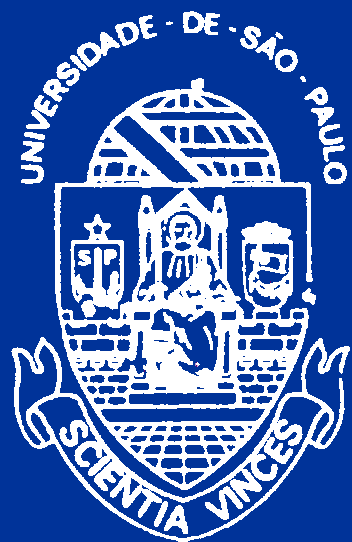




Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X aplicados a Sistemas Inorgânicos

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)



Prof Dr Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

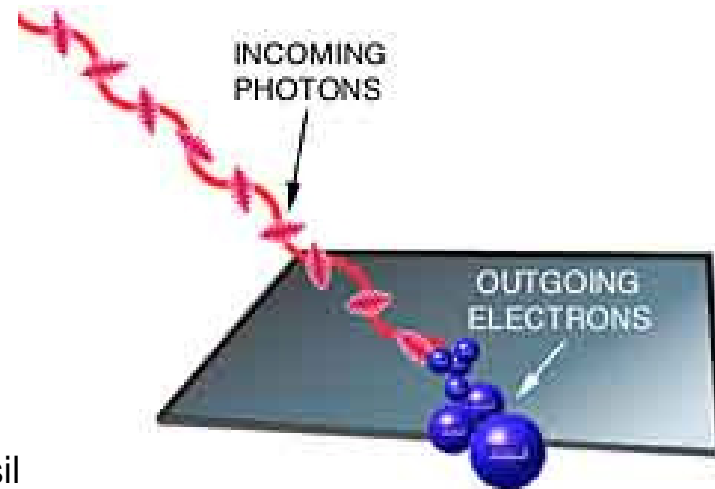
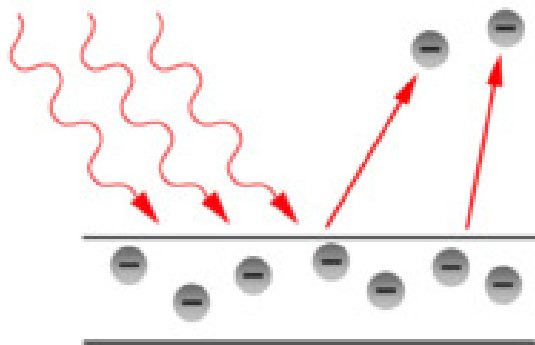
Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

Espectroscopias de Fotoemissão

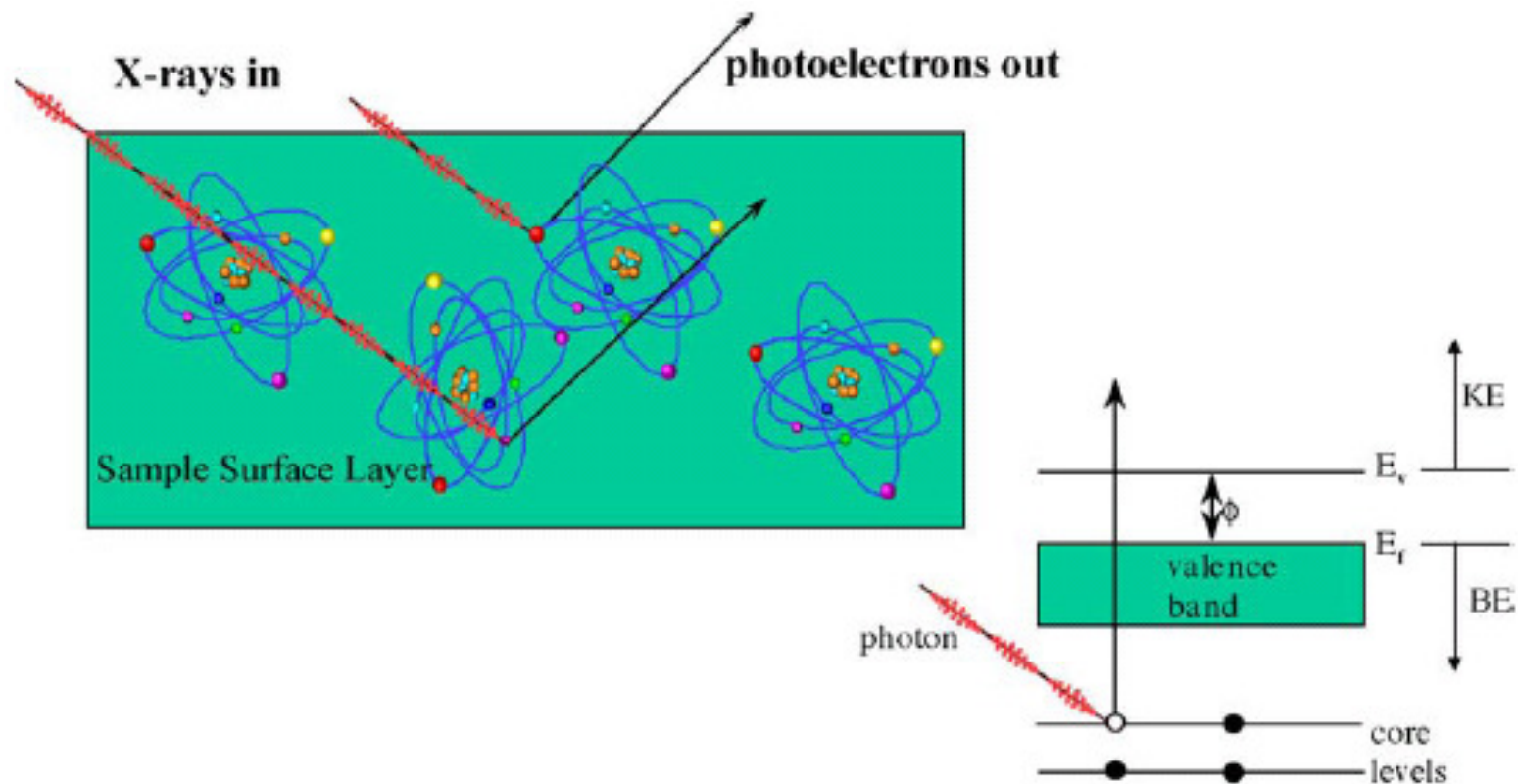
- Nome genérico de um conjunto de técnicas da classe das **espectroscopias de elétrons** baseadas no **efeito fotoelétrico** onde uma molécula, líquido ou sólido é sondado com um feixe de radiação eletromagnética (raios-X ou radiação ultra-violeta).

Efeito Fotoelétrico e o Fóton

Em seu artigo “*On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*”, Albert Einstein propôs que a energia dos fotoelétrons aumentava segundo a energia do fóton incidente, mas independentemente da intensidade da luz utilizada. Esta assertiva foi comprovada por Robert Andrews Milikan em 1915.



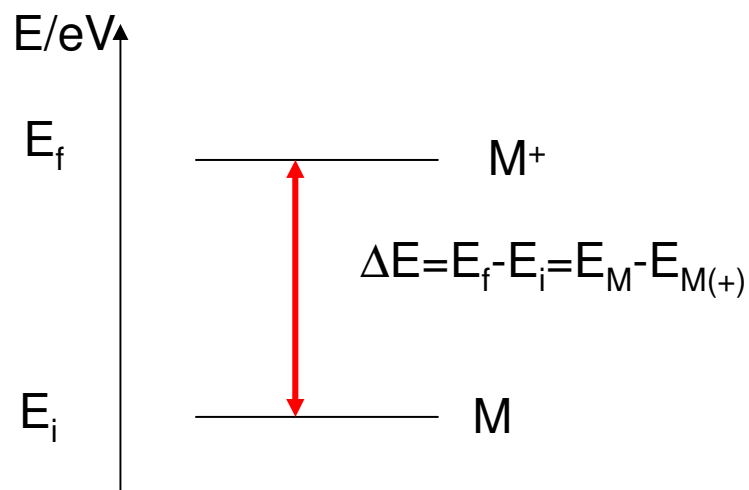
O Processo de Fotoemissão



Olhando o Fenômeno Fotoemissão



$$E_M + h\nu = E_{M(+)} + E_c(\phi_e)$$



Equação Fundamental

Amostras Condutoras

$$E_L = E_f - E_i = h\nu - E_c - W - E_r$$

W = função trabalho do espectrômetro

E_c = energia cinética

E_L = energia de ligação

E_r = energia de relaxação

Para moléculas em fase gasosa, W não existe.

Equação Fundamental

Amostras Sólidas
Semicondutoras e Isolantes

$$E_L = E_f - E_i = h\nu - E_c - W - E_r - V_c$$

V_c = potencial de carregamento gerado pela falta de compensação de carga na interface

Função Trabalho

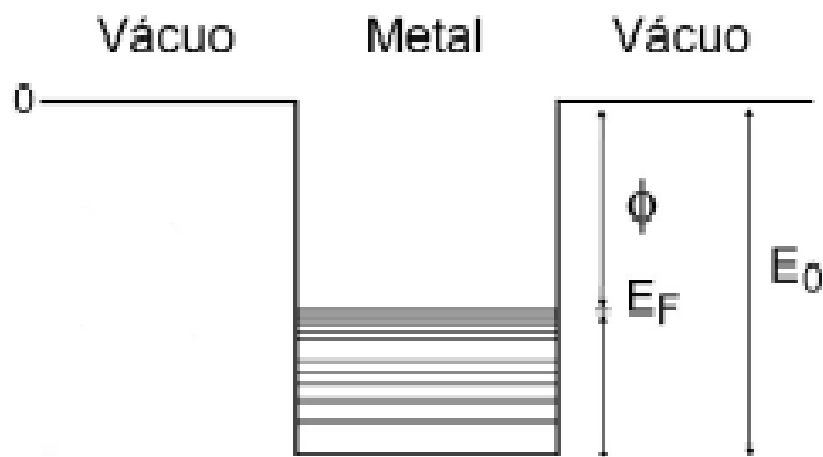


Figura 2. O “poço de potencial” e os níveis de energia dos elétrons “livres” de um metal. Os níveis de energia estão ocupados para uma energia $E \leq E_F$ e vazios para $E > E_F$, onde a energia do último nível ocupado é denominada de Energia de Fermi. A função trabalho, Φ , é a energia necessária para trazer um elétron da Energia de Fermi até o topo do poço de potencial, situação que corresponde a um elétron livre do metal e com energia cinética zero (repouso).

Analogia com a Mecânica

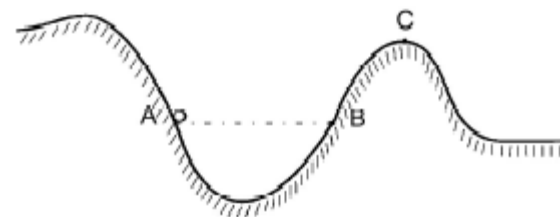
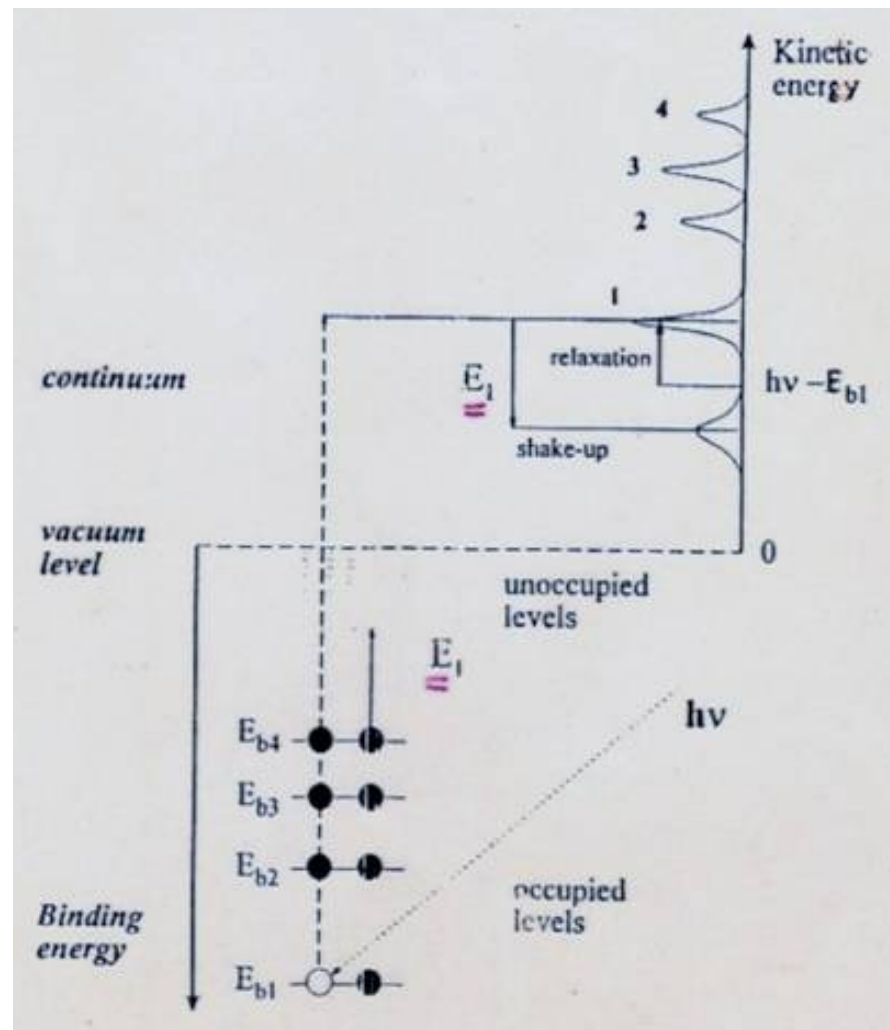


Figura 3. Uma bolinha solta em repouso a partir do ponto A, numa rampa lisa, no máximo alcança o ponto B. Para escapar para a plataforma da direita seria necessário fornecer-lhe uma energia adicional.

C.M. C. de Castilho, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 25, 4, 364-373, 2003

Níveis de Energia, Fotoemissão e Espectro de Fotoemissão

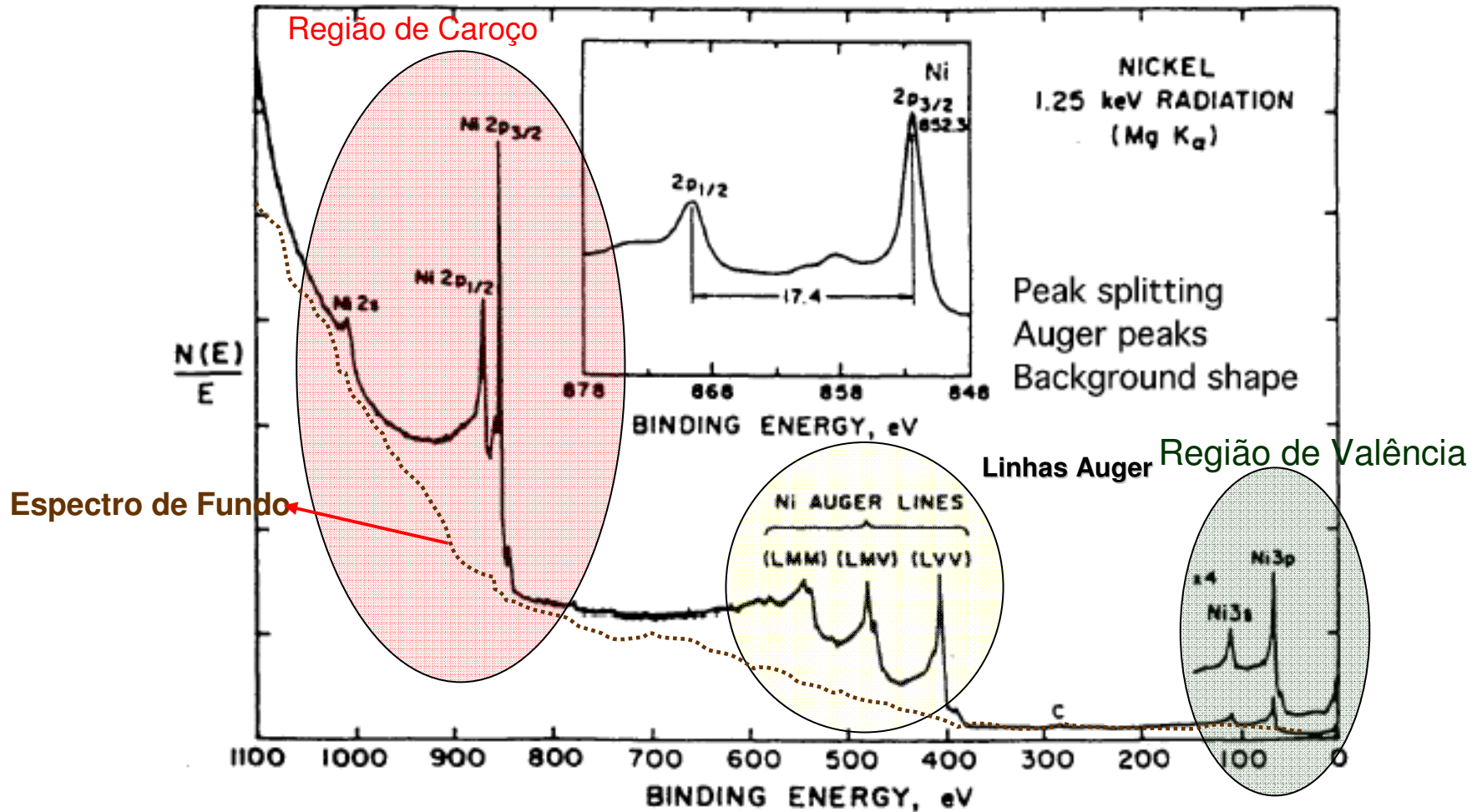


Características Analíticas

- Detecta Elementos do Li até o U
- Na maioria das vezes não é destrutiva
- Análise semi-quantitativa a quantitativa
- Distingue estados de oxidação (V^{+2} de V^{+3})
- Distingue ambientes químicos (C-H de C-N)
- Sensível à polarizabilidade do meio que cerca o elemento sonda
- Materiais isolantes semicondutores e condutores
- Gases, Líquidos e Sólidos
- Extremamente sensível à superfície (5-100Å)
- Limite de detecção de 0,01 a 0,5 átomos %
- Resolução Espacial de 10µm
- Imagem com Mapeamento de elementos e funções químicas na superfície

