

Emise vyvolaná působením fotonů nebo částic

- **PES** (fotoelektronová spektroskopie)
 - **XPS** (rentgenová fotoelektronová spektroskopie),
ESCA (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu)
 - **UPS** (ultrafialová spektrometrie)
- **AES** (Augerova elektronová spektroskopie), **X-AES**, **E-AES**
 - **SAM** (rastrovací=scanning Augerova mikrosonda)

PES

fotoelektronová spektroskopie

- ❑ využívá fotoelektronového jevu
- ❑ nepružná srážka fotonu s elektronem atomu vázaného v analyzované látce, při níž elektron přijme celou energii fotonu a je emitován
- ❑ přijatá energie musí být vyšší než vazebná energie (E_b) elektronu; část energie je nutná na výstupní práci pro uvolnění elektronu z povrchu (C), zbytek se přemění na kinetickou energii elektronu (E_{kin})

$$h\nu = E_b + E_{kin} + C$$

PES

fotoelektronová spektroskopie

- **vazebná energie** pro jednotlivé orbitaly je úměrná atomovému číslu prvků
- závislost proudu fotoelektronů na E_{kin} nebo E_b je registrována jako **fotoelektronové spektrum**
- C lze zjistit kalibrováním pomocí standardů o známých hodnotách E_b (je rovna ionizační energii příslušného orbitalu)
- přechody elektronů **nejsou** omezeny výběrovými pravidly jako v optické spektroskopii, každá hladina obsazená v základním stavu poskytuje signál ve spektru

PES

fotoelektronová spektroskopie

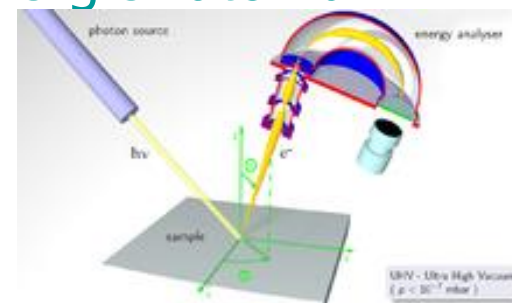


- podle způsobu **excitace** fotoelektronových spekter se rozlišují dvě rozdílné metody fotoelektronové spektroskopie a to:
 - **XPS**
 - **UPS**

XPS - X-Ray Photoemission Spectroscopy

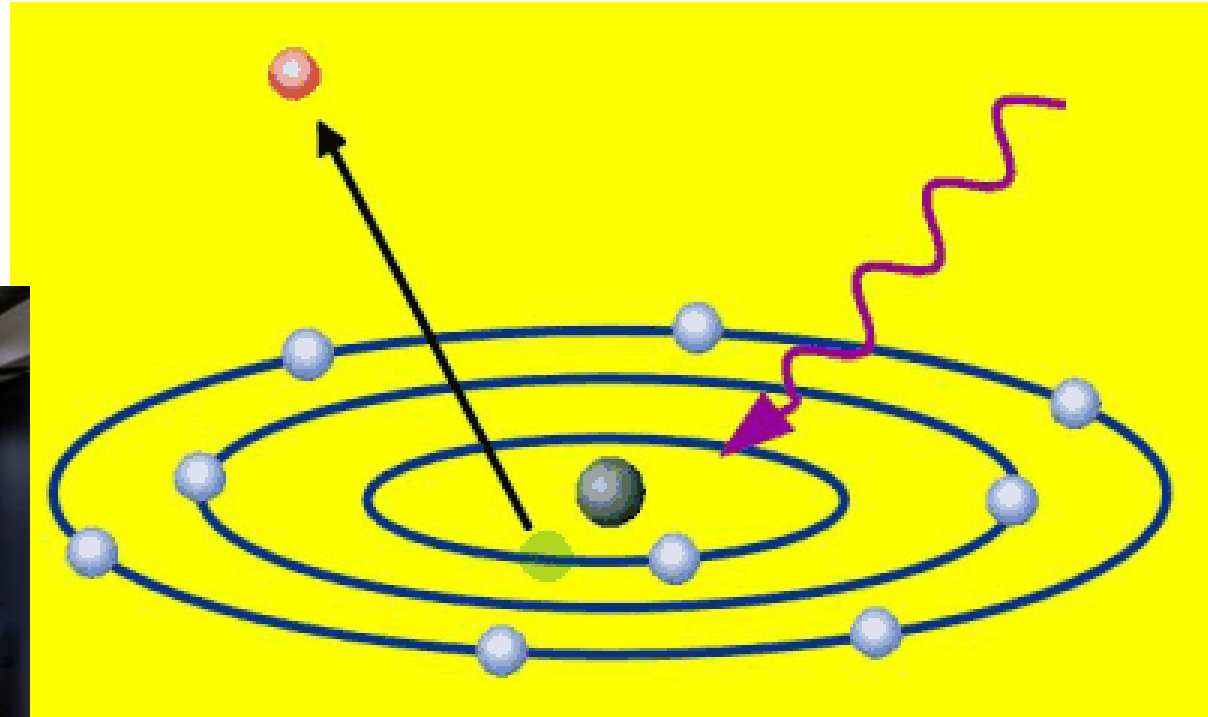
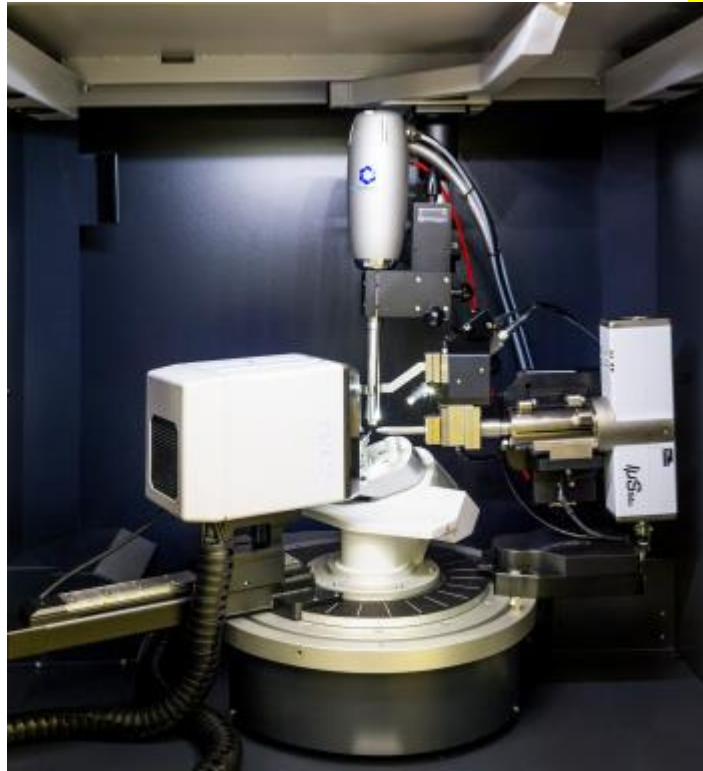
ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

- spektroskopická metoda měřící energetické spektrum elektronů uvolněných z atomu po excitaci elektromagnetickým zářením. Jako **excitační zdroj** se používá **X-ray**. Energie elektronů se určuje pomocí zakřivení dráhy v magnetickém či elektrickém poli. K detekci se používá např. microchannel plate . Pomocí této metody lze studovat **ionizační energie atomů v povrchové vrstvě vzorku**.



XPS - X-Ray Photoemission Spectroscopy

ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis



XPS - X-Ray Photoemission Spectroscopy

ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

- ❑ používá k **excitaci RTG záření** (50-25000 eV), které má relativně vysokou energii, a vede proto k **emisi vnitřních elektronů**
- ❑ rozdíl XPS a ESCA spočívá v detekci
- ❑ **ESCA** - detekuje se **energie elektronů** ($E_b = 0-1500$ eV)
- ❑ **XPS** - detekuje se **vlnová délka** a **intenzita RTG záření** spojeného s přechodem elektronů

Analytické aplikace XPS a ESCA

□ **kvalitativní** (elementární) analýza

- vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek (kromě H a He - nemají vnitřní hladiny);
důkaz přítomnosti prvku ve směsi

□ **kvantitativní** (semikvantitativní) analýza

- vyhodnocování výšky, častěji plochy píku, pokud se stanovení provádí za konstantních podmínek (intenzita RTG záření, velikost ozářené plochy, použitý analyzátor atd.)

UPS - ultrafialová fotoelektronová spektrometrie

- používá k **buzení spekter UV záření** (5-20 eV), které vyvolá *emisi valenčních elektronů* ($E_b = 0-40$ eV při použití heliové výbojky)
- k interpretaci UPS spekter nutno použít molekulové orbitaly (jejich energie u většiny složitějších molekul není přesně známa)
- přiřazení píků přísl. orbitalům obtížnější než u XPS
- **přednost UPS** - možno ve spektrech zachytit vibrační strukturu energetických hladin valenčních elektronů

UPS - ultrafialová fotoelektronová spektrometrie

- pro vazebné energie platí

$$E_b = E_I - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

E_I je ionizační orbitální energie v zákl. vibr. stavu, ν je vibrační kvantové číslo a ν je frekvence vibrace

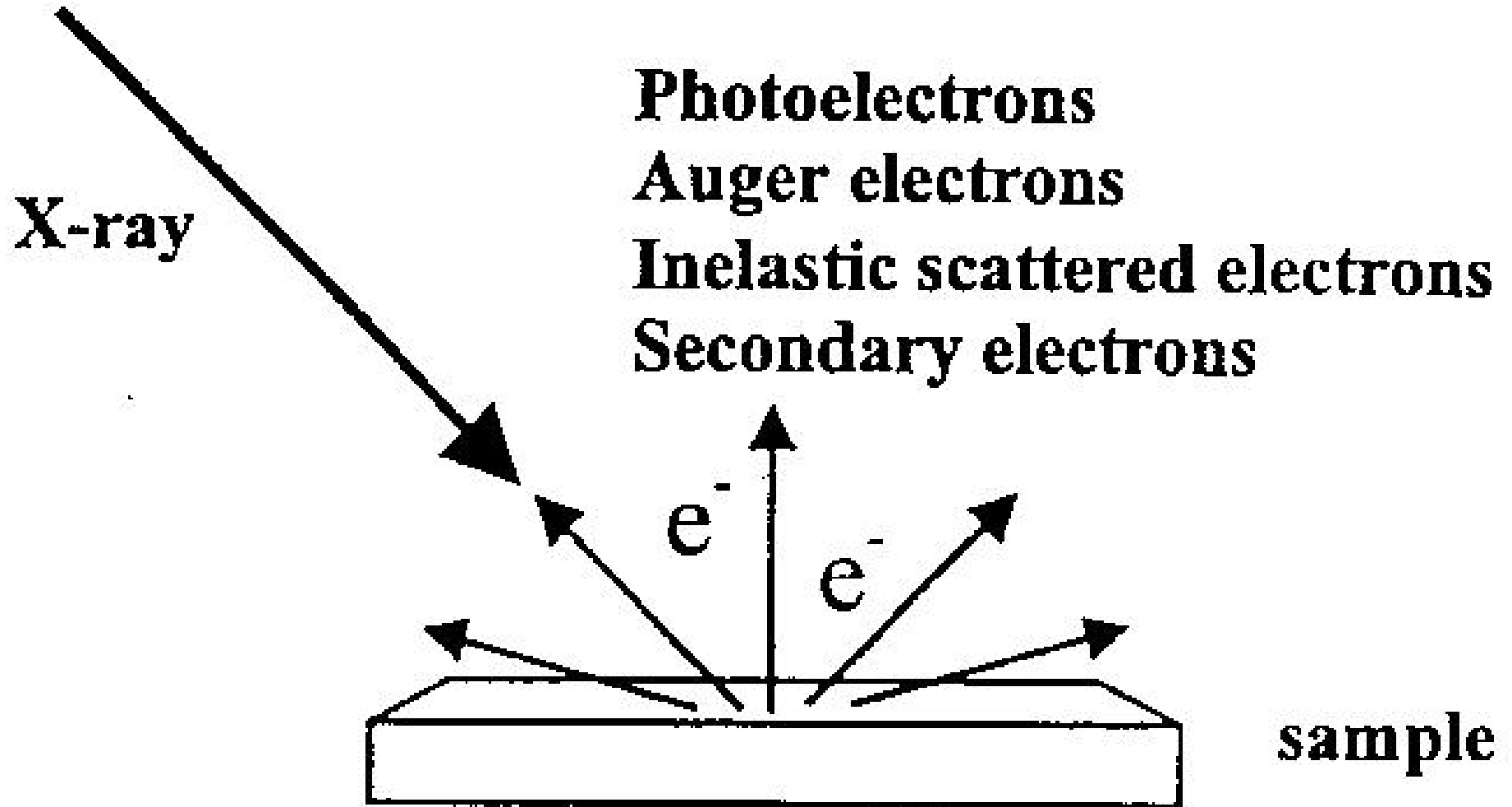
UPS - ultrafialová fotoelektronová spektrometrie

- Ve spektru získáme několik ekvidistantních vibronických (tj. vibračně elektronických) pásů, které odpovídají excitaci vibračních hladin ve stavu po fotoemisi elektronů, kdy vzniká molekulový kation v základním nebo excitovaném elektronovém a vibračním stavu
- Vibrační strukturu UPS spekter proto nelze srovnávat klasickými IR a Ramanovými spektry, která poskytují informace o molekulách v základních elektronových stavech

Analytické aplikace UPS

- nejvíce informací UPS tehdy, když jsou známy energie molekulových orbitalů studované molekuly
- ve spektru složitých molekul vzniká velké množství charakteristických pásů, které je obtížné přiřadit, ale slouží jako „otisky prstů“, změřená spektra jsou pak srovnávána s databází spekter
- hlavní význam UPS - možnost **přímého měření orbitálních ionizačních energií**, protože klasická optická spektra poskytují pouze informace o rozdílech orbitálních energií

Elektronová emise po RTG ozáření



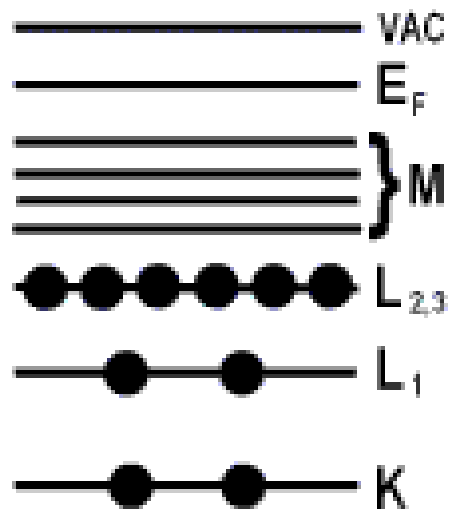
Augerova elektronová spektroskopie

- ❑ patří k nejvýznamnějším metodám spektroskopie elektronů
- ❑ podle způsobu excitace rozlišujeme
 - **X-AES** (excitace fotony RTG záření)
 - **E-AES** (excitace elektrony)

Augerova elektronová spektroskopie

- při dodání dostatečně vysoké energie vzorku dojde k vytržení elektronu z některé vnitřní hladiny a k okamžitému zaplnění vzniklé vakance elektronem z vyšší hladiny
- přebytečná energie je uvolněna emisí RTG záření nebo je předána dalšímu elektronu, pokud je uvolněná energie větší než jeho energie, je tento elektron také emitován (dojde tedy k dvojnásobné ionizaci atomu)
- emitované elektrony se nazývají **Augerovy elektrony**

Augerův elektron



Initial State

Augerova elektronová spektroskopie

- pravděpodobnost obou procesů závisí na atomovém čísle sledovaných prvků
- je využita hlavně pro lehké atomy

Augerovo spektrum

- registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii
- množství uvolněných AE není příliš velké, jsou pro zlepšení poměru signálu k šumu většinou registrována derivační spektra

Energie Augerova elektronu

kinetická energie AE uvolněného ze slupky L je dána vztahem

$$E_{kin} = (E_K - E_L) - E_L - C$$

$(E_K - E_L)$ je rozdíl vazebných energií slupek, mezi kterými došlo k přechodu elektronu a E_L je vazebná energie slupky L, z níž byl AE uvolněn

Kinetická energie elektronů tedy nezávisí na excitační energii $h\nu$ (na rozdíl od fotoelektronové spektroskopie)

Analytické využití

- ❑ Energie AE je přímo úměrná atomovému číslu prvků, získané spektrum může tedy sloužit k **identifikaci prvků ve vzorku** (poloha píků je srovnána s tabelovanými hodnotami pro jednotlivé prvky).
- ❑ Poloha píků není ovlivňována typem molekuly, do níž je daný atom vázán, nedochází tedy k chemickému posunu.
- ❑ Intenzita píků je úměrná **počtu přítomných atomů** (kvantitativní analýza). Přesnost stanovení je pouze asi 10% (uplatňuje se také difrakce elektronů a další jevy)