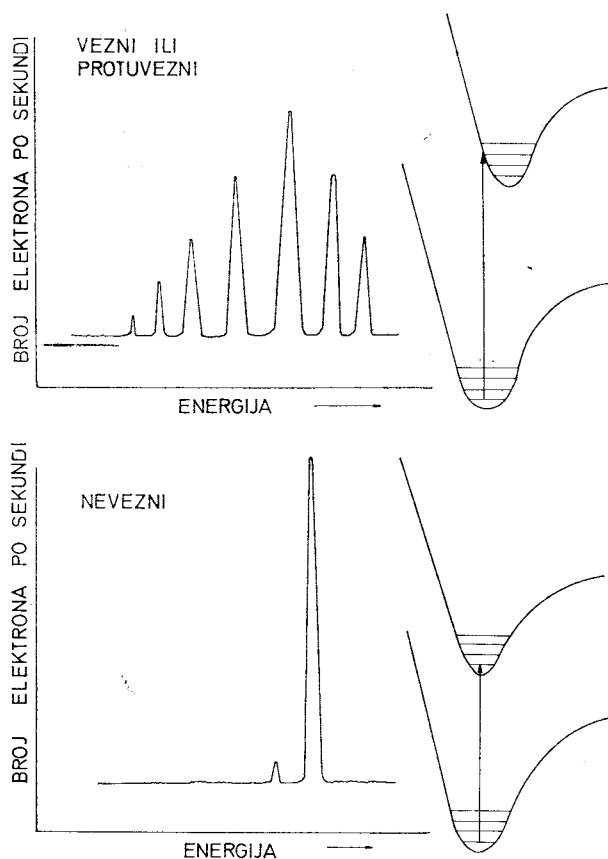
ion nalazi također u osnovnom stanju. Često, međutim, dio energije može ostati ionu, tako da se pri prijelazu u ionska stanja energija ne troši samo na elektronsku, već i na vibracijsku i rotacijsku pobudu\*. Tada je

$$E_i = E_{iel} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$$

tj. mjerena energija ionizacije uz energiju ionizacije elektrona sadrži i promjenu energije vibracije i rotacije, što dovodi do tzv. fine strukture u spektru. Budući da su rotacijske energije molekula vrlo male, te se razlike rijetko opažaju, ali se nikako ne mogu zanemariti promjene u vibracijskim stanjima. Zbog velike brzine fotoionizacije, za vrijeme trajanja tog procesa malo su vjerojatne promjene geometrije molekule, zato će pri nastajanju odgovarajućih ionskih stanja najveću vjerojatnost imati tzv. vertikalni prijelazi (Franck-Condon-načelo). Slika 4 prikazuje dva slučaja vertikalnog prijelaza s finom strukturom. U prvom, oslobađanje elektrona ne dovodi do promjene strukture jednostruko nabijenog iona u odnosu prema neutralnoj molekuli. U fotoelektronskom spektru opaža se uglavnom oslobađanje elektrona, kojih energija odgovara prijelazu u osnovno vibracijsko stanje iona. Taj je slučaj tipičan za oslobađanje nevezanih elektrona (tzv. slobodni elektronski parovi), jer oni obično vrlo slabo sudjeluju u vezama među atomima i njihov odlazak nema bitnijeg utjecaja na te veze. Postoji li razlika u geometriji osnovnog stanja molekule i njezina iona, vertikalni će prijelazi stvarati ione u vibracijski pobuđenim

\* Točno uzevši, dio energije troši se i na kinetičku energiju iona. Kako je njegova masa mnogo tisuća puta veća od one izlazećeg elektrona, to je zbog održanja momenta i energije dio koji ostaje ionu zanemarljiv.

stanjima, kao što je to prikazano u gornjoj polovici slike 4. Potencijalna krivulja stanja iona (Morseova krivulja) bit će pomaknuta udesno (vezni elektron — proširenje veze) ili ulijevo (protuvezni elektron — skraćenje veze) s obzirom na odgovarajuću krivulju molekule u osnovnom stanju dovodeći do raspodjele nastalih iona po vibracijskim stanjima s najvećom vjerojatnosti za vertikalni prijelaz. Te se vjerojatnosti mogu izračunati teorijski iz tzv. Franck-Condon-faktora (integrala prekrivanja vibracijskih funkcija početnog i konačnog stanja), a fotoelektronski spektar pruža mogućnost da se ti faktori i eksperimentalno odrede.



Slika 4 — Franck-Condon-načelo i izgled fotoelektronskog spektra

Svaki od opaženih vrhova odgovara jednoj diskretnoj energiji ionizacije ispitivanog uzorka, jer dovodi do različitih diskretnih stanja iona. Skup svih prijelaza elektrona, tj. energija ionizacije koje generiraju isto elektronsko stanje iona, zove se *sistem*. U praksi se obično navode samo dvije od tih energija — *adijabatska* ( $E_{ia}$ ), koja je potrebna da ion ostane u osnovnom vibracijskom i rotacijskom stanju, i *vertikalna* ( $E_{iv}$ ), koja odgovara najvjerojatnijem, tj. Franck-Condon-prijelazu.

U dobro razlučenim spektrima fine strukture te se energije određuju vrlo jednostavno: adijabatska energija ionizacije odgovara prvom vrhu u sistemu, a vertikalna onom najvećeg intenziteta. Ako pri fotoionizaciji nastaje uglavnom ion u osnovnom vibracijskom stanju, obje se energije poklapaju:  $E_{ia} = E_{iv}$ .

Osim toga, iz fine strukture mogu se odrediti frekvencije vibracija iona, koje opet, uspoređene s odgovarajućim frekvencijama neutralne molekule, daju informaciju da li je fotoelektron došao iz vezne ili protuvezne orbitale. U prvom slučaju frekvencija je u ionu manja zbog slabljenja veze među atomima u usporedbi s molekulom, a u drugom se opaža porast frekvencije, jer je uklonjen destabilizirajući elektron. Fina struktura karakteristična je za male molekule (dvo- i troatomne). U velikim se molekulama zbog velikog broja mogućih vibracija fina struktura često ne može više razlučiti. Postoje i sistemi koji zbog drugog razloga nemaju finu strukturu. Nastane li ion u vibracijskom stanju s energijom koja je približno jednaka energiji disocijacije ili veća od nje, sistem će imati oblik brežuljka. To se objašnjava velikom gustoćom vibracijskih stanja u tom području. U nekim se sistemima disocijacija opaža iznenadnim prijelazom fine strukture u kontinuirani spektar.

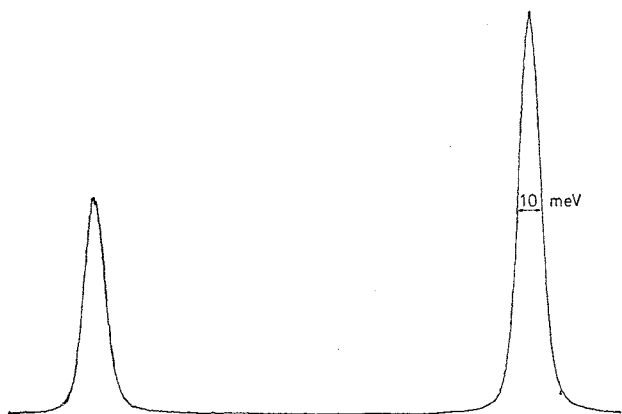
Osim fine vibracijske strukture i procesa disocijacije u fotoelektronskim spektrima opažaju se i pojave spin-orbitalnog sprežavanja, izmjeničnog i višestrukog cijepanja te Jahn-Teller-efekt.

Uklanjanjem jednog elektrona iz atoma ili molekule s popunjenom ljuskom (tj. sa sparenim spinovima) nastaju ioni u dubletnim stanjima, jer njihov spin ima dvije mogućnosti orijentacije.

Ima li takav ion orbitalni kvantni broj različit od nule, doći će do sprežavanja orbitalnog i spinskog gibanja. Tako u atomima plemenitih plinova uklanjanje jednog p-elektrona iz popunjene ljuske dovodi do iona s orbitalnim kvantnim brojem 1, sprežavanjem sa spinom nastaju dubletna stanja  $^2P_{1/2}$  i  $^2P_{3/2}$  u odnosu 1 : 2. Cijepanje tih nivoa (tj. razlika njihove energije) u plemenitim plinovima zavisi o atomskom broju i iznosi npr. za Ne 0,097, Ar 0,177, Kr 0,766 i za Xe 1,306 eV. Taj se efekt opaža kod molekula koje sadrže jod, te sumpor, selen, brom ili prijelazne metale.

Kako su vrijednosti energija ionizacije i cijepanja nivoa plemenitih plinova određene vrlo točno, kao i zbog njihove inertnosti, oni se upotrebljavaju kao baždarni plinovi. Poluvalna širina  $^2P_{3/2}$  signala argona uz određene eksperimentalne uvjete služi, osim toga, za definiranje moći razlučivanja instrumenata. Na slici 5 vidi se da za UVG3 ona uz

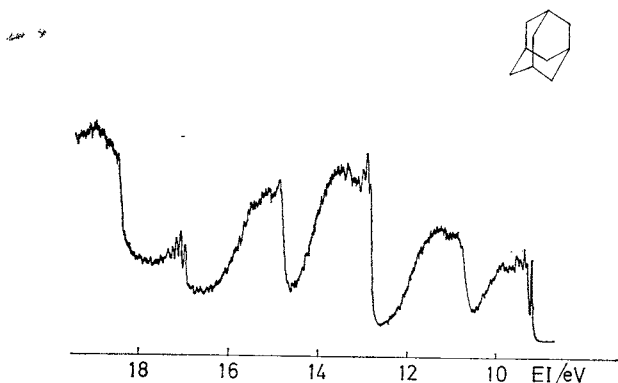
optimalne uvjete iznosi 10 meV, što je jedna od najboljih dosad postignutih vrijednosti.



Slika 5 — He I-spektar argona

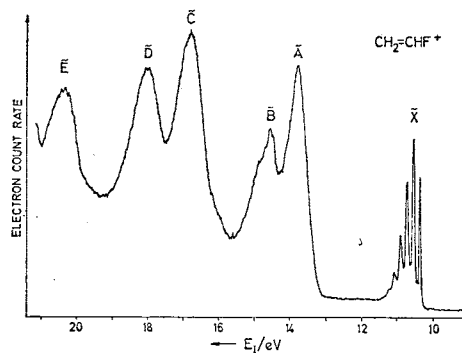
Pojava izmjeničnog i višestrukog cijepanja opaža se u fotoelektronskim spektrima molekula s nepopunjenom ljuskom. Takve molekule sadrže jedan ili više elektrona s nesparenim spinovima. Odlaskom fotoelektrona nastaju ioni različitih multiplacitnih stanja. Ta se stanja razlikuju u energiji, što vrlo komplicira spektar. Primjeri za to cijepanje bili bi spektri molekula NO i NO<sub>2</sub>.

Jahn-Teller-efekt opaža se u spektrima molekula s visokom simetrijom, u kojima postaje tzv. degenerirane molekularne orbitale (više orbitala iste energije). Odlaskom fotoelektrona simetrija se može sniziti istovremenom promjenom položaja atoma, što dovodi do cijepanja degeneriranih nivoa i stvaranja iona u raznim energetskim stanjima. Razlika energije (energija cijepanja) može iznositi do 1 eV. Jahn-Teller-efekt javlja se npr. u spektrima metana i njegovih analoga. O njegovu postojanju u fotoelektronskom spektru adamantana (slika 6) još se diskutira<sup>1</sup>.

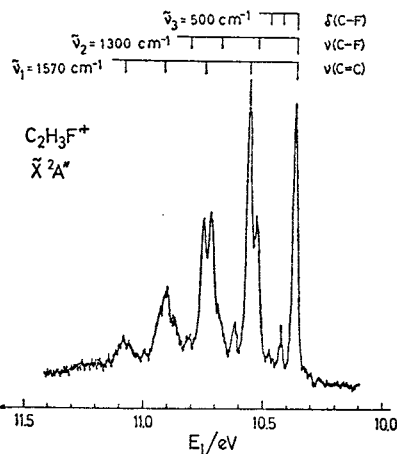


Slika 6 — He I-spektar adamantana

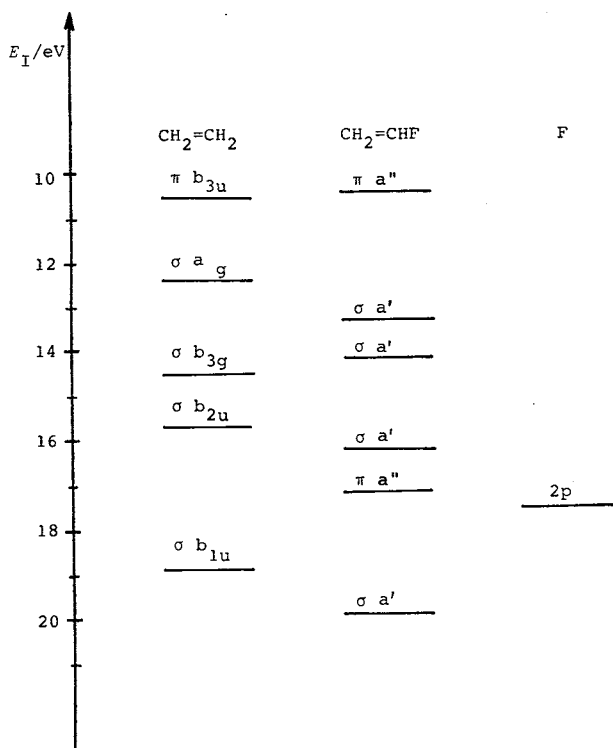
Kao primjer fotoelektronskog spektra relativno jednostavne molekule razmotrit će se spektar vinilfluorida prikazan na slici 7. Ta molekula s He I-pobudom daje spektar u kojem se opaža šest sistema<sup>2</sup>. Prema spektroskopskoj notaciji označeni su s  $\tilde{X}$  (osnovno elektronsko stanje iona),  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ ,  $\tilde{D}$  i  $\tilde{E}$  (elektronski pobudena stanja iona). Tri sistema,  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{B}$  i  $\tilde{E}$ , pokazuju finu strukturu. Sistem  $\tilde{X}$  pod visokim razlučivanjem (slika 8) ukazuje na tri načina vibracije s valnim brojevima od 1570, 1300 i 500 cm<sup>-1</sup>. Molekularne orbitale vinilfluorida mogu se najlakše interpretirati ako se razmotri njihova veza s orbitalama etena (H<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>) i fluora (2 p-orbitale). Na slici 9 prikazane su energije ionizacije svih sistema tih molekula, koji nastaju uz He I-pobudu. Najzrazitije promijenjena orbitala etena jest  $\pi$ -orbitala, koja je lokalizirana na C=C-vezi. Njena energija po Koopmansovu teorem odgovara prvoj energiji ionizacije etena od 10,51 eV.



Slika 7 — He I-spektar vinilfluorida<sup>2</sup>



Slika 8 —  $\tilde{X}^2A''$ -sistem iona vinilfluorida<sup>2</sup>



Slika 9 — Korelacija adijabatskih energija ionizacije etena, vinilfluorida i fluora (2p-orbitala) u fotoelektronskom spektru. Tip orbitale ( $\sigma$  ili  $\pi$ ) i simetrija (eten- $D_{2h}$ , vinilfluorid  $C_s$ ) grupe točke dani su uz svaki nivo.

Kako odgovarajuća energija vinilfluorida iznosi 10,37 eV, može se zaključiti da i  $\tilde{X}$ -sistem vinilfluorida nastaje uklanjanjem jednog elektrona iz  $\pi$ -orbitale. Mala promjena energije te orbitale od svega 0,14 eV pri supstituciji fluorom tumači se neznom interakcijom vertikalne 2p-orbitale fluora s  $\pi$ -orbitalom etena. Iz toga slijedi da će i energija 2p-orbitale fluora u vinilfluoridu ostati praktički nepromijenjena. Stoga je i  $\tilde{D}$ -sistem vinilfluorida asigniran kao  $\pi$ -sistem. Oznake  $a'$  i  $a''$  na slici 9 odnose se na simetrijska svojstva molekularne orbitale i označuju da li je ona simetrična ( $a'$ ) ili antisimetrična ( $a''$ ) s obzirom na refleksiju kroz jednu ravninu simetrije. Zbog znatno više simetrije etena ( $D_{2h}$ ) te su oznake nešto kompliciranije\*. Dokaz da 2p-elektron fluora ne sudjeluje u dvostrukoj vezi vinilfluorida dobiva se i usporedbom frekvencija vibracija osnovnog stanja molekule i  $\tilde{X}^2A''$ -stanja iona. U molekuli valni broj istezanja C=C-veze iznosi  $1650\text{ cm}^{-1}$ , C—F-veze  $1153\text{ cm}^{-1}$ , a savijanja C—F-veze u ravnini  $500\text{ cm}^{-1}$ . U ionu je prva frekvencija smanjena, znači

veza je slabija. Došlo je do povećanja duljine C—C-veze i zato najveći intenzitet ima pobudeno vibracijsko stanje. Frekvencije C—F-vibracija ostale su nepromijenjene ili su porasle za ion. Iz raspodjele intenziteta (osnovno vibracijsko stanje iona ima daleko najviši intenzitet) zaključuje se da duljina C—F-veze nije promijenjena. Za C—F-vezu odgo-

voran je fotoelektron sistema  $\tilde{E}$ , koji pokazuje finu strukturu s valnim brojem od  $890\text{ cm}^{-1}$ . Ta frekvencija ukazuje na znatno smanjenu frekvenciju C—F-istezanja, a maksimum kod petog kvanta vibracije na vrlo izduženu vezu zbog uklanjanja veznog elektrona. Sve to potvrđuje asignaciju toga sistema ionizaciji iz lokalizirane  $\sigma$  C—F-orbitale. Sistemi  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$  i  $\tilde{C}$  pripadaju  $\sigma$ -nivoima vinilfluorida i sadrže dijelom 2p-orbitalu fluora u ravnini. Energije  $\sigma$  C—C i 2s-orbitale fluora previsoke su da bi se He I-zračenjem mogli iz njih osloboditi elektroni. Zanimljivo je spomenuti da disocijacijski procesi uz odlazak H, F ili  $H_2$  iz vinilfluorida počinju unutar drugog i trećeg sistema ( $\tilde{A}$  i  $\tilde{B}$ ), što je pokazano nezavisnim mjerenjem nastalih fotoiona<sup>3</sup>. Takva usporedna mjerenja mogu biti veoma važna za razumijevanje procesa fotoionizacije i strukture pobuđenih stanja iona.

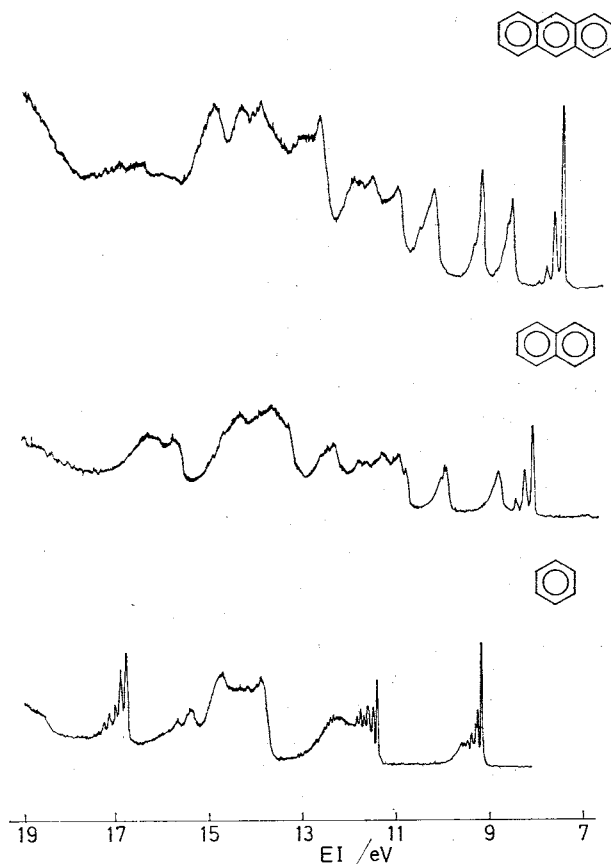
Činjenica da supstitucija svih H-atoma fluorom u  $\pi$ -elektronskim molekulama ne utječe na energetske nivoe  $\pi$ -elektrona poznata je u fotoelektronskoj spektroskopiji kao »perfluoro efekt« i koristi se za asignaciju tih nivoa u spektrima. Usporedi li se spektar aromata i njegova perfluoriranog derivata, bit će  $\pi$ -sistemi u oba spoja pri gotovo istoj energiji, dok će  $\sigma$ -sistemi biti znatno pomaknuti. Na takvim se primjerima zorno vidi jaki induktivni i neznamni konjugativni utjecaj fluora kao supstituenta.

Premda istraživanja malih molekula mogu odgovoriti na mnoga fundamentalna pitanja kemije, razumljivo je da većinu kemičara zanimaju »prav« molekule. One su, naravno, u tekućem ili krutom stanju, a da bi se snimio njihov fotoelektronski spektar, potrebno ih je prevesti u plinovito stanje\*. Sada se primjenjuju temperature do oko  $300^\circ\text{C}$ , ali već ima instrumenata kojima je moguće mjeriti pri znatno višim temperaturama ( $800^\circ\text{C}$ ). Važno je da se spoj pritom ne raspadne. Tekući se uzorci ubacuju slično kao u plinski kromatograf, dok se za krute uzorke koristi pečica i termostat koji ulazni sistem drži na potrebnoj temperaturi. Nakon mjerenja čitav se instrument dulje vrijeme zagrijava da bi se uklonio uzorak. Potrebna količina za jedno mjerenje iznosi oko 50 mg uzorka.

\* Moguće je mjeriti i fotoelektronski spektar krutih uzoraka ozračavanjem površine fotonima, ali je kvaliteta takvih spektara slaba zbog interakcija među molekulama i činjenice da elektroni dolaze iz raznih slojeva uzorka. Ako uzorak nije vodič, on tokom mjerenja postaje pozitivno nabijen, što utječe na odlazak daljih elektrona (charging effect). Mjerenje krutih uzoraka uobičajeno je pri radu s X-zrakama.

\* Orbitale simetrične na rotaciju oko glavne osi imaju oznaku a, dok one simetrične s obzirom na centar simetrije nose indeks g. Antisimetrične na ove operacije su orbitale s oznakom b, odnosno indeksom u.

Na slici 10 prikazani su spektri benzena, naftalena i antracena s He I-pobudom. Sistemi najniže energije odgovaraju ionizaciji iz  $\pi$ -nivoa i pokazuju finu strukturu. U svima je adijabatska energija ionizacije jednaka vertikalnoj. Za benzen taj je sistem dvostruk (degeneriran) — cijepanje tih nivoa lijepo se vidi u monosupstituiranim benzenima i može se primijeniti kao mjera za utjecaj supstituenta.



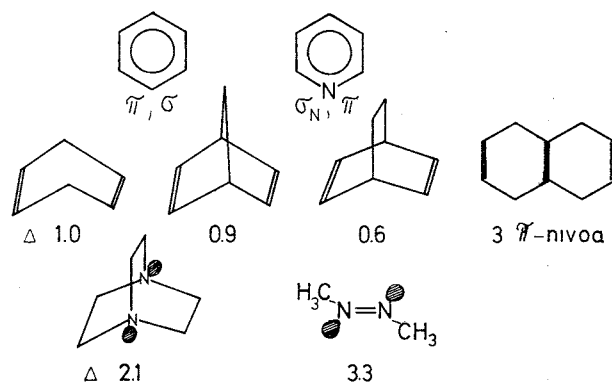
Slika 10 — He I-spektri benzena, naftalena i antracena

Cijepanja degeneriranih nivoa, koje se opaža u fotoelektronskim spektrima, veoma je važno za teorijsku kemiju jer pruža direktan uvid u interakciju elektronskih sistema, npr. dvostrukih veza ili slobodnih elektronskih parova, međusobno ili sa  $\sigma$ -sistemom unutar molekule. Zanimljive rezultate dobili su npr. Heilbronner i suradnici<sup>4</sup> za ove molekule (slika 11):

a) dok je u benzenu redoslijed sistema u spektru  $\pi, \sigma$ , u piridinu sistemu najniže energije odgovara ionizacija iz slobodnog elektronskog para na dušiku;

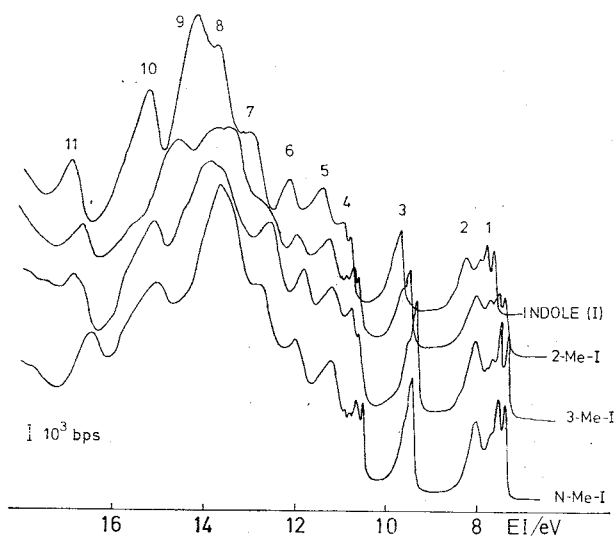
b) premda bi se za navedene bicikličke diene zbog simetrije očekivali degenerirani nivoi, njihovo cijepanje u fotoelektronskom spektru iznosi do 1 eV («homokonjugacija»). Biciklički trien pokazuje tri  $\pi$ -sistema;

c) još je veće cijepanje među slobodnim elektronskim parovima dvaju atoma dušika, pokazujući da slično kao u b) među njima postoji jaka interakcija.



Slika 11 — Interakcija dvostrukih veza i slobodnih elektronskih parova

Razmotrit će se na kraju još utjecaj supstitucije metilom u molekuli indola<sup>5</sup> (slika 12). Spektar indola, koji pokazuje sličnost s naftalenom, pri toj se supstituciji gotovo ne mijenja, a pomak u područje niže energije pokazuju i  $\pi$ - i  $\sigma$ -sistemi.



Slika 12 — Efekt supstitucije metilom u He I-spektrima indola

Ovdje se vidi da nasuprot fluoru metilna skupina pokazuje istovremeno konjugativni i induktivni efekt. Supstituirani indoli važni su i kao sastavni dijelovi bioloških molekula. Poznavanje točnih energija ionizacija takvih molekula u slobodnom stanju važno je za određivanje iznosa raznih energija interakcije-solvatacije, vodikove veze i dr.



## FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA X-ZRAKAMA (XPS)

Vidjelo se da UPS uglavnom pruža informacije o valentnim elektronima uzorka koji obično nisu karakteristični za sastavne atome. Razlog je tome što su ti elektroni manje-više ravnomjerno raspodijeljeni preko cijele molekule, a samo se u iznimnim slučajevima (slobodni elektronski parovi) njihove orbitale uglavnom nalaze na samo jednom atomu. Unutrašnji (sržni) elektroni, međutim, zauzimaju orbitale oko pojedinih atoma i u molekuli, pa tako u velikoj mjeri zadržavaju svoj atomski identitet — što se očituje u sličnoj energiji ioniziranja. Na taj način XPS mjerenjem energije elektrona koji se oslobađaju iz unutrašnjih ljusaka pruža informaciju o elementarnom sastavu ispitivanog uzorka, a male razlike energije ioniziranja, koje se opažaju za atome istog elementa, zavise o njihovom susjedstvu i oksidacijskom stupnju atoma u uzorku («kemijski pomak»)<sup>6</sup>. Kemijski pomaci za razne elemente kreću se u granicama manjim od 20 eV, dok su razlike energije ioniziranja sržnih elektrona za atome, kao i za razne ljuske unutar istog atoma, znatno veće. Tako slika 13 pokazuje energije ioniziranja 1s (za sumpor 2s) elektrona elemenata koji su važni u organskoj kemiji. Identifikacija nekog elementa u spektru vrlo je laka

PRIBLIŽNE ENERGIJE 1s ELEKTRONA (eV)

SUMPOR	165 (2s)
UGLJIK	280
DUŠIK	400
KISIK	530
FLUOR	690

STVARNA ENERGIJA OVISI O

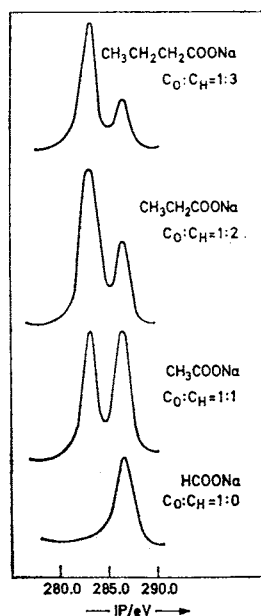
1. OKSIDACIJSKOM STUPNJU
2. KEMIJSKOJ OKOLINI ATOMA  
(„KEMIJSKI POMAK“)

Slika 13 — Energije sržnih elektrona nekih elemenata

(treba paziti samo na Auger-elektrone), te je zbog toga metoda i dobila ime ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis — elektronska spektroskopija za kemijsku analizu). Tom se metodom mogu odrediti prisutni elementi, njihova količina (kvalitativna i kvantitativna analiza), iz kemijskih pomaka način na koji su vezani (kemijska struktura), a u krutim uzorcima zbog male prodornosti mekih X-zraka (< 100 Å) dobiva se informacija direktno s površine uzorka (studija površina i po-

vršinskih slojeva). Mnogo je uspjeha postignuto pri studiju polimera i kristala.

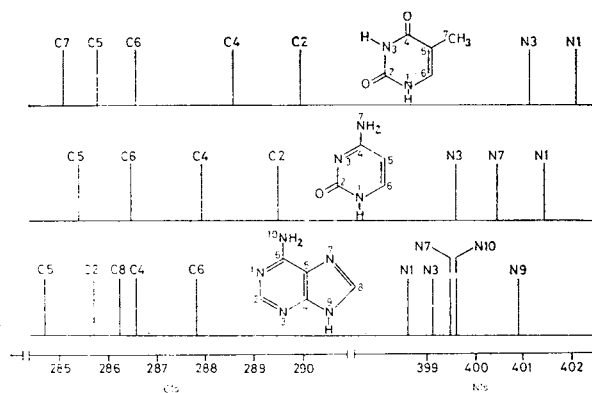
Nedostatak je metode što za sada moć razlučivanja — zbog prevelike prirodne širine primijenjenog zračenja i efekata koji nastaju pri mjerenju krutih uzoraka — često nije dovoljna da odijeli elektrone s malom razlikom u kemijskom pomaku (< 1 eV). Tako je npr. zavisnost energije ioniziranja 1s elektrona ugljika o kemijskoj strukturi od najvećeg interesa za organskog kemičara. Slično kao u <sup>13</sup>C-NMR-tehnici, iz kemijskog se pomaka može odrediti okolina atoma ugljika čiji se 1s elektron mjeri. ESCA ima pred NMR-tehnikom tu prednost što se može primijeniti na svaki element, a ne samo na one s magnetskim momentom. No upravo premala moć razlučivanja onemogućuje širu primjenu. Tipičan primjer na slici 14 prikazuje fotoelektronske spektre soli karbonskih kiselina, gdje se mogu razlikovati ugljik karbonske skupine



Slika 14 — ESCA-spektre soli karbonskih kiselina<sup>6</sup>

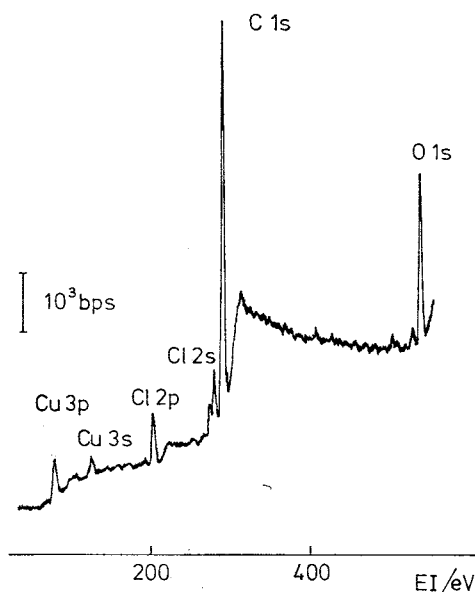
od ugljika alkilnog lanca. Ugljici etilenske i metilne skupine nisu razlučeni, što pokazuje da će u slučaju većeg broja atoma ugljika u nekoj molekuli interpretacija biti otežana, ako ne i nemoguća. Poboljšanje moći razlučivanja i primjena dekonvolucijskih tehnika (komputera) mogu znatno poboljšati situaciju. Tako su u nedavno objavljenim spektrima baza nukleinskih kiselina<sup>7</sup> adenina, timina i

citozina (slika 15) dani kemijski pomaci svih  $C_{1s}$  i  $N_{1s}$ -elektrona u tim molekulama, što je bilo moguće samo primjenom dekonvolucijske tehnike.



Slika 15 — Shematski prikaz  $C_{1s}$  i  $N_{1s}$ -energija ionizacije baza nukleinskih kiselina adenina, timina i citozina<sup>7</sup>

Slika 16 pokazuje primjer primjene ESCA u studiju površina. Prikazan je dio spektra fotoaktivnog sloja na površini bakra<sup>8</sup>, iz kojeg se uočuje prisutnost klora u njegovu sastavu\*.



Slika 16 — ESCA-spektar fotoaktivnog sloja na površini bakra<sup>8</sup>

\* ESCA-spektar snimljen je na instrumentu ESCA3 tvrtke »Vacuum Generators«, u Institutu za anorgansku i analitičku kemiju Univerziteta u Karlsruheu. Prof. dru K. H. Krogmannu i dipl. chem. H. Trogusu zahvaljujemo na snimkama.

#### Literatura

##### Opća literatura

1. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London, 1970.
2. C. R. Brundle i M. Robin u *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. III (eds. F. Nachod i G. Zuckermann), Academic Press, New York, 1971.
3. K. Siegbahn et al., *ESCA of Free Atoms and Molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1970.
4. A. D. Baker, D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy, Chemical and Analytical Aspects*, Pergamon Press, Oxford, 1972.

1. B. Kovač, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu (u toku).
2. D. Reinke, H. Baumgärtel, T. Cvitaš, L. Klasinc, H. Güsten, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* (u štampi); referirano na sastanku Bunsen-društva u Kasselu 24-26. 5. 1974.
3. D. Reinke, R. Kraessig, H. Baumgärtel, *Z. Naturforsch.* 28a (1973) 1021.
4. E. Heilbronner i sur., *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1745; 53 (1970) 684; *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 3818; *Tetrahedron Letters* 1970, 1033.
5. H. Güsten, L. Klasinc, J. V. Knop, N. Trinajstić, *Proceedings of the International Conference on Excited States of Biological Molecules*, Lisabon, 18-24. 4. 1974.
6. K. Siegbahn et al., *ESCA-Atomic, Molecules and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Uppsala, 1967. Novo izdanje štampa North-Holland, Amsterdam.
7. M. Barber, D. T. Clark, *Chem. Comm.* 1970, 22 i 24.
8. M. Karšulin, B. Horvat, neobjavljeni rezultat.

#### Sažetak

Dan je prikaz metoda spektroskopije elektrona s posebnim osvrtom na pobuđenje s UV (UPS) i x-zračenjem (XPS). Opisane su karakteristike instrumentacije i dobivenih rezultata, te diskutirana neka područja primjene: određivanje energija ionizacije i strukture iona, istraživanje elektronske strukture molekula (UPS) te analitički aspekti (XPS-ESCA).

### **Bibliographic Information**

**Photoelectron spectroscopy.** Klasinc, Leo; Kovac, Branka; Ruscic, Branko. Inst. "Ruder Boskovic", Zagreb, Yugoslavia. *Kem. Ind.* (1974), 23(10), 569-78. CODEN: KJUIAR Journal; General Review written in Croatian. CAN 83:68116 AN 1975:468116 CAPLUS

### **Abstract**

A review with 8 refs.