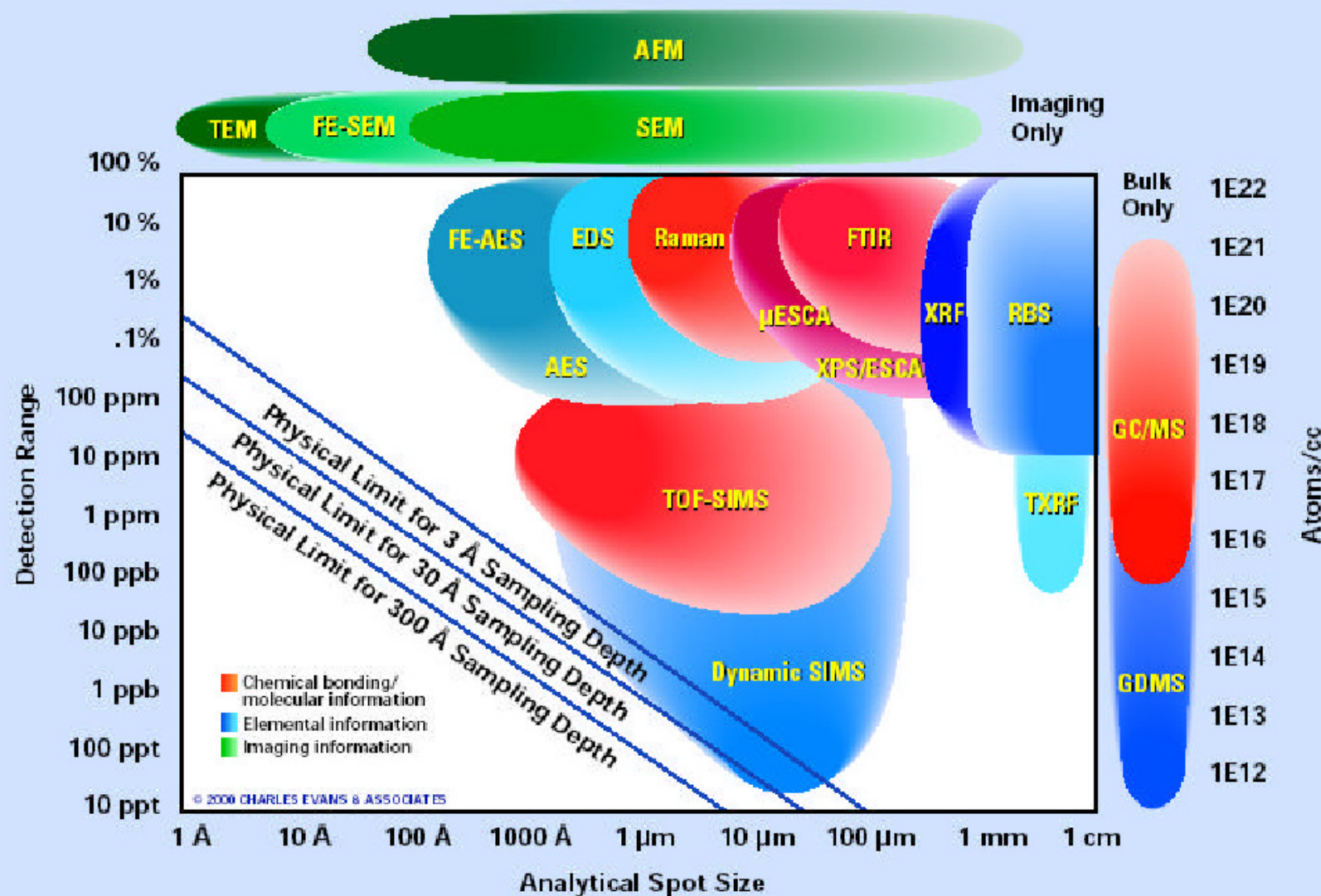
Espectro de XPS

Linhas de Fotoemissão



XPS vs Outros Métodos Físicos de Caracterização

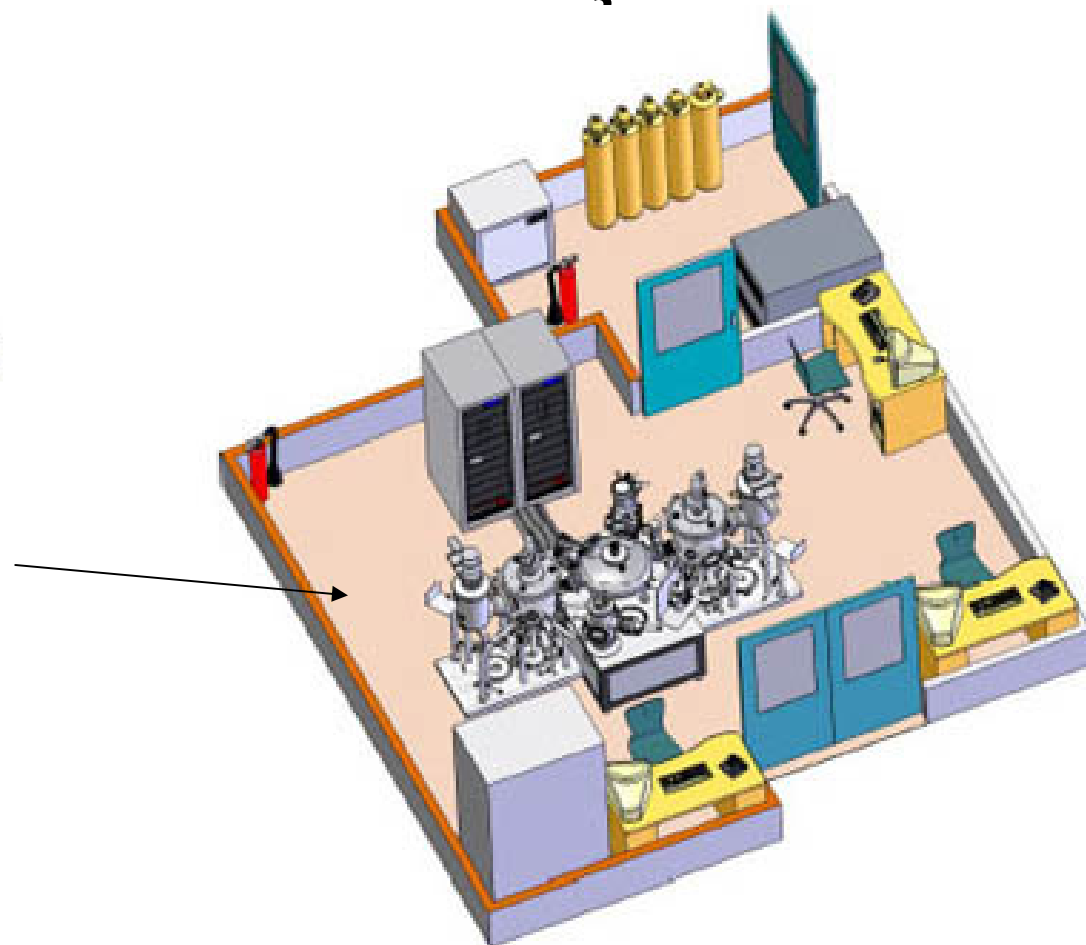
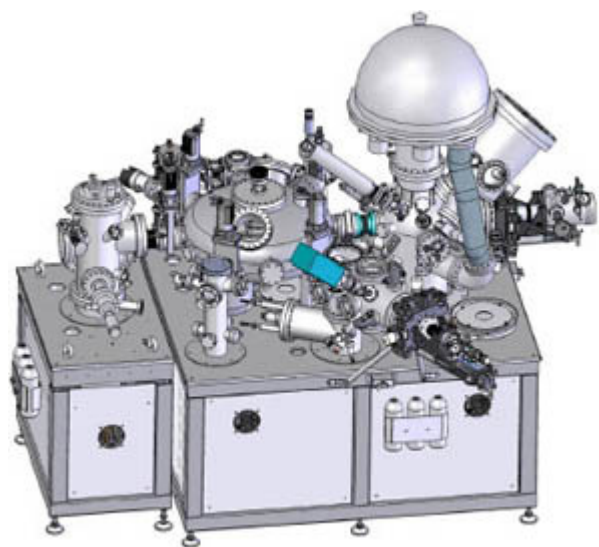
Analytical Resolution versus Detection Limit



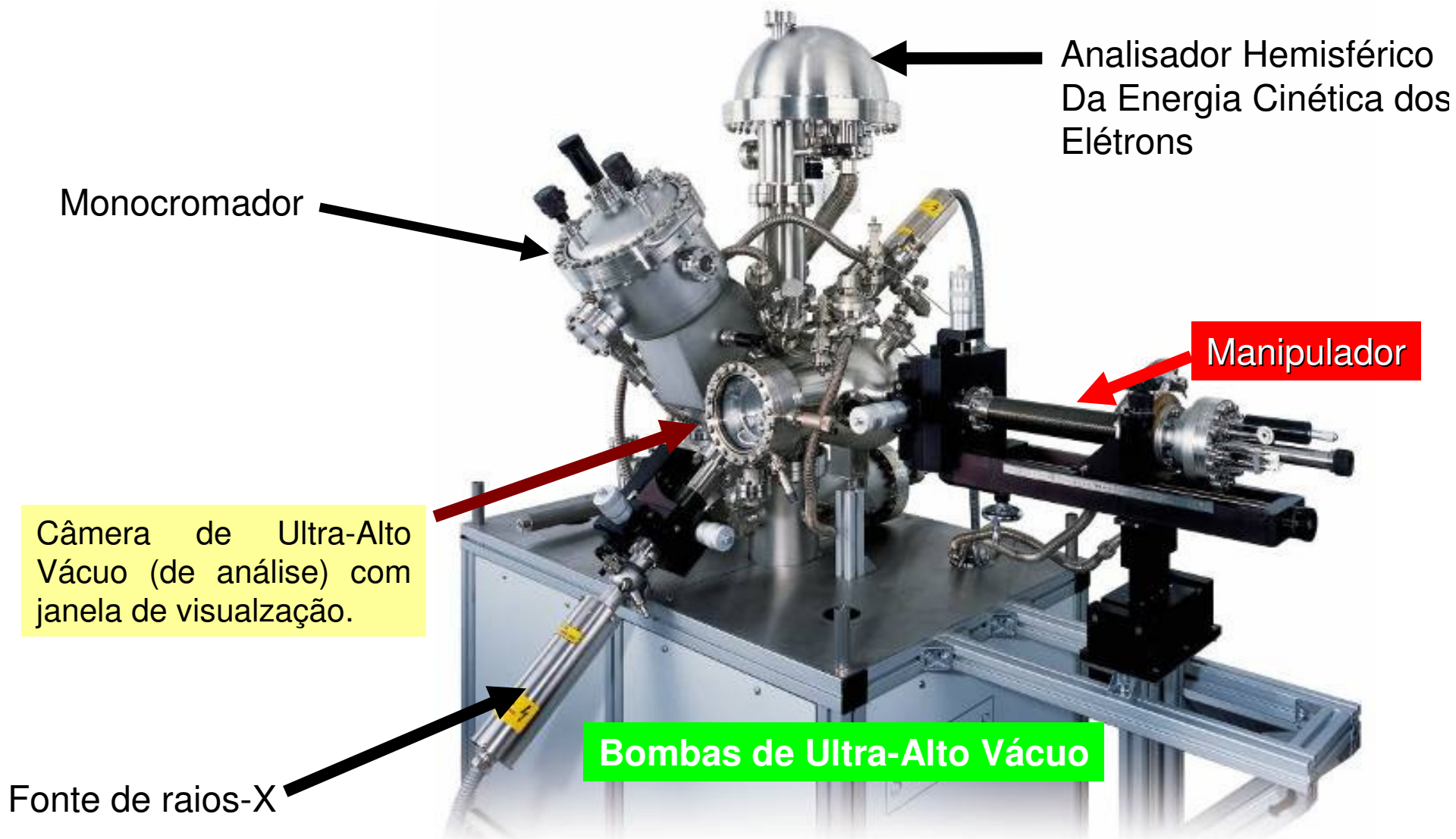
Instrumentação

Sistemas de UHV

Uma Breve Introdução



Visão Geral de um Espectrômetro para XPS



Vácuo e Bombas de Vácuo



Câmaras de UHV

Câmaras de UHV

- Para trabalharmos sob UHV é necessário que os equipamentos usados, acessórios e amostras estejam dentro de um recipiente que seja de fácil limpeza, robusto, resistente mecanicamente, tenha baixa taxa de dessorção de gases sob vácuo e seja razoavelmente inerte quimicamente.
- Estas câmaras são construídas de aço inoxidável ou μ -metal.

μ -Metal

- **Mu-metal** ou μ -metal é uma liga de níquel e ferro (75-80% níquel, 15% ferro, mais cobre e molibdênio, 4%) que apresenta uma alta permeabilidade magnética, propriedade esta representada pela letra grega μ . A alta permeabilidade faz desta liga uma blindagem efetiva para campos magnéticos estáticos ou de baixa frequência que não podem ser atenuados por outros métodos.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \text{campo magnético induzido}$$
$$\vec{H} = \text{campo magnético externo}$$

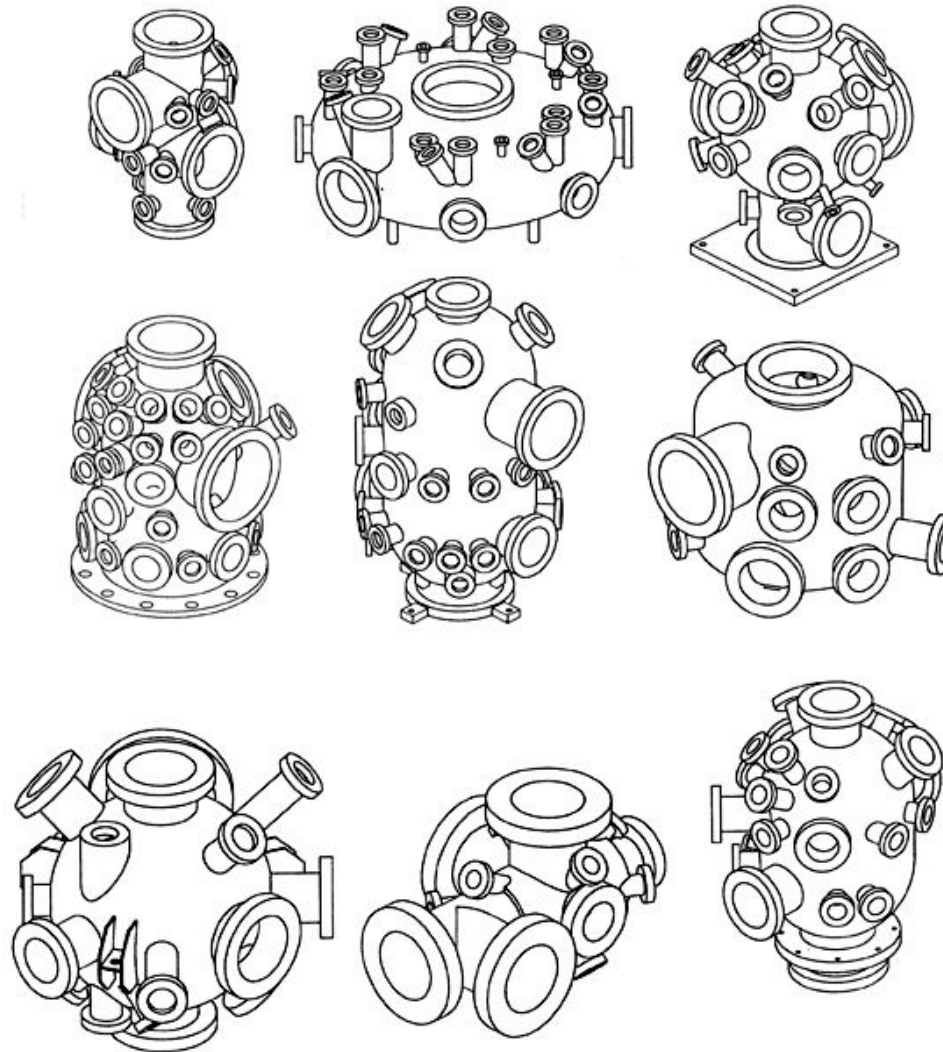
http://www.mumetal.com/about_mumetal.html

Câmara de Análise

- As câmaras analíticas normalmente são equipadas com:
- Manipulador de precisão,
- Sistema de bombas de vácuo,
- Janelas de visualização,
- Sensores de pressão,
- Diferentes tipos de analisadores,
- Fontes de íons, elétrons, gases, radiação eletromagnética, etc...

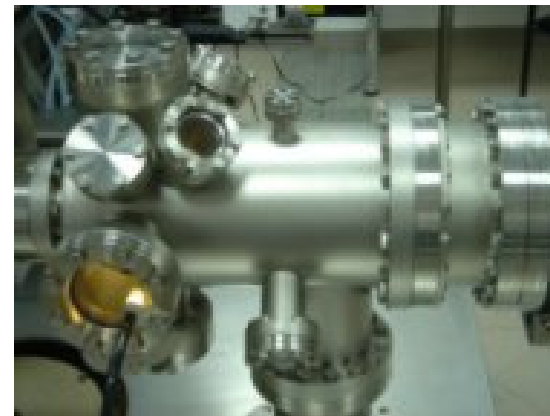


Exemplos de Projetos de Câmaras de Análise



Câmara de Preparação

- A câmara de preparação é equipada com:
- manipulador de precisão,
- janela de visualização,
- sistema de vácuo,
- fontes de gases,
- fonte de elétrons, dispositivos de evaporação (células de efusão ou evaporadores por feixe de elétrons),
- Osciladores de quartzo para medir taxa de deposição de filmes
- analisadores



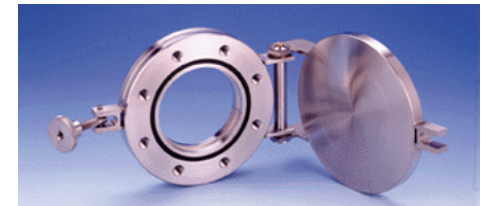
Load-Lock Chamber

Câmara de Introdução

- Esta é uma câmara que trabalha desde a pressão atmosférica até alto-vácuo e é utilizada para introduzir a amostra sem que se quebre o vácuo nas outras câmaras, em especial na câmara de análise.

- Ela vem equipada com:

- Sistema de vácuo
- Janela de visualização
- Mecanismo de introdução

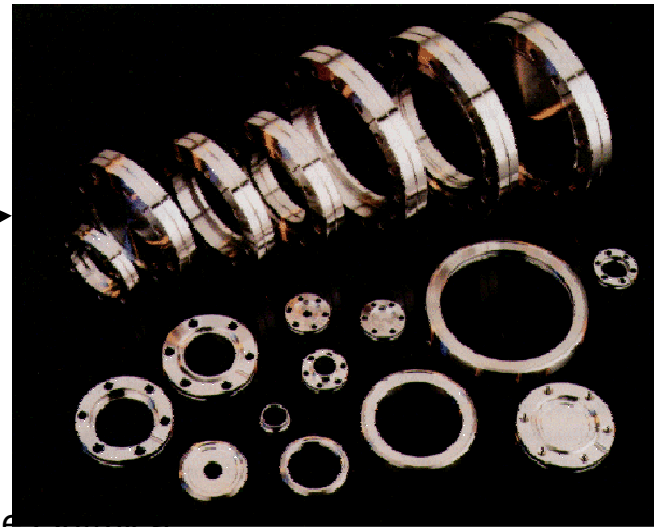
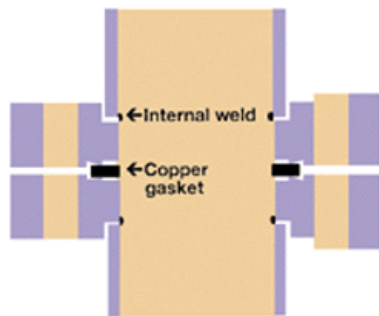


Gás Residual na Câmara de UHV??

- ❖ A pressões extremamente baixas, a liberação do gás (dessorção) pelo vasilhame que está sendo evacuado ocorre continuamente ao longo do tempo de evacuação. Portanto, mesmo num alto vácuo não há garantia de que a baixa pressão irá continuar indefinidamente, pois o gás desorvido irá contribuir para aumentar a pressão.
- ❖ Esta dessorção (liberação de gás residual liberado pelo recipiente) está presente em todos os materiais, em maior ou menor grau dependendo de sua constituição física e acondicionamento.
- ❖ O vapor de água é um dos componentes do gás residual nas câmaras de UHV. Esta dessorção de moléculas de água ocorre mesmo em recipientes de metal duro (tais como aço inoxidável ou titânio)!!!!

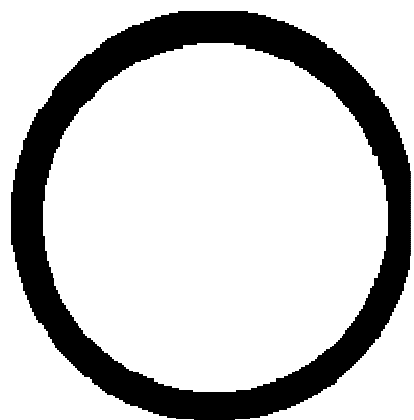
Flanges

- A hermeticidade da câmara de vácuo é obtida pressionando as flanges contra os anéis de vedação metálicos.
- Colocando-se anéis de vedação feitos de metais ducteis entre as flanges (feitas de material mais duro) com pequenas saliências extremamente afiadas nas bordas (chamadas de *facas*) ao submeter o sistema ao vácuo, as flanges serão pressionadas contra os anéis. Ao penetrarem os anéis de vedação as **facas** das flanges mantêm presas as flanges sob vácuo.
- O posicionamento das flanges é feito através de um sistema de cinta externa perfurada. Nestas perfurações são colocados parafusos que são cuidadosamente apertados prendendo as flanges e o anel de vedação.



Gaskets

Anéis de Vedação

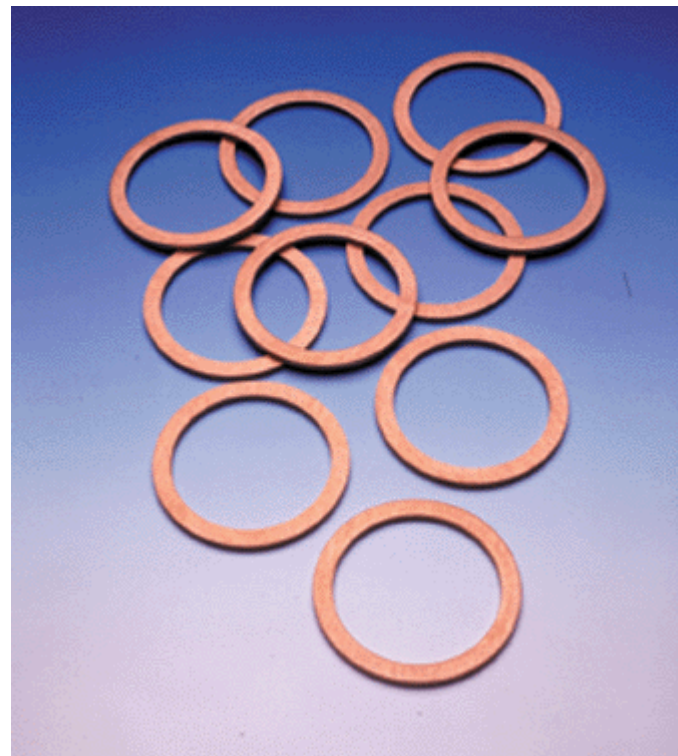


Viton Gasket

← Gasket OD →



Aluminum Gasket



Copper Gasket

Sensores de Pressão

Medindo o Vácuo

Sensores de Pressão

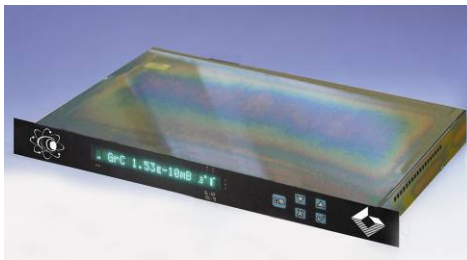
Gauges

- Sensores do tipo Pirani
- Usados para pressões de 30mbar até 10^{-3} mbar.



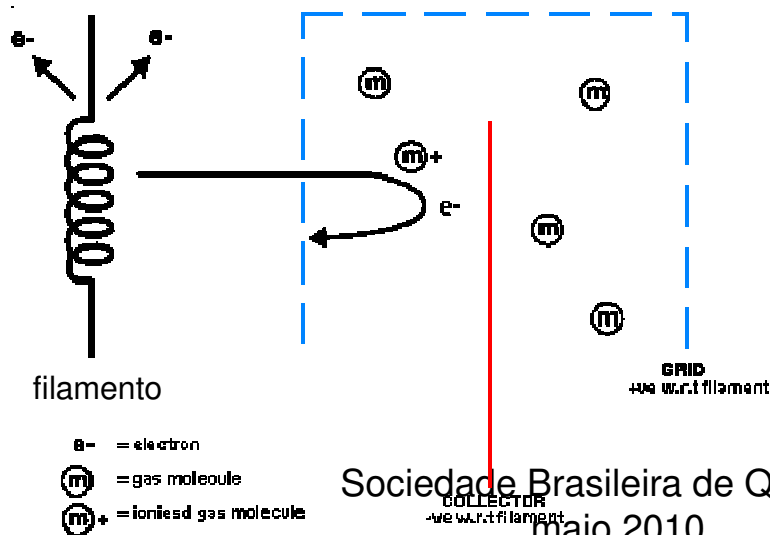
Sensor do tipo Pirani

- A cabeça (elemento ativo) do sensor do tipo Pirani é baseado em um filamento aquecido colocado no sistema de vácuo. A resistência elétrica do filamento é proporcional a sua temperatura.
- As moléculas do gás dentro da câmara de vácuo colidem com a superfície do filamento aquecido. A colisão leva a uma transferência de energia do filamento para as moléculas, portanto, o filamento é resfriado. Com a queda da temperatura há uma queda de resistência que é diretamente proporcional à pressão dos gases dentro da câmara de vácuo.



Sensor do tipo Ion Gauge

- Usado para medir pressões abaixo da faixa de operação do sensor Pirani.
- O sensor do tipo ***Ion Gauge*** é composto de três partes: o filamento, a grelha e o coletor. O filamento é usado para produzir elétrons por emissão termoiônica. Carregando-se a grelha positivamente, os elétrons são atraídos para longe do filamento circulando em torno da grelha onde ao colidir com moléculas de gás produzem íons que são atraídos pelo coletor. A colisão produz uma corrente que é proporcional ao número de moléculas de gás na câmara de vácuo. Portanto, a corrente é diretamente proporcional à pressão no interior da câmara de vácuo.

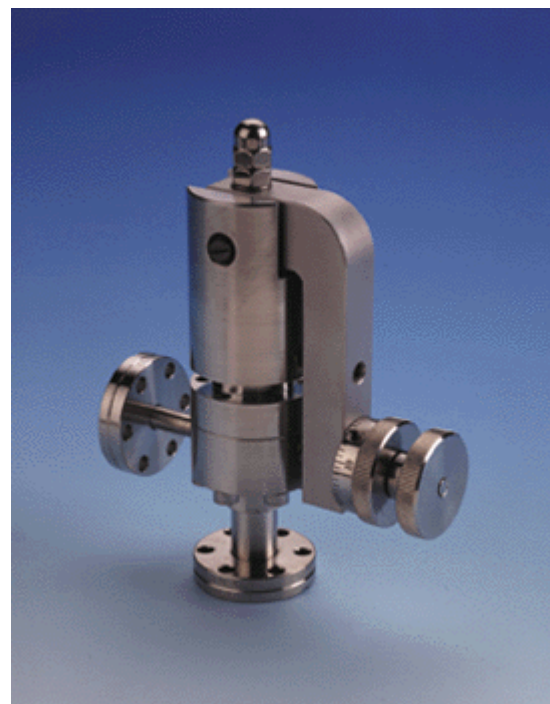


Leak Valves

Válvulas de controle fino de Introdução de gases



automatizada



manual

Linear Transfer System

- Este manipulador linear é usado para transferir a amostra da câmara de introdução para a câmara de preparação.
- Normalmente a distância de deslocamento linear encontra-se entre 400 e 1600 mm.



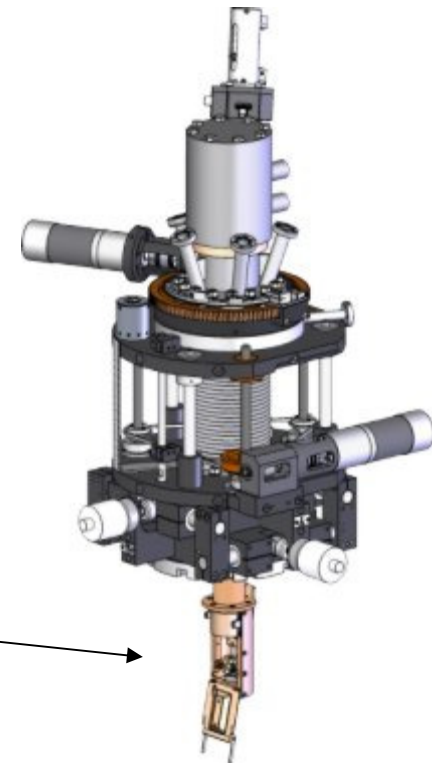
Manipuladores XYZ

- The XYZ Manipulator is a precision, high rigidity UHV specimen translator having X, Y and Z motions. The standard mounting flange is DN 100CF or DN 160CF and the standard travelling flange is DN 40CF or DN 63CF. It is a connection of XY Stage and Z Slide



Manipulador

- Os manipuladores podem vir equipados com criostatos de He para resfriar a amostra.



Manipulador WOBBLE STICK

Parte externa à câmara

Manete giratório

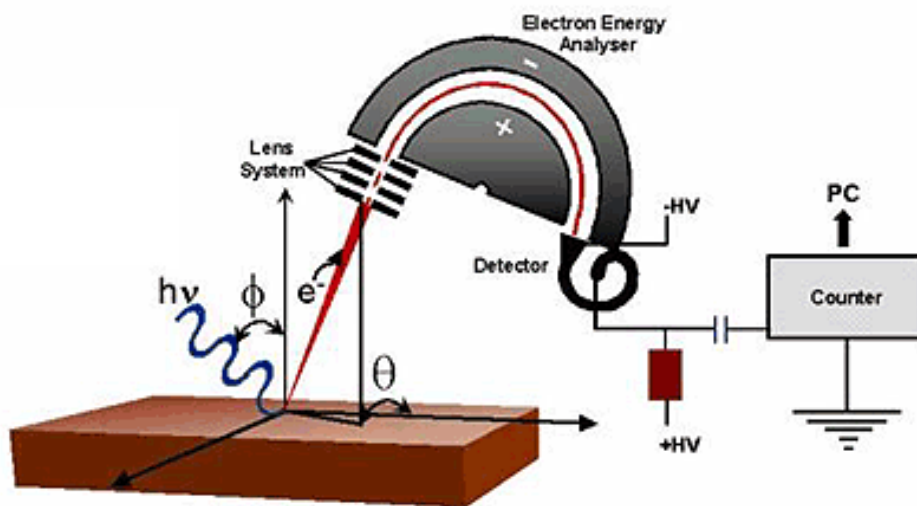
Extremidade inserida na câmara

Tubo sanfonado de aço
(bellows)

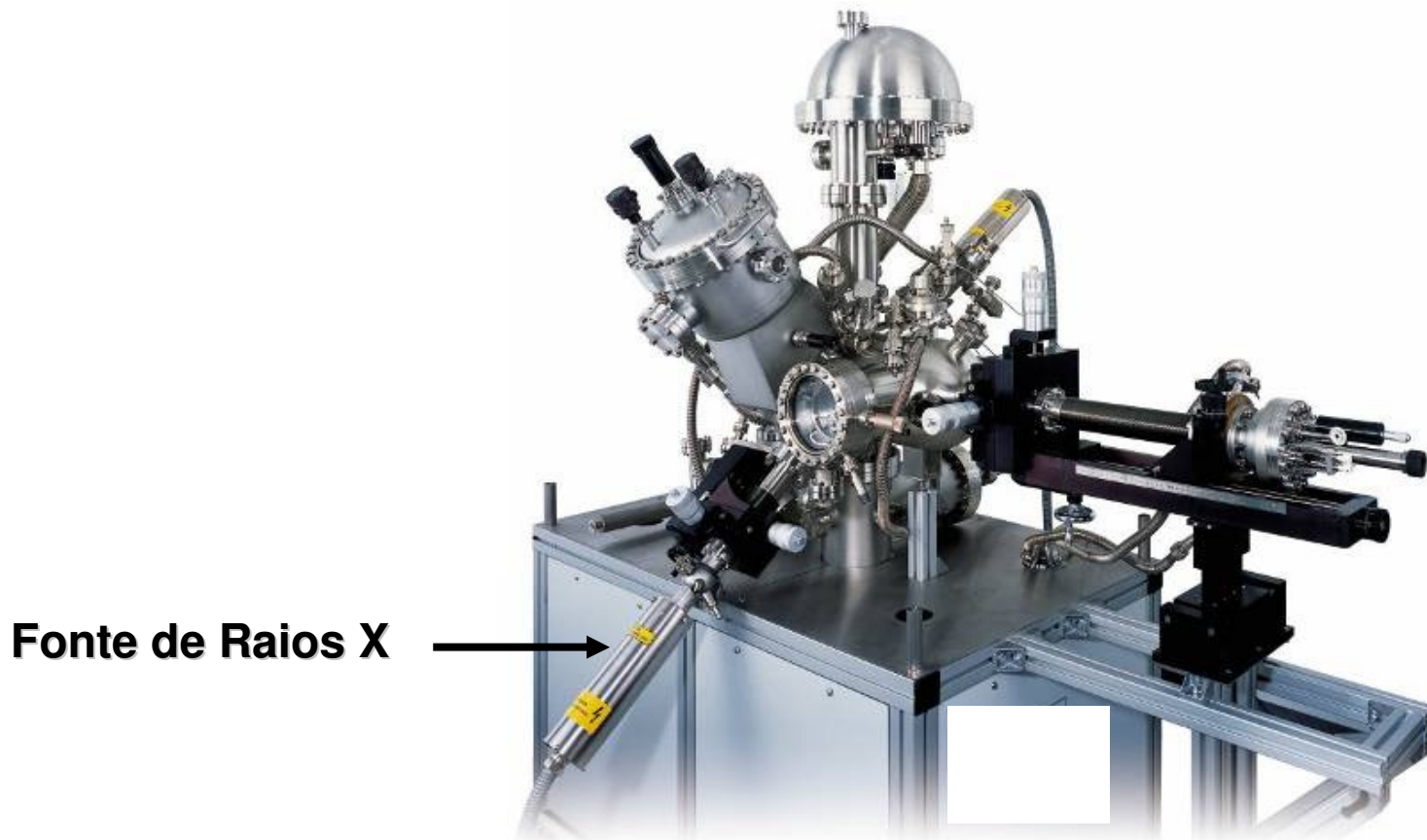


Espectrômetro de Fotoemissão

Esquema Simplificado



Fontes de Raios X

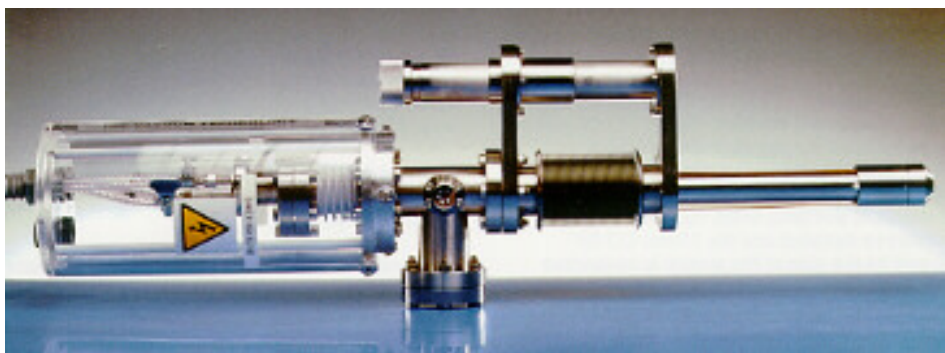


Fontes Tradicionais de raios-X

Tubos de Raios X

Emissão de Raios X quando uma placa metálica (anodo) bombardeada com um feixe de elétrons emite raios X através de uma janela apropriada.

A emissão de elétrons é termoiônica, ou seja, feita por um filamento de tungstênio sobre alta tensão. A intensidade do feixe emitido é diretamente proporcional à tensão aplicada.



Fonte Tradicional de Raios X

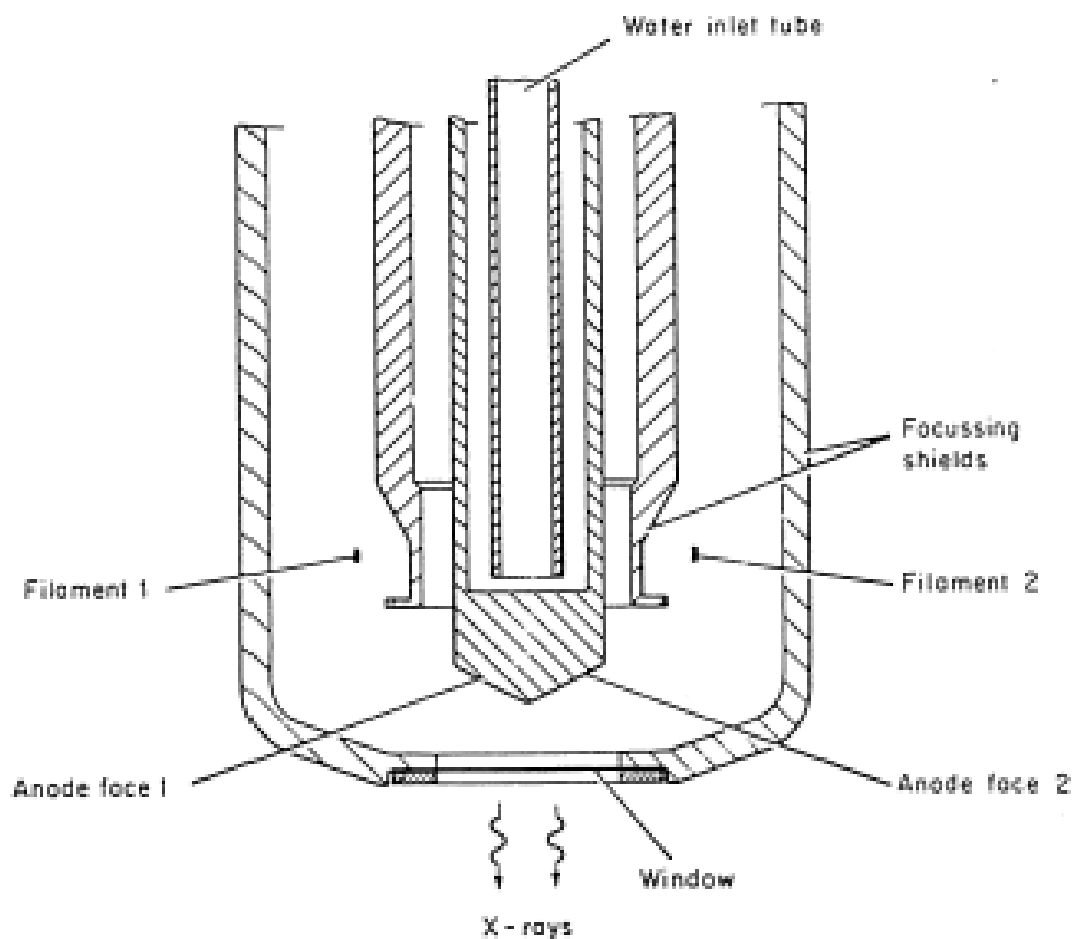


Fig. 3. Double-anode X-ray source.

Fontes Tradicionais de Raios X

Principais Linhas de Emissão Usadas

TABLE 1
Some X-ray lines of use in photoelectron spectroscopy

Line	Be K	Y M ζ	Zr M ζ	Nb M ζ	Mo M ζ	Ru M ζ	Rh M ζ	C K	Ti L α	Ti L α	O K	Cr L α
Energy (eV)	108.9	132.3	151.4	171.4	192.3	236.9	260.1	278	395.3	452.2	524.9	572.8
Width (eV)	5.0	0.47	0.77	1.21	1.53	2.49	4.0	6	3	3	4	3
Line	Ne K α	Ni L α	Cu L α	Zn L α	Na K α	Mg K α	Al K α	Zr L α	Ti K α	Cr K α	Cu K α	
Energy (eV)	849	851.5	929.7	1011.7	1041.0	1253.6	1486.6	2042	4510	5417	8048	
Width (eV)	0.3	2.5	3.8	2.0	0.42	0.7	0.85	1.7	2.0	2.1	2.6	

Simple, relatively inexpensive

High flux (10^{10} - 10^{12} photons \cdot s $^{-1}$)

Polychromatic

Beam size \sim 1cm

Problemas com Fontes Tradicionais de Raios X

- Linhas satélites provenientes de excitação com radiação não-monocromatizada.

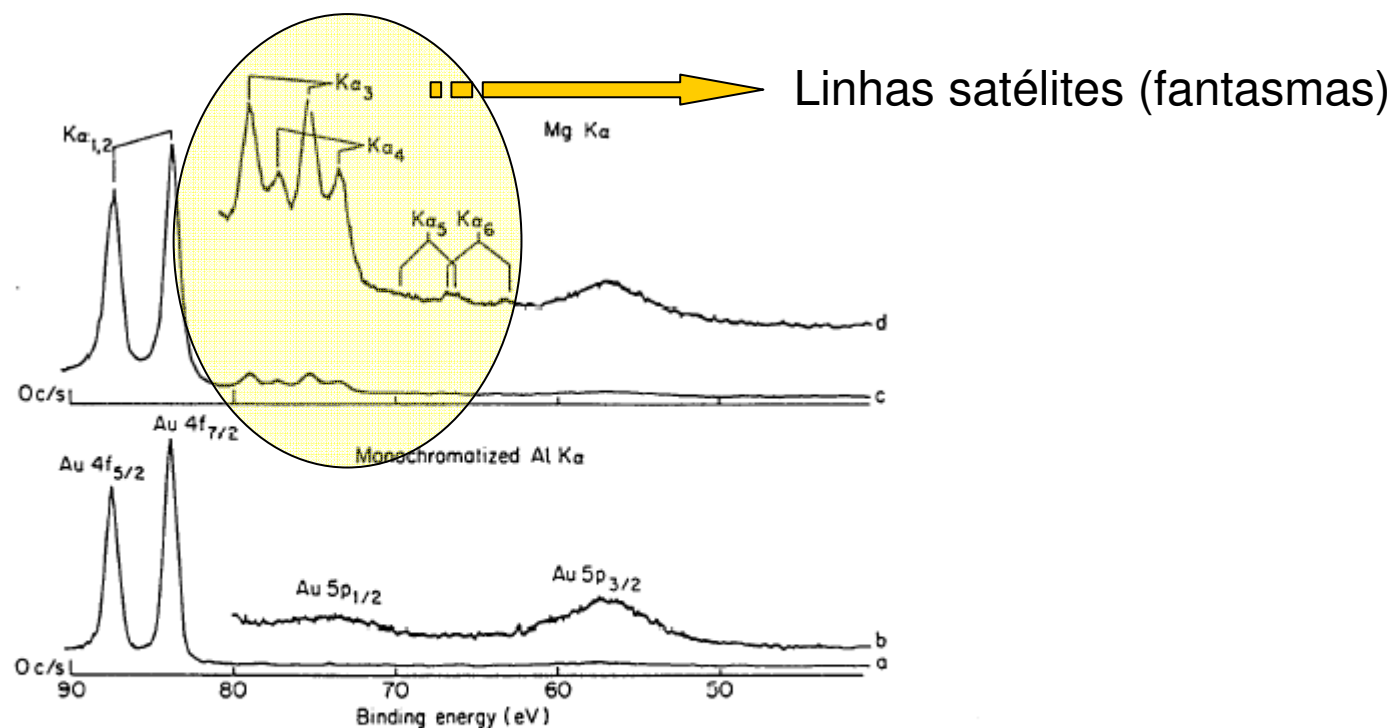


Fig. 4. Partial XP spectra of gold with and without monochromatization of the X-rays. Upper spectra with Mg K α (500 W), lower spectra with monochromatized Al K α (900 W). Both scans have overall resolution of 0.95 eV f.w.h.m., 0.1 V s $^{-1}$ scan speed, 0.33 s TC. Count rates are: (a) 10 4 counts s $^{-1}$ f.s.d., (c) 3 \times 10 4 counts s $^{-1}$ f.s.d. (b) and (d) are \times 10 sensitivity.

maio 2010

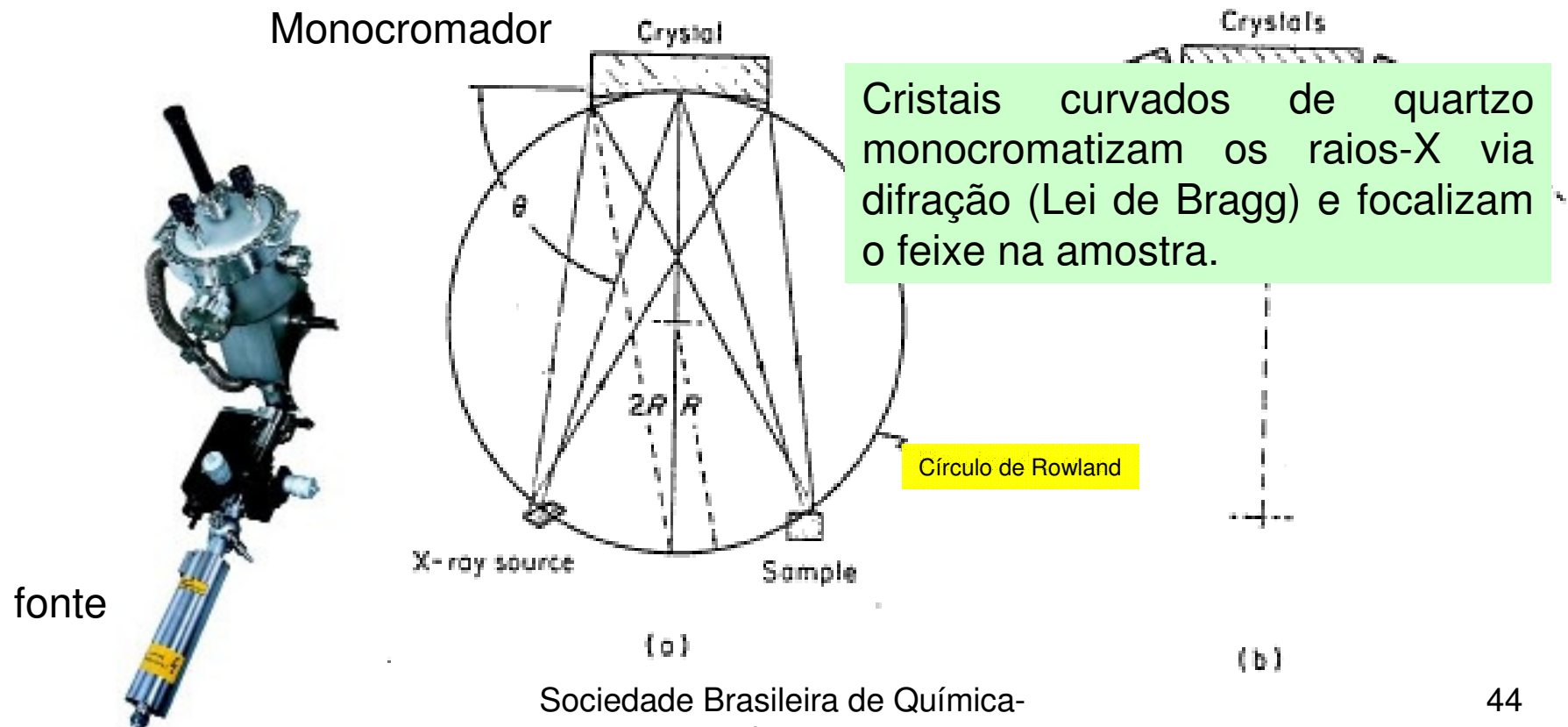
Problemas com Fontes Tradicionais de Raios X

Source	Energy [eV]	Relative intensity	Typical intensity at the sample [photons/s]	Linewidth [meV]
He I	21.22	100	$1 \cdot 10^{12}$	3
Satellites	23.09, 23.75, 24.05	< 2 each		
He II	40.82	20*	$2 \cdot 10^{11}$	17
	48.38	2*		
Satellites	51.0, 52.32, 53.00	< 1* each		
Ne I	16.85 and 16.67	100	$8 \cdot 10^{11}$	
Ne II	26.9	20*		
	27.8	10*		
	30.5	3*		
Satellites	34.8, 37.5, 38.0	< 2 each		
Ar I	11.83	100	$6 \cdot 10^{11}$	
	11.62	80 ÷ 40*		
Ar H	13.48	16*		
	13.30	10*		
YM _i	132.3	100	$3 \cdot 10^{11}$	450
Mg K _{α1,2}	1253.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	680
Satellites K _{α3}	1262.1	9		
K _{α4}	1263.7	5		
Al K _{α1,2}	1486.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	830
Satellites K _{α3}	1496.3	7		
K _{α4}	1498.3	3		

Linhas Satélites da Fonte

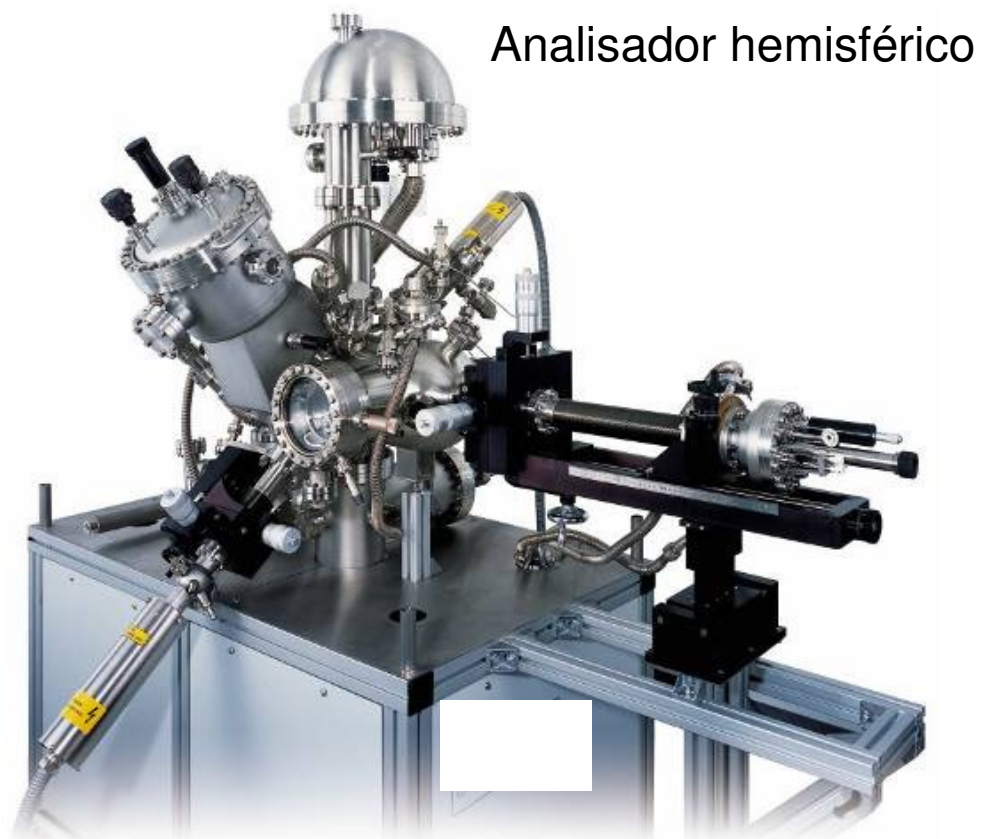
Solução

- Extrair por meio de software os picos satélites ou usar monocromador.



Analizador Hemisférico da Energia Cinética dos Fotoelétrons

Analizador Hemisférico



Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons

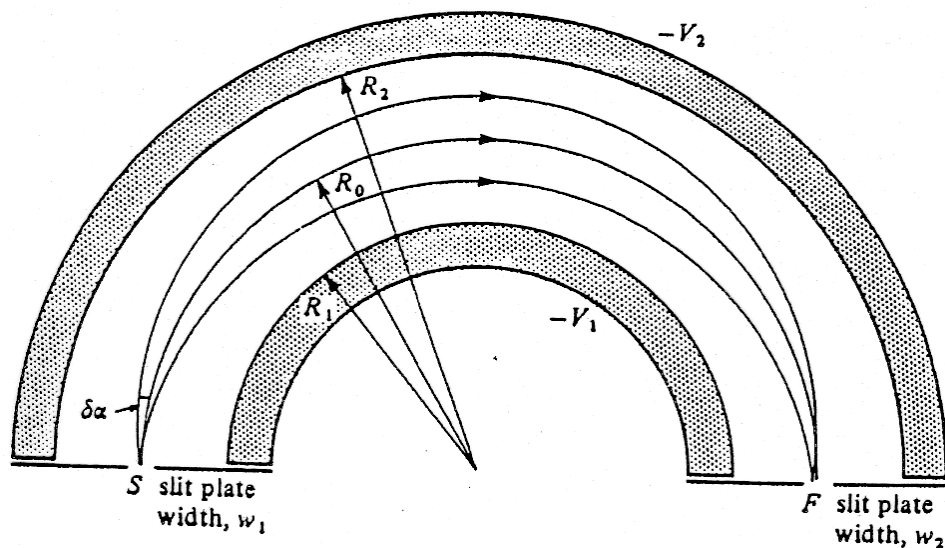


coletor

analisador

Porta-amostra

Analizador Hemisférico da Energia Cinética dos Fotoelétrons

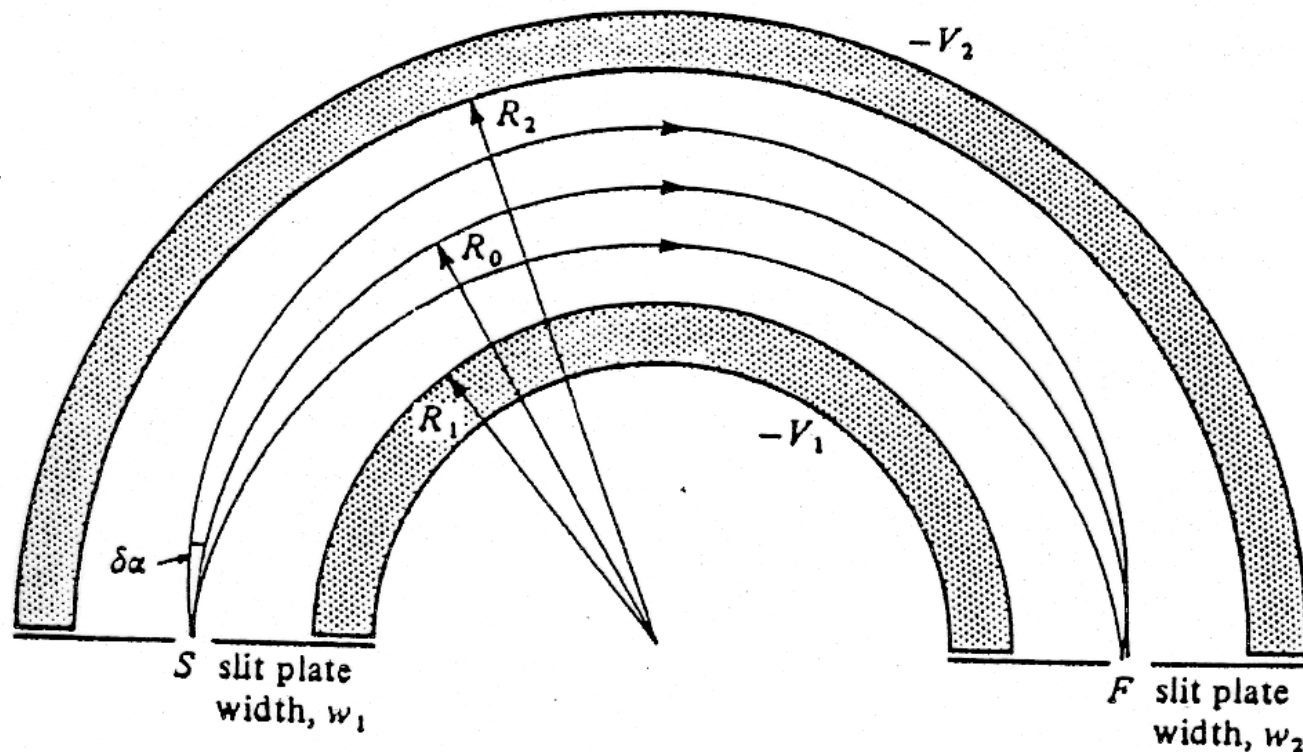


Num CHA duas hemisferas concêntricas de raio R_1 e R_2 possuindo uma superfície equipotencial entre elas (R_0), idealmente $R_0 = (R_1 + R_2)/2$. É aplicado uma ddp entre as placas com o potencial mais negativo na placa externa. Os fotoelétrons com energia E_0 (chamada de energia de passagem) são injetados na fenda de entrada então eles percorrem uma trajetória circular até saírem pela fenda de saída e serem contados no detector.

Resolução em Energia do Analisador

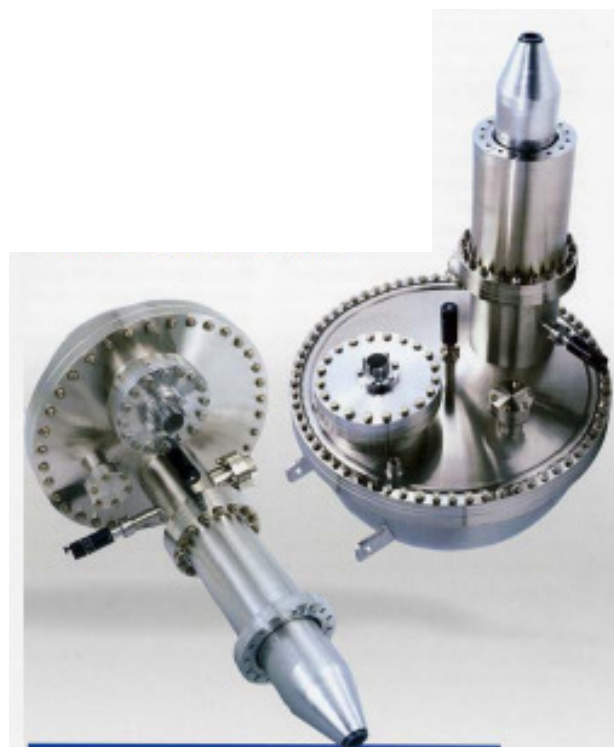
$$\Gamma_e = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w_1 + w_2}{2\bar{r}} + \alpha^2$$

$$\bar{r} = \frac{R_1 + R_2}{2}$$



α = divergência do feixe de fotoelétrons, w_i são as aberturas das fendas.

Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons



coletor

analisador

Porta-amostra

Sistema de Lentes Coletoras e Retardadoras

- O espectrômetro de XPS mede um único valor de energia cinética dos fotoelétrons. Portanto, algum componente do equipamento deve ao longo do tempo desacelerar os fotoelétrons para um valor de energia fixado pelo usuário, este valor é chamado de Energia de Passagem (E_0).
- A desaceleração dos elétrons é realizada por um conjunto de lentes magnéticas que irá paralelamente focalizar o feixe na fenda de entrada do Analisador.
- O espectro é adquirido variando-se as voltagens de desaceleração nas lentes. Este modo de operação é chamado de *Fixed Analyzer Transmission (FAT)*, ou *Constant Analyzer Energy (CAE)*,

Operação das Lentes Magnéticas

- Voltagem de desaceleração (U_p) e Energia de Passagem(E_0)
- Intensidade do feixe de Fotoelétrons ou Brilho (B)

$$B_0 = B \left(\frac{E_0}{E_c} \right)$$

- Eficiência de Coleta de Elétrons

$$E \propto BA\Omega \cdot \delta E_c$$

A = área da fonte, Ω é ângulo sólido através do qual os elétrons são coletados

δE_c = faixa de energia cinética dos elétrons coletados = número de canais

$$\frac{E'}{E} = \frac{E_c}{E_b} \text{ onde } E' \text{ é a eficiência após retardamento}$$

Largura dos Picos de Fotoemissão e Resolução

Largura intrínseca

$$\Gamma_i(eV) = \frac{4,56 \times 10^{-16}}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2}^{val} \approx 10^{-12} s; \Gamma_i < 1 meV$$

$$t_{1/2}^{caroço} \approx 10^{-15} s; \Gamma_i \approx 0,1 eV$$

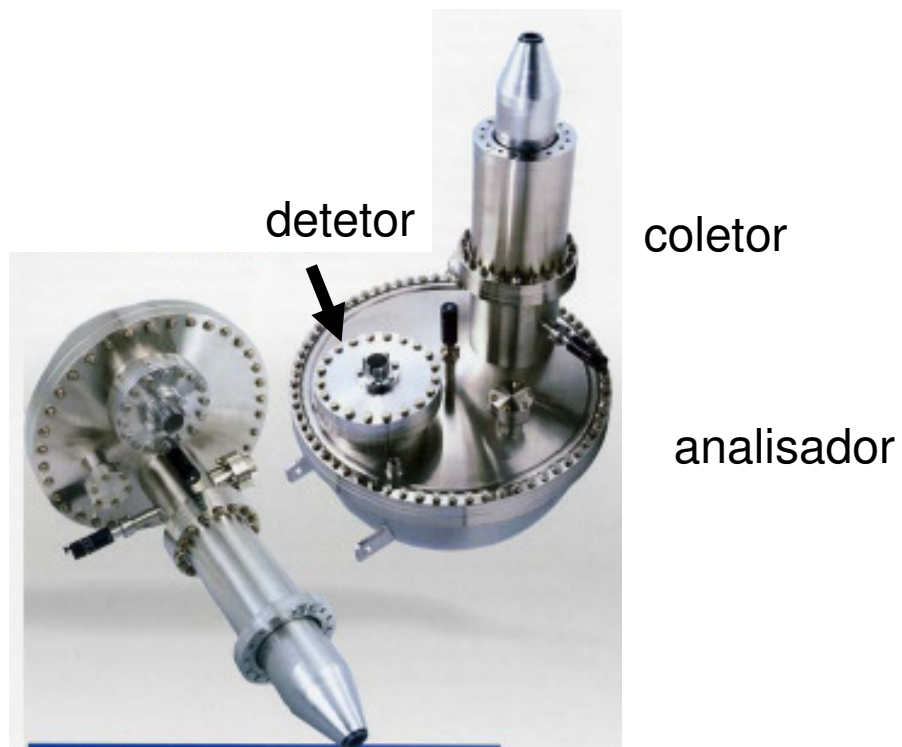
Contribuição
experimental

$$\Gamma_{instrumental} = \sqrt{\Gamma_{fonte}^2 + \Gamma_e^2}$$

Detetor de Elétrons

Chaneltron

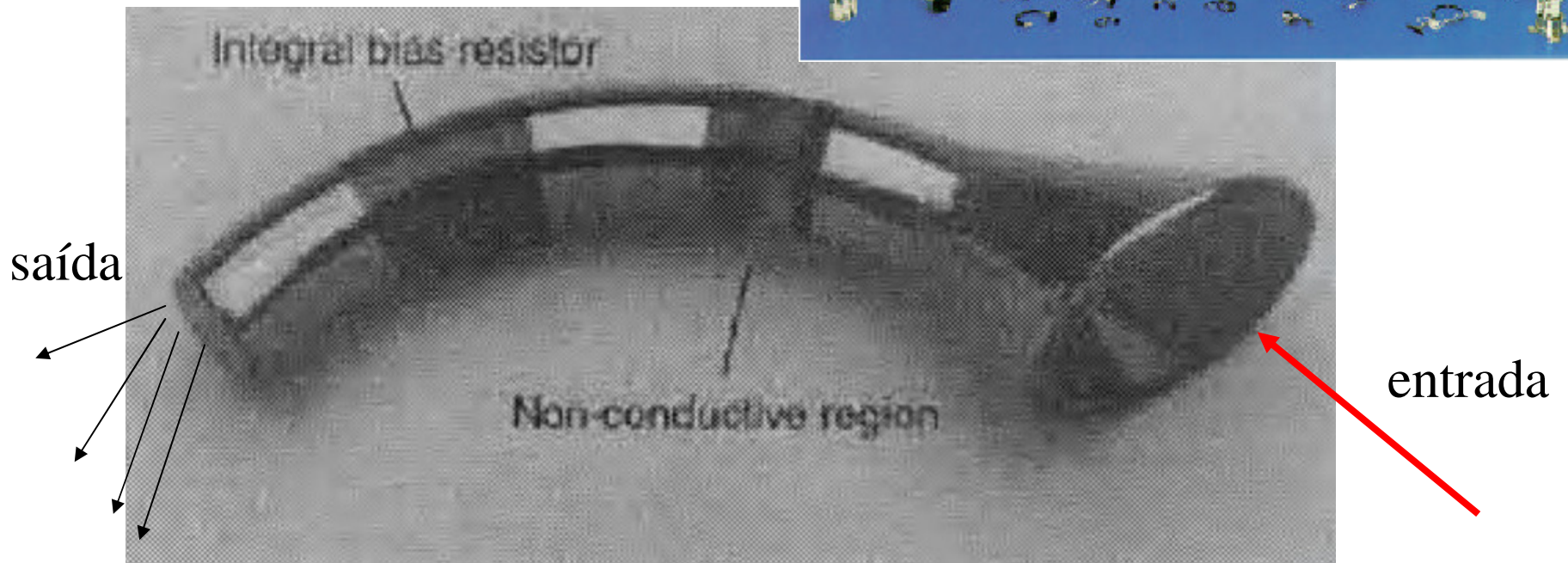
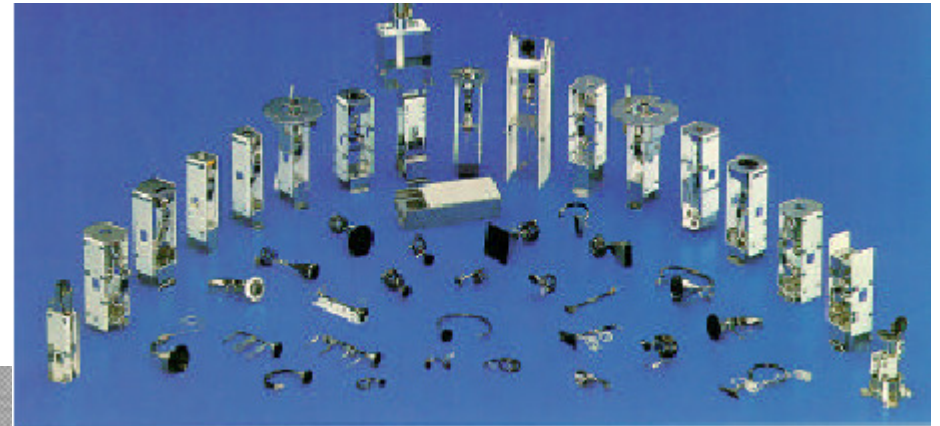
Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons



Porta-amostra

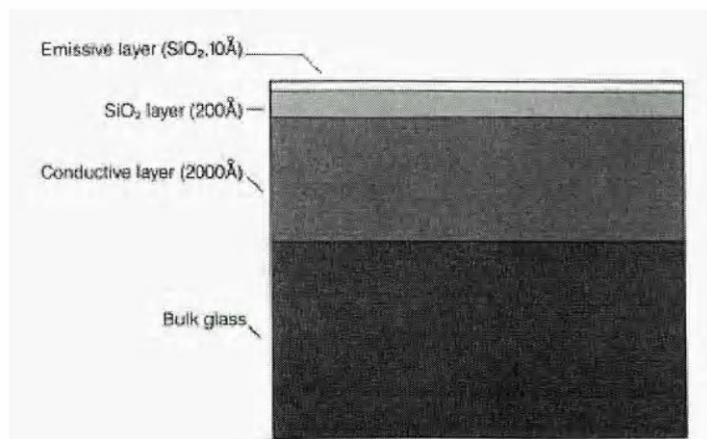
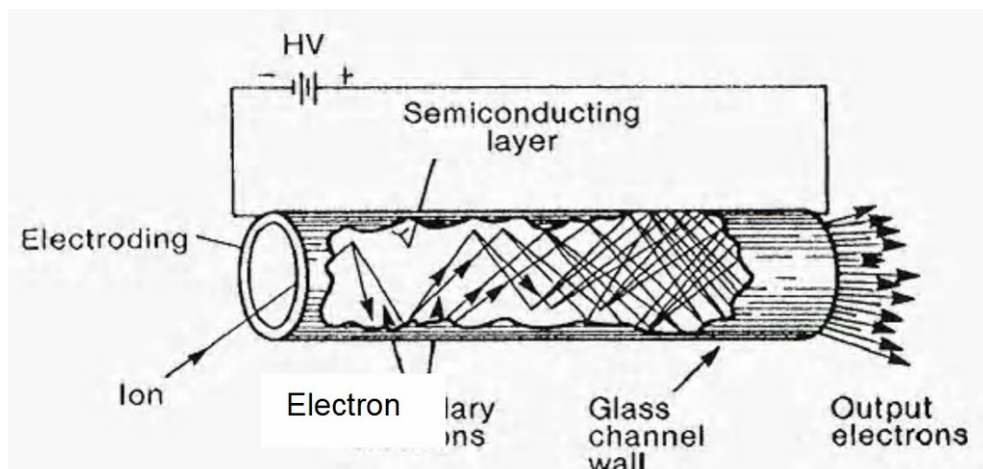
Detetor

- Channeltron



Channeltron

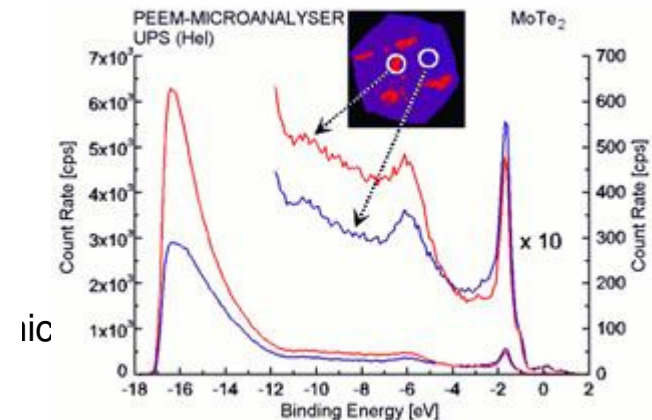
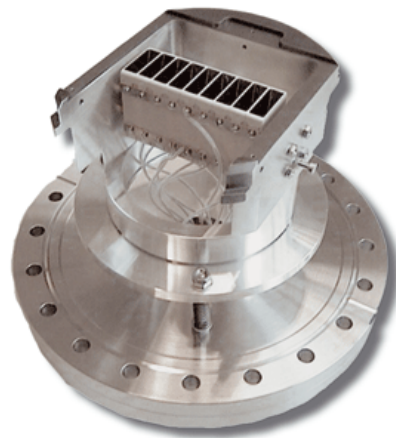
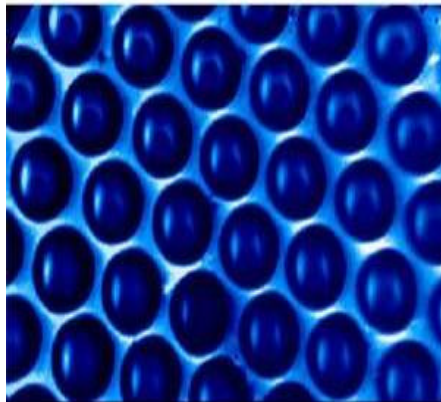
Dark current = 5pA , $I = 5\mu\text{A}$



Em espectroscopia de elétrons a entrada dos elétrons é aterrada ou coloca-se um potencial ligeiramente positivo. Enquanto a saída do detector está polarizada com um alto potencial positivo ($V = 2-3\text{kV}$). **Um elétron** que se choca na face interna da entrada produz 2-3 elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados canal abaixo pelo potencial positivo. Outros elétrons secundários são criados progressivamente ao longo do canal até a saída e um pulso de 10^7 a 10^8 é observado na saída!!!

Detector de Multicanais

- Conjunto de microChanneltron formando um banco de detectores (Channelplate), 75microChannelplates por mm².
 - Vantagens = rapidez, boa resolução espacial, 1 elétron produz de 10⁴ a 10⁸ elétrons



O Espectro de XPS

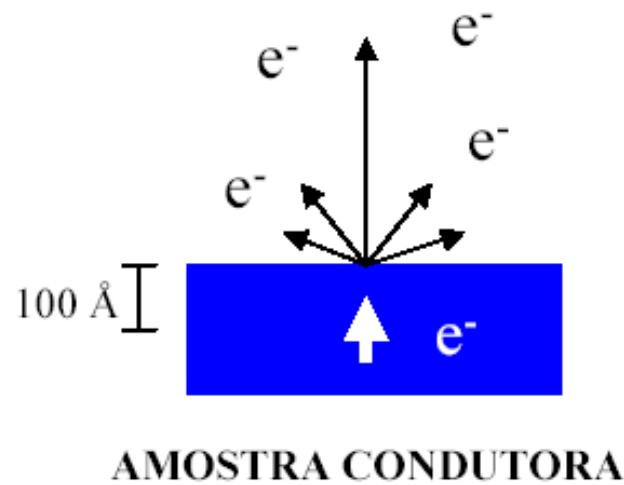
Amostra de baixa Condutividade Elétrica

Carregamento da Amostra

Problema:

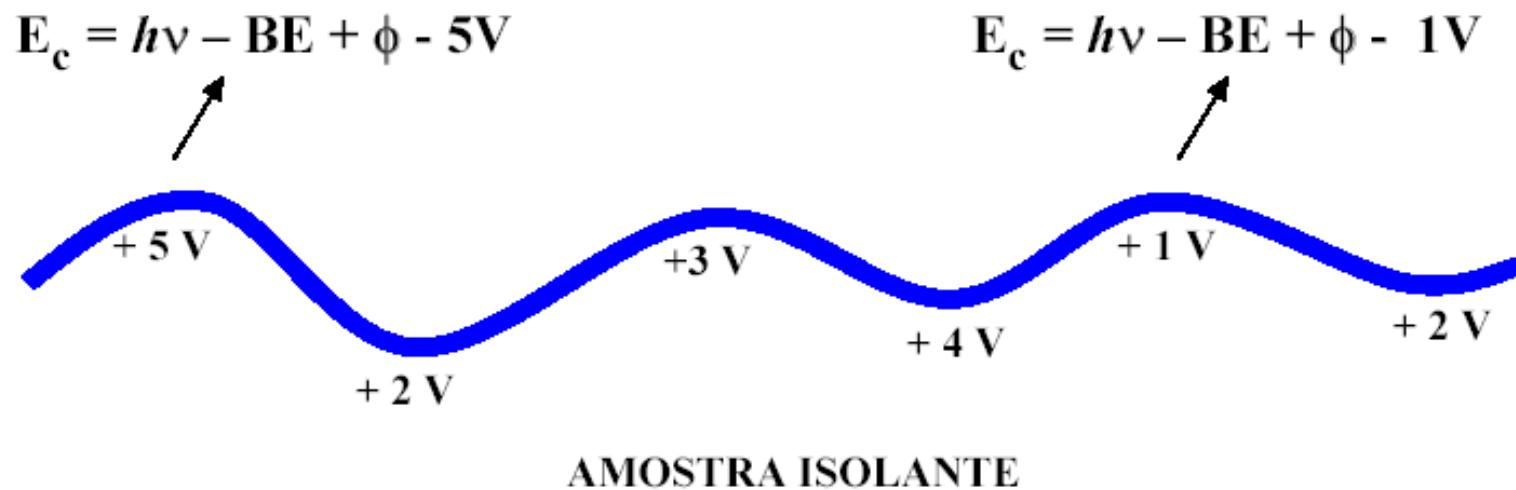
Carregamento de Amostras de Baixa Condutividade

- A ionização das amostras com os Raios X leva ao aparecimento de cargas positivas nas amostras. Se a amostras e o porta-amostra estão em contato elétrico e o porta-amostra está conectado à carcaça do espectrômetro que por sua vez está aterrado, haverá um fluxo natural dos elétrons do terra para o porta-amostra e deste para a amostra. Desta forma, nenhuma carga líquida aparece na amostra durante a fotoemissão.
- No caso de amostras isolantes, não há contato elétrico e aparecerá uma carga líquida na superfície da amostra.



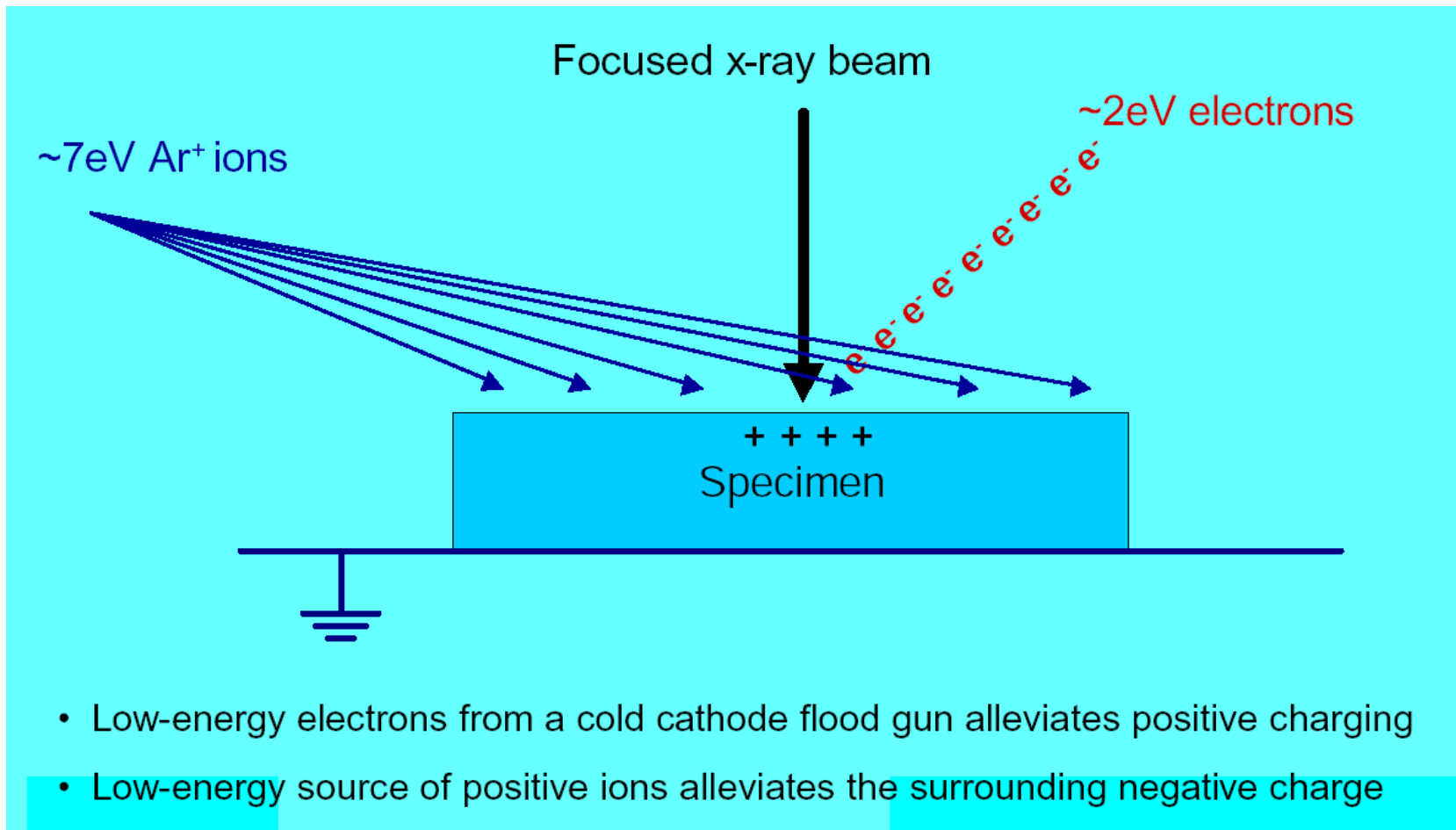
$$E_c = h\nu - BE + \phi$$

OS ELECTRÕES MOVEM-SE CONTINUAMENTE PARA A SUPERFÍCIE PARA COMPENSAR A PERDA DE ELECTRÕES À SUPERFÍCIE.



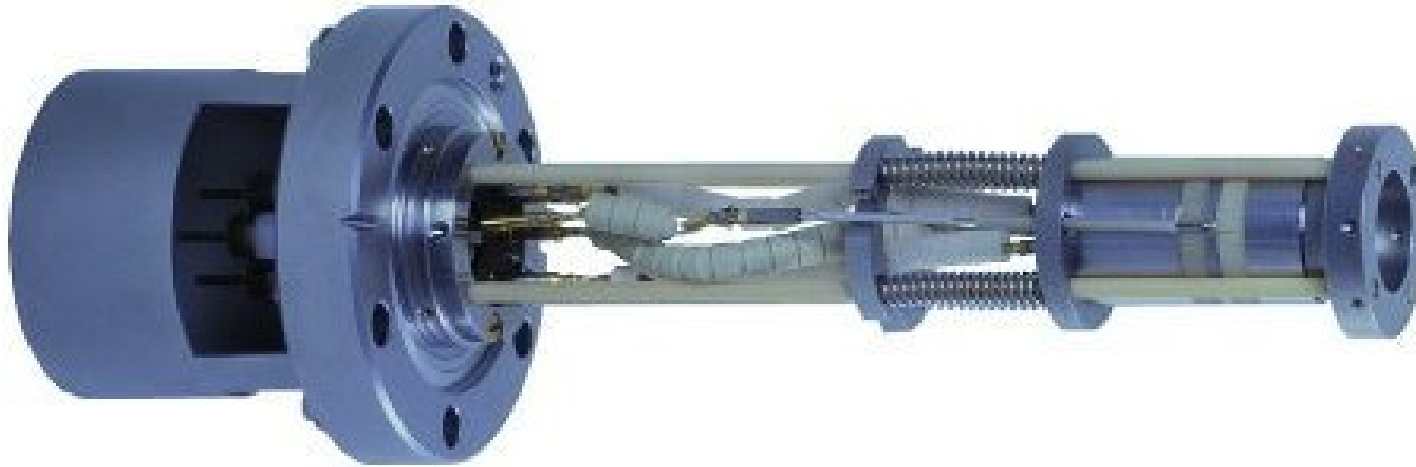
Carregamento de Amostras Isolantes

Duplo Sistema de Neutralização



Carregamento

Neutralizador de Carga



Neutralizador de carga FG15!40

Emite um feixe de elétrons de energia regulável entre 0 e 10eV

Efeito do Neutralizador de Carga no Espectro

Pico deslocado e deformado em função do carregamento

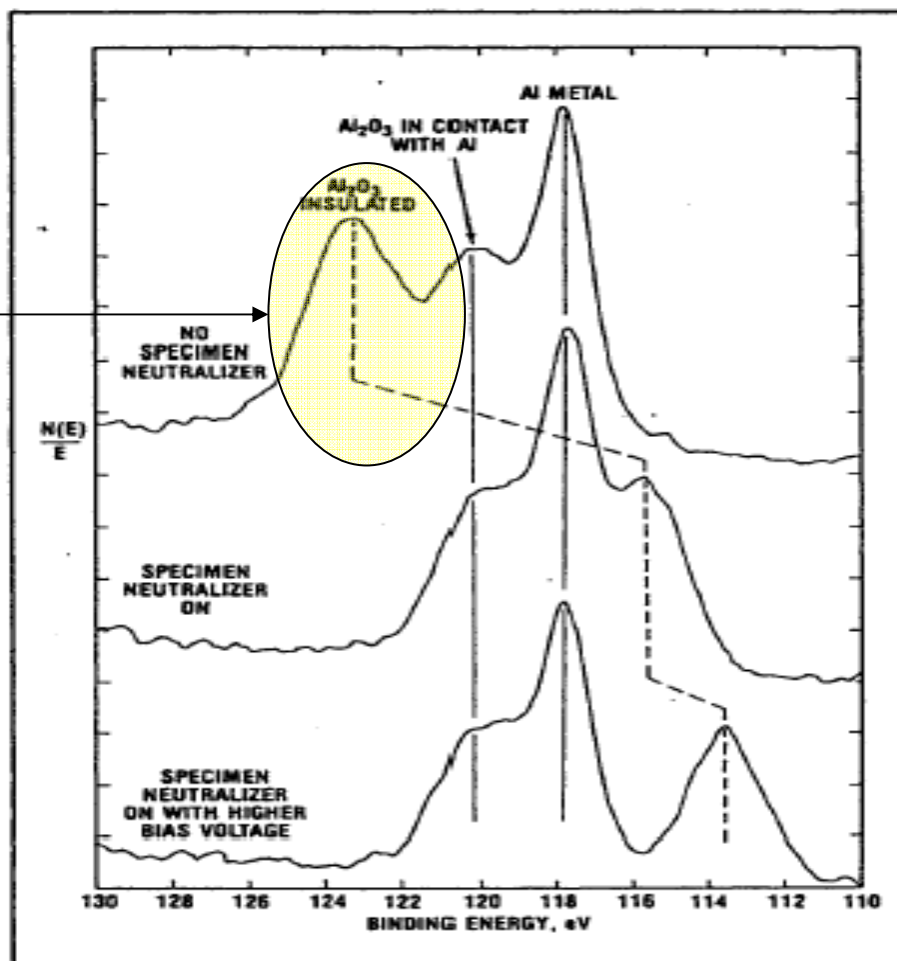
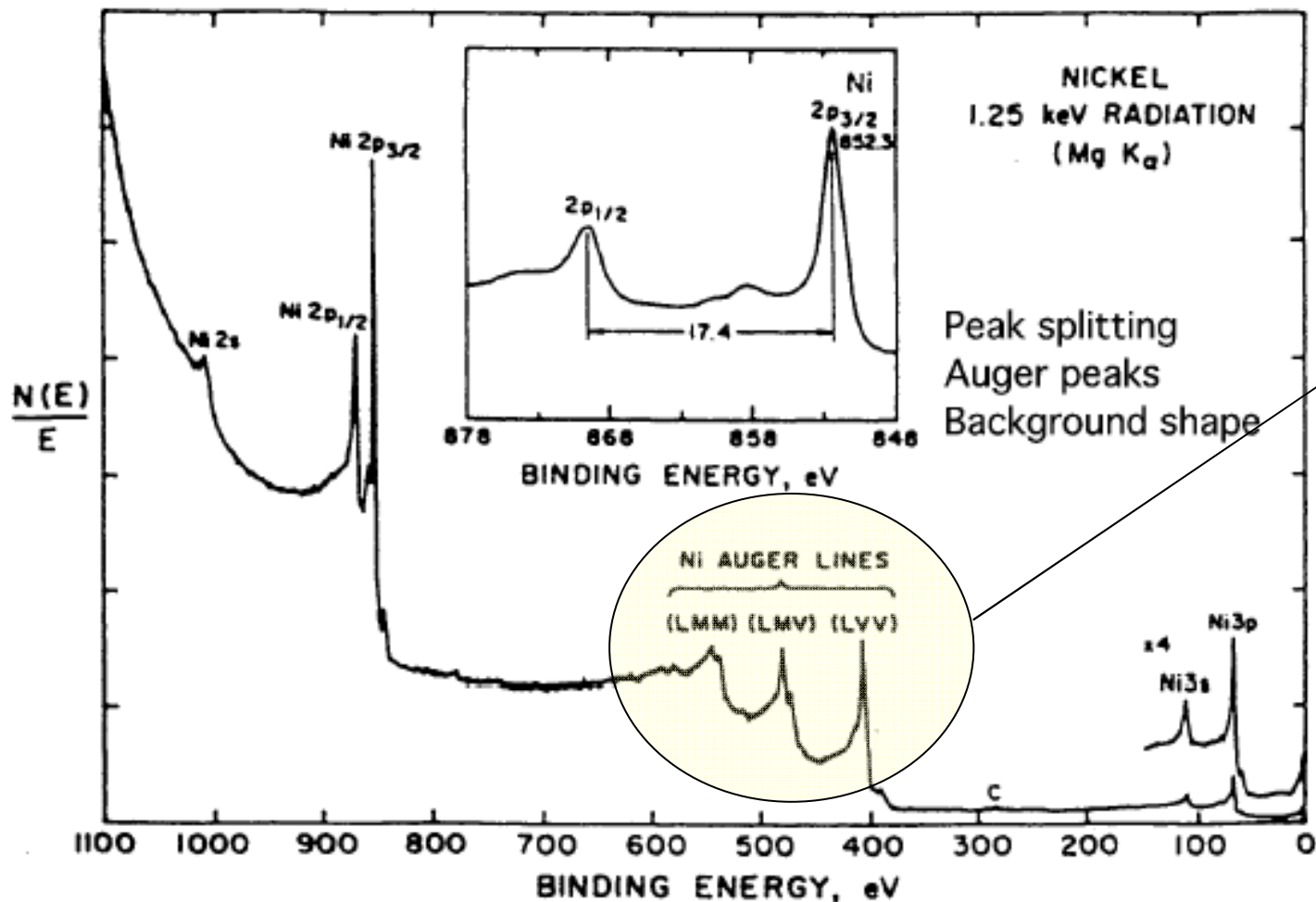


Figure 17. Use of specimen neutralizer to shift the partial spectrum from insulating domains (Al 2s lines from Al₂O₃ on aluminum sample).

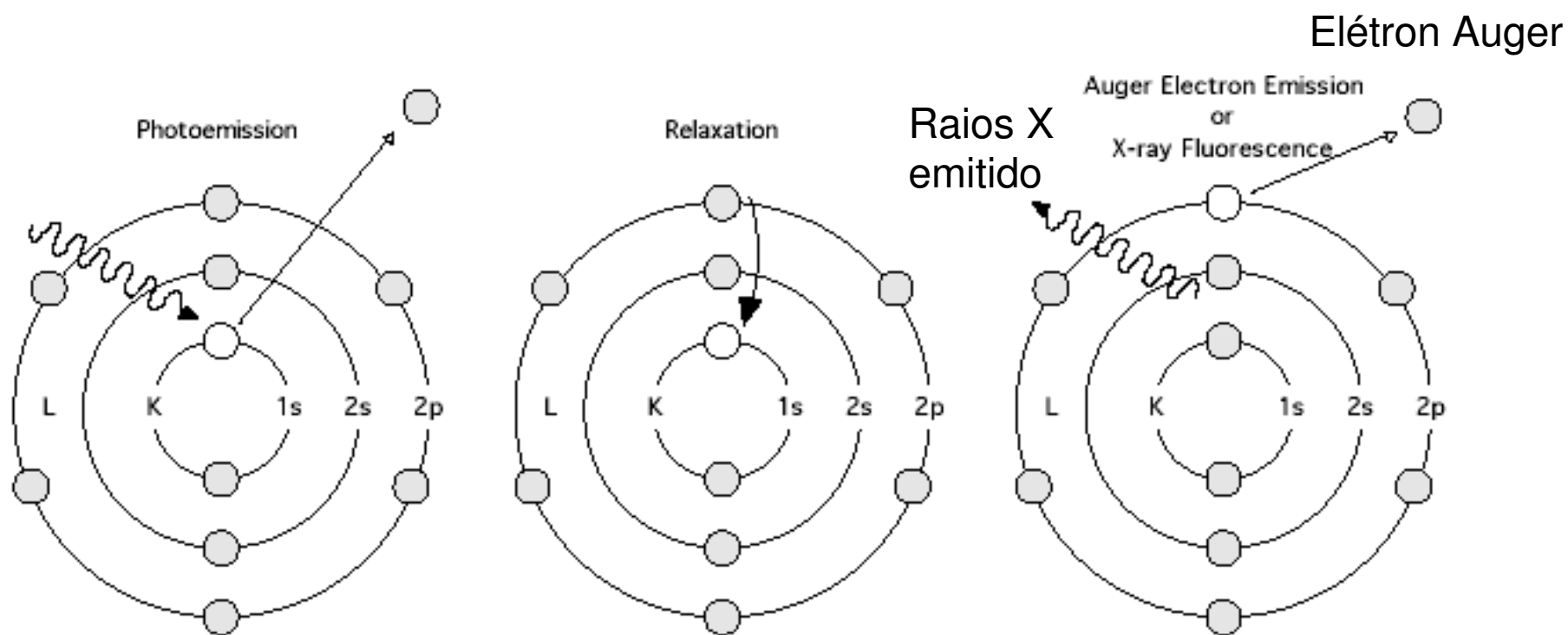
Origem dos Picos no Espectro de XPS



Qual a origem das linhas Auger?

Origem das Linhas Auger

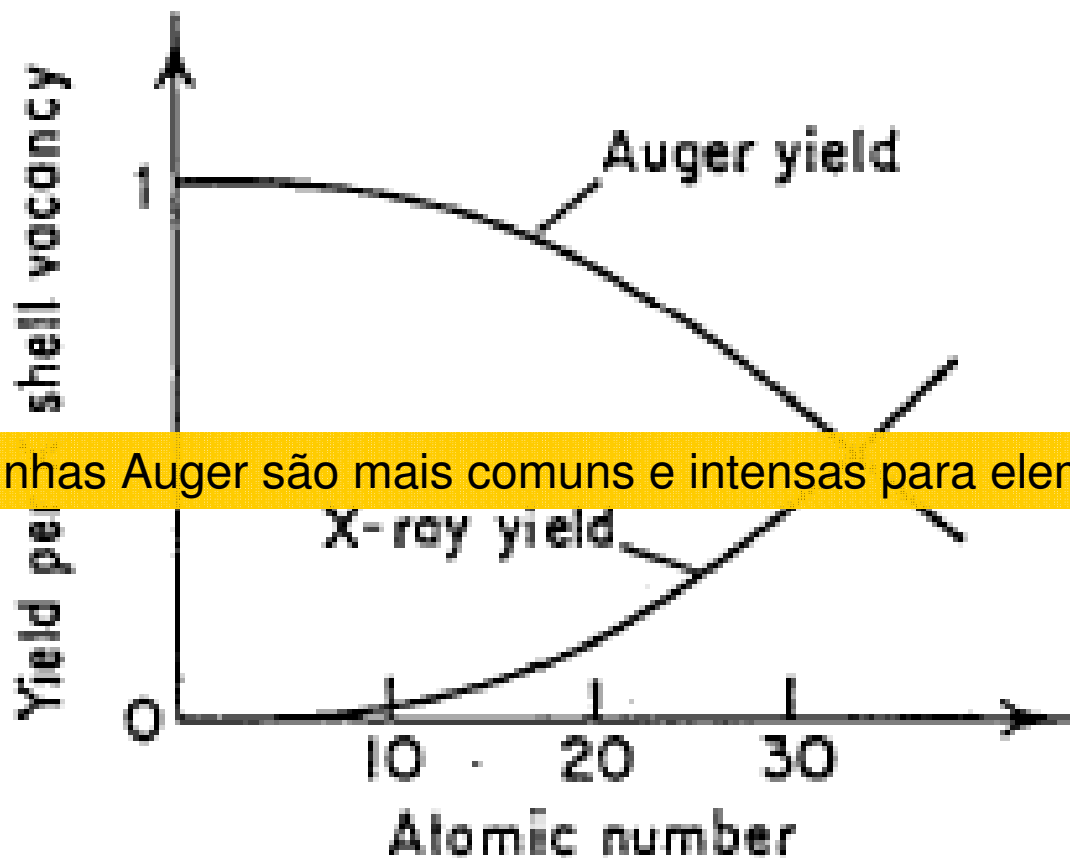
Fenômenos Físicos Relacionados à Fotoemissão



- Auger electron emission - basis of Auger electron spectroscopy (AES)
- X-ray fluorescence

Auger vs Emissão de Raios-X

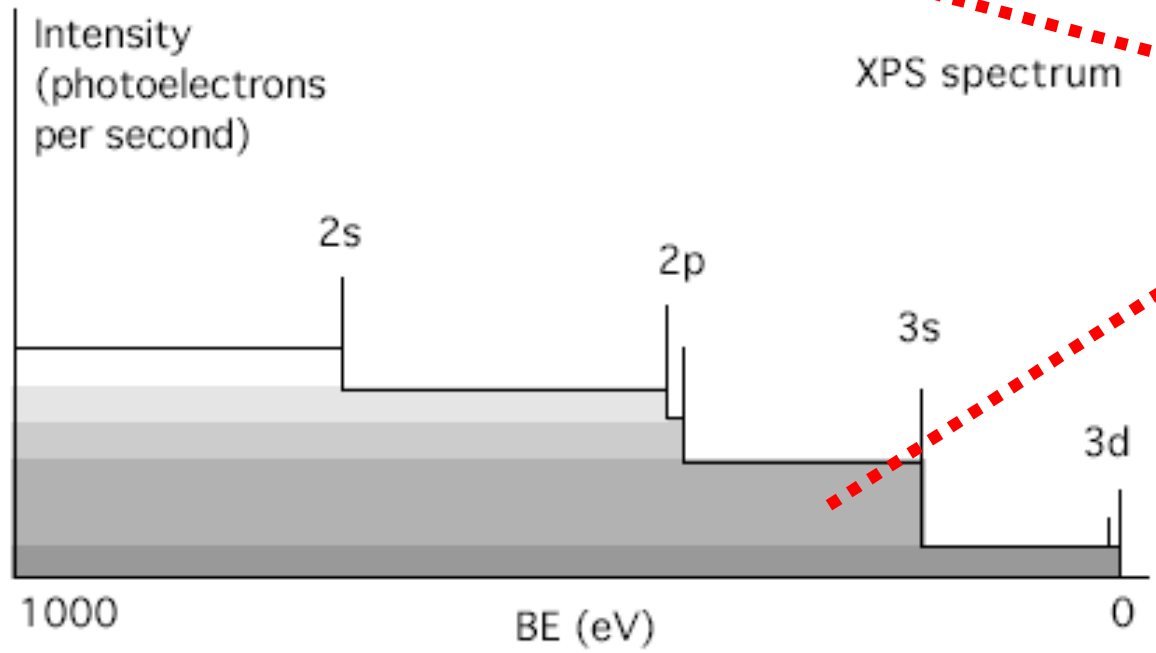
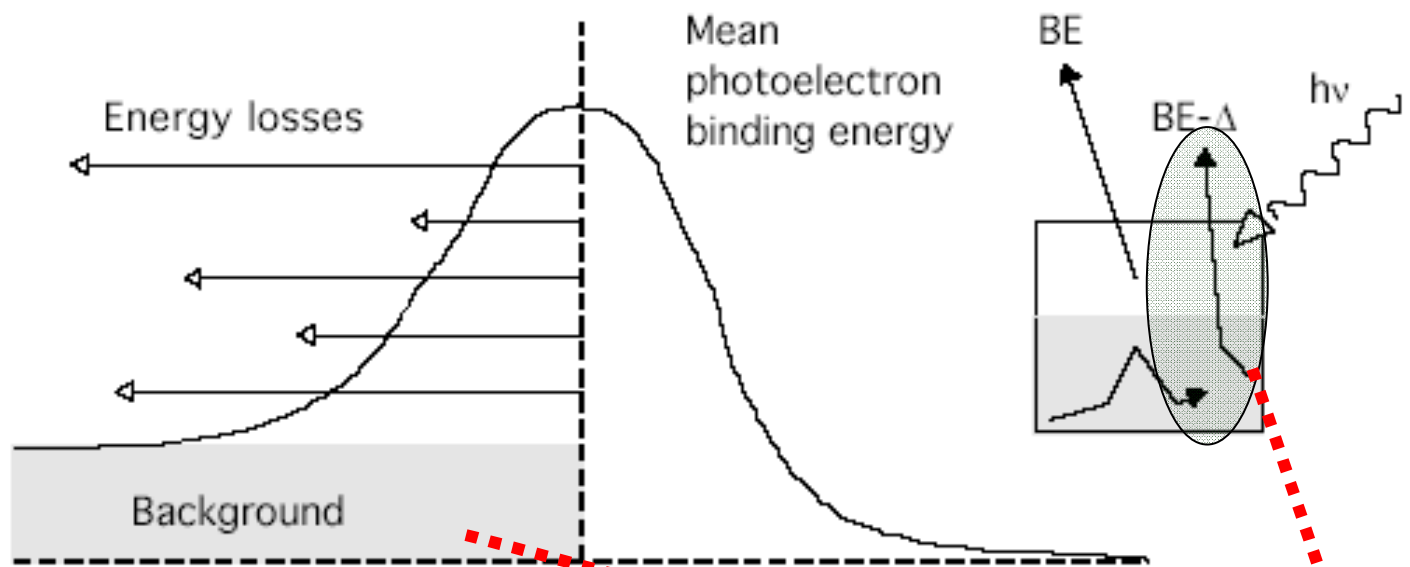
Dependência do Número Atômico



Linhas Auger são mais comuns e intensas para elementos leves.

Espectro de Fundo

Background



Elétrons secundários, são fotoelétrons que provém do espalhamento *inelástico* no percurso entre o fotoelétron e a extrema superfície do material. Eles são os responsáveis pelo espectro de fundo.

Funções Tentando Simular o Espectro de Fundo

Função de Tougaard

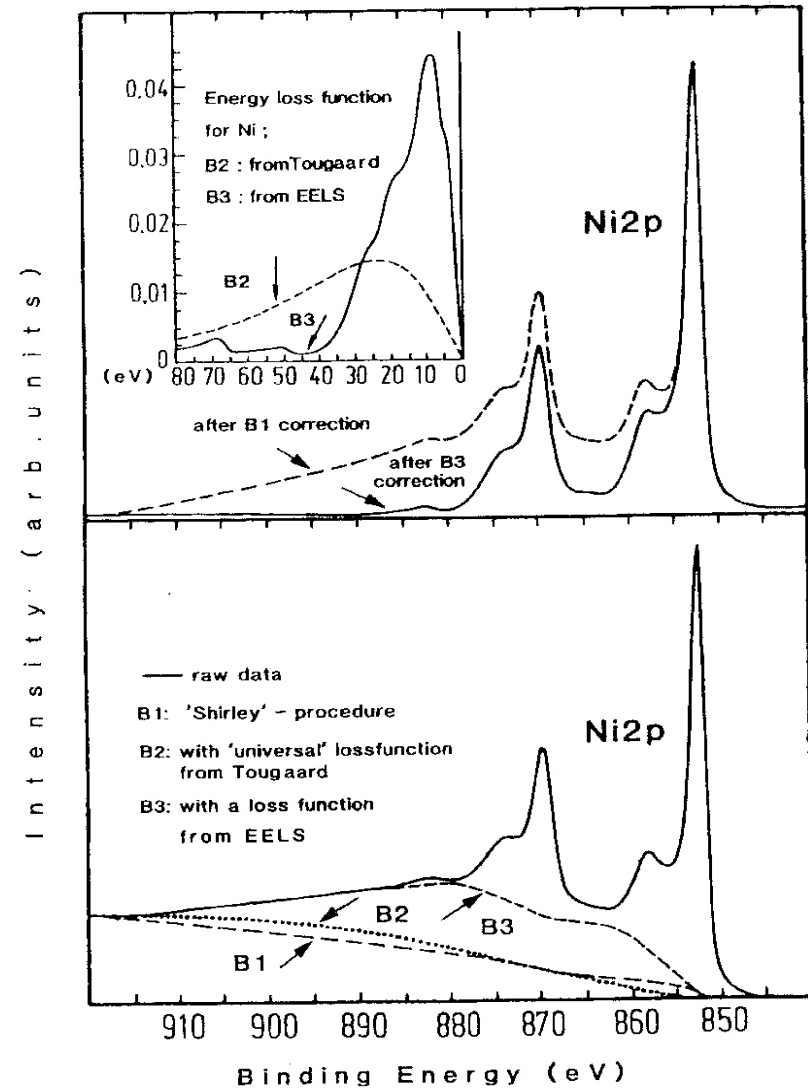
$$\bar{F}(E) = P(E) - \int_{E' > E} dE' \frac{\lambda_{\text{tot}}(E)}{\lambda(E, E')} P(E')$$

$$\lambda_{\text{tot}}(E) \lambda^{-1}(E, E') = B \frac{E - E'}{[C + (E - E')^2]^2}$$

$$\lambda^{-1}(E, E') = \frac{1}{\pi a_0 E} \ln \left(\frac{1 + (E'/E)^{1/2}}{1 - (E'/E)^{1/2}} \right) \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(E - E')} \right\}$$

Função de Shirley

$$B_1(E) = A \int_{E' > E} dE' [P(E') - P_0]$$

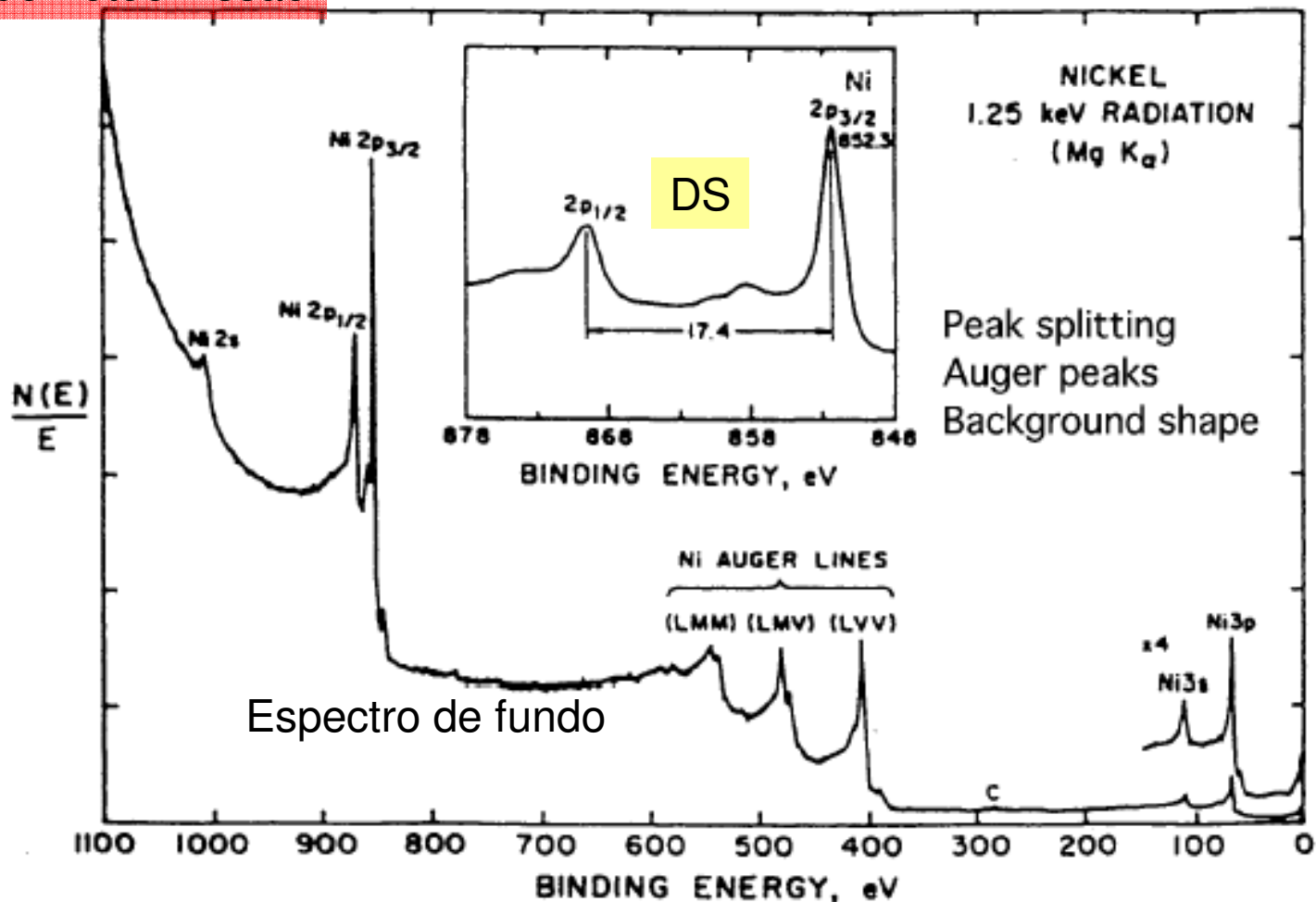


Picos de Fotoemissão

- Orbitais e Picos de Fotoemissão
 - Região de Valência
 - Região de Carçoço
- Desdobramento dos Picos e Acoplamento Spin-órbita
- Energia de Ligação
 - Efeitos de Estado Inicial
 - Efeitos de Estado Final

Origem dos Picos no Espectro de XPS

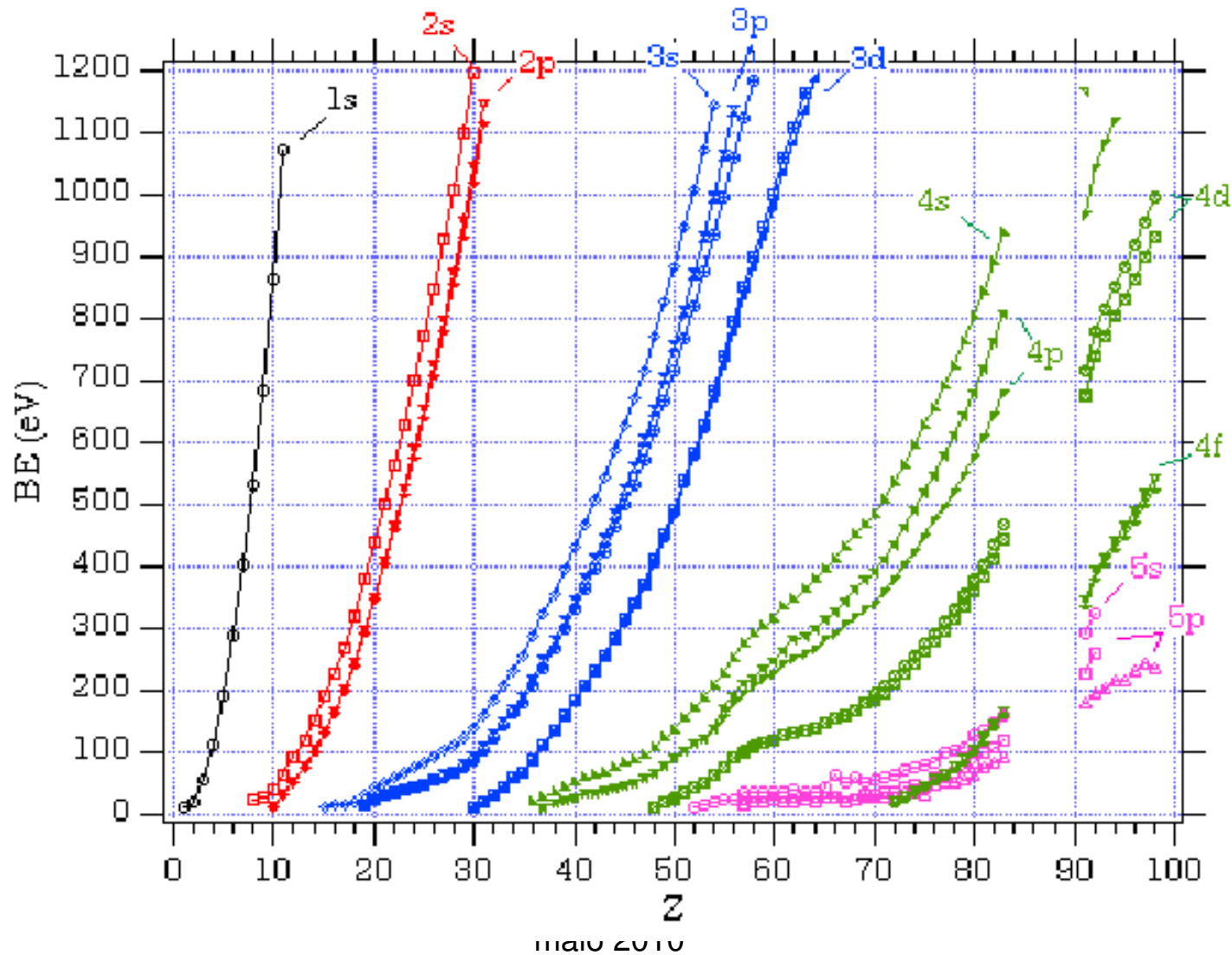
Picos de Fotoemissão



Energia de Ligação Elétron-Núcleo

(Energia de Ligação)

Variação da E_L em função do orbital e do número atômico dos Elementos



Desdobramento de Linhas de Fotoemissão

Fotoemissão e Acoplamento Spin-Órbita

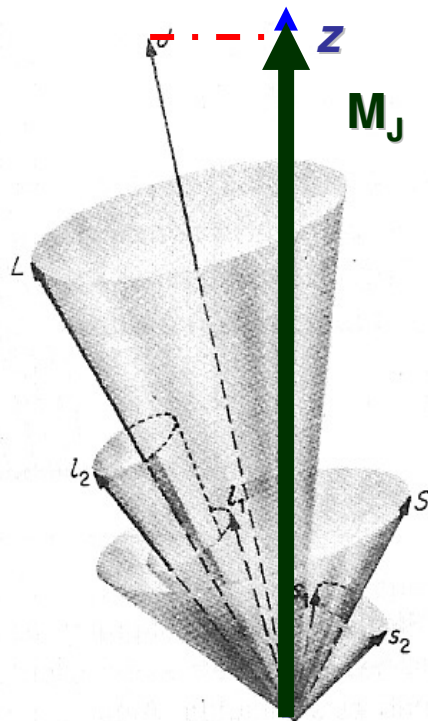
Estados de Energia

Acoplamento Spin-Órbita

Acoplamento Spin-Órbita

Origens

- Cada função-de-onda eletrônica de um átomo possui um momento angular orbital (\mathbf{L}) e um momento magnético de spin (\mathbf{s}). Cada momento têm um número quântico associado. Em um átomo polieletrônico, o número quântico que caracteriza o momento angular orbital total (L) e o número quântico que caracteriza o momento magnético total de spin (S) são dados pela somatória dos momentos individuais.
- A interação entre os momentos magnéticos associados aos números quânticos S e L é dada pela soma vetorial dos vetores que representam L e S , resultando num momento magnético (μ_J) e um número quântico (J).



A projeção do vetor J sobre o eixo z é chamada de M_J

Símbolos-Termo dos Estados Energéticos Atômicos



$$J=0; L=0$$

$$\text{Multiplicidade} = 2S+1 = 1$$

Símbolo-termo: $(2S+1)X_J$

1S_0

$$J=1/2; L=1$$

$$\text{Multiplicidade} = 2S+1 = 2$$

Símbolo-termo: $(2S+1)X_J$

$^2P_{1/2}$

$$J=3/2; L=1$$

$$\text{Multiplicidade} = 2S+1 = 2$$

Símbolo-termo: $(2S+1)X_J$

$^2P_{3/2}$

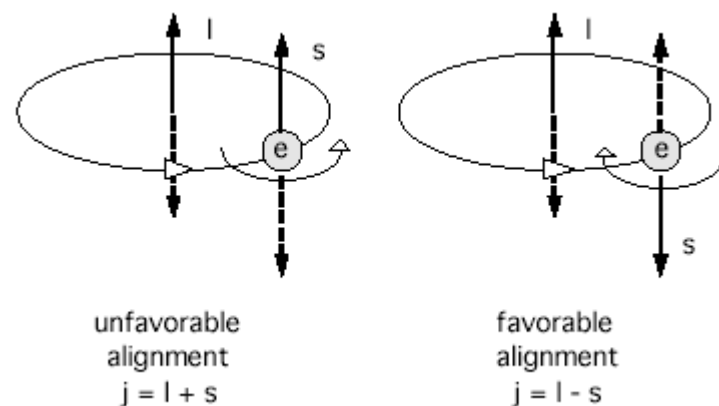
Se temos um único valor de **J possível após a fotoemissão** teremos apenas um estado de energia e iremos observar um único pico no XPS.

NO caso de dois valores de **J** haverão dois estados com energias diferentes, portanto, dois picos (um dublete) no espectros.

Acoplamento Spin-Órbita

Energia dos Estados Atômicos

O efeito do acoplamento spin-órbita sobre a energia dos estados eletrônicos atômicos pode ser compreendida de maneira fenomenológica. Ao alinharmos dois ímãs, há sempre duas possibilidades de fazê-lo, uma que leva a uma situação mais favorável e outra que leva a uma situação menos favorável. O mesmo acontece com os momentos magnéticos atômicos como mostra a Figura ao lado.



Desdobramento dos Picos por Efeito de Estado Inicial

Efeito do Acoplamento Spin-Órbita

- As linhas de fotoemissão no XPS são desdobradas pelo acoplamento spin-órbita da mesma forma que as linhas de emissão atômicas na Espectroscopia de Emissão Atômica.
- No XPS a separação é fixa para um determinado elemento num determinado estado de oxidação e é função do Hamiltoniano da Energia de Interação Spin-Órbita abaixo.

$$H_{S.O} \propto \lambda(L.S)$$

$$\lambda = \pm \frac{\xi_{nd}}{2S}$$

+ sub - camada d semi - preenchida

- sub - camada d com mais elétrons do

que se estivesse semi - preenchida

Acoplamento Spin-Órbita

Constante de Acoplamento Unieletrônica

constante de acoplamento spin-órbita unieletrônica (ζ_{nl})

$$\zeta_{nl} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2 a^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

n= número quântico principal e l número quântico secundário.

O acoplamento spin-órbita é mais importante em átomos de maior Z.

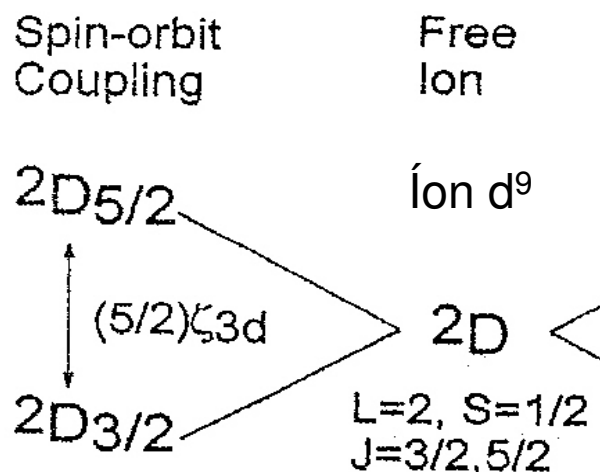
Tendência de ζ_{nl} de Íons Livres com o Estado de Oxidação ou Carga Formal

Table 4.1 Values (cm^{-1}) of spin-orbit coupling coefficients for selected atoms and ions

(a) <i>First period neutral atoms</i>													
Atom	B	C	N	O	F								
Valence configuration	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$	$2p^7$								
ζ_{2p} (approx)	15	30	50	70	140								
(b) <i>First transition period ions</i>													
Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}					
Valence configuration	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$					
ζ_{3d}	155	210	270	350	410	530	650	830					
(c) <i>Second transition period ions</i>													
Ion	Zr^{3+}	Nb^{3+}	Mo^{3+}	—	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}	Ag^{2+}					
Valence configuration	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	—	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$					
ζ_{4d}	500	670	820	—	990	1235	1615	1845					
(d) <i>Third transition period ions</i>													
Ion	Hf^+	Ta^+	W^+										
Valence configuration	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$										
ζ_{5d}	1335	1775	2560										
(e) <i>Lanthanide (+3) ions</i>													
Ion	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Valence configuration	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$
ζ_{4f}	640	750	900	—	1180	1360	—	1620	1820	2080	2470	2750	2950

Efeito do Acoplamento Spin-Órbita

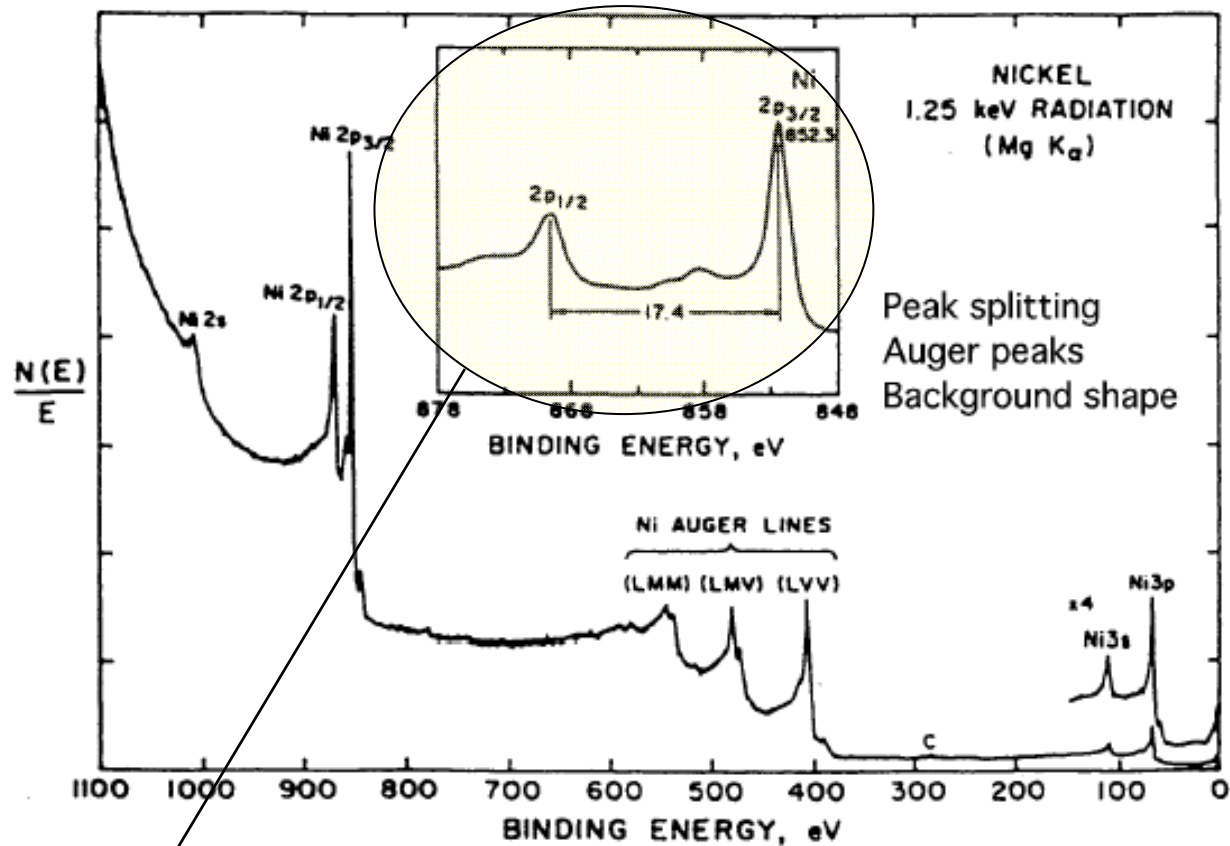
Energia dos Estados Eletrônicos



Esquema mostrando o desdobramento (remoção da degenerescência) de um estado 2D pelo acoplamento spin-órbita do tipo Russel-Saunders. **Note que** a diferença de energia entre os estados ${}^2D_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2}$ é de $5/2$ vezes o valor da constante de acoplamento spin-órbita unieletrônica(ζ).

Acoplamento Spin-Órbita

Dubletes no Espectro de XPS



Separação de dublete spin-órbita de 17,4 eV entre os estados 2P_{1/2} e 2 P_{3/2}.

Separação do Dublete de Fotoemissão

Estado de Oxidação

Mn^{2+} DS = 11,6-11,9 eV; Mn^0 DS= 11 eV

Sn^0 DS=8,3 eV ; Sn^{2+} e Sn^{4+} DS= 8,5 eV

O que podemos aprender desta discussão?

Espectros de XPS, com alta resolução, podem ajudar na identificação do estado de oxidação de um metal pelo valor da energia de ligação e pelo DS (*doublet splitting*). Entretanto, existem casos como o Sn(II) e Sn(IV) em que esta espectroscopia apresenta limitações.

Intensidade Relativa dos Componentes da Separação de Dubletes

A razão de intensidade entre os picos é função da razão entre os valores de $2J+1$.

Exemplo:

Um espectro obtido a partir da ionização de um orbital p leva a estados $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$.

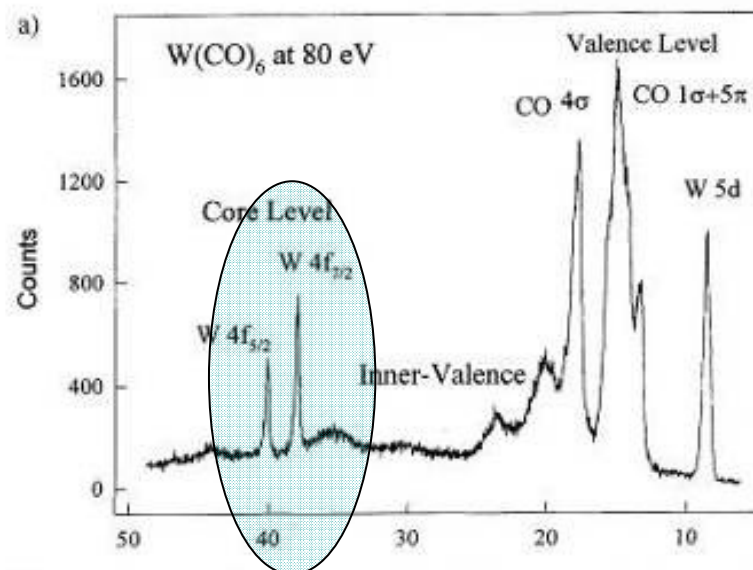
Portanto, teremos:

$$J=1/2; 2J+1= 2$$

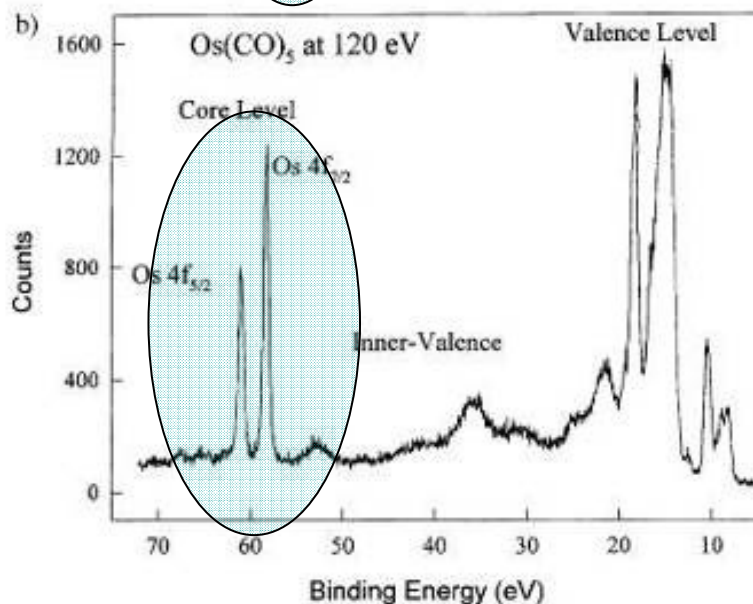
$$J=3/2; 2J+1= 4$$

Fazendo $(2J+1)/(2J+1)$

Resulta uma razão de intensidade de 1:2 ou seja 0,5.



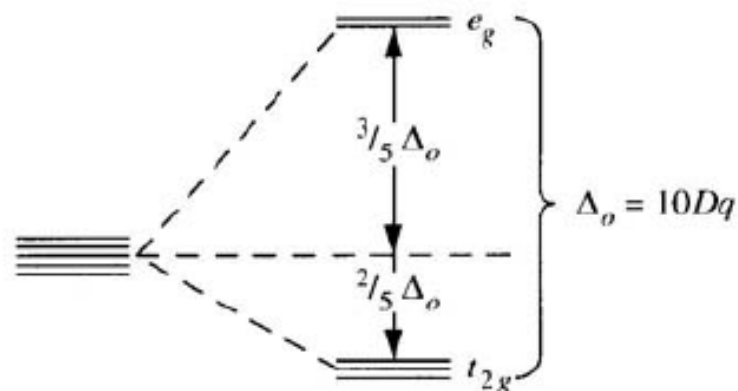
$h\nu=80\text{eV}$



$h\nu=120\text{eV}$

Desdobramento de Linhas de Fotoemissão em Função do Campo Cristalino

Desdobramento do Campo Cristalino Caso Octaédrico



A energia é aumentada em $6Dq$ para o nível e_g e sofre um decréscimo de $4Dq$ para o nível t_{2g} . Onde Dq é definido como:

$$D_q = (1/6) Z e^2 \left(\frac{\bar{r}^{-4}}{a^5} \right)$$

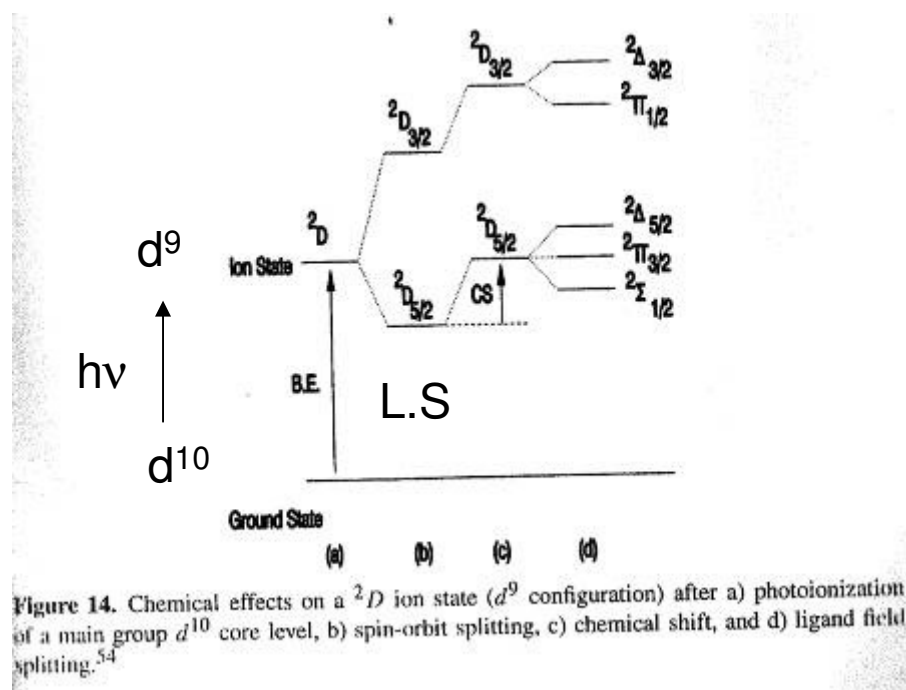
e

$$\Delta = 10 Dq$$

Onde Z é a carga do ligante, r é o raio médio do orbital d e a é igual a distância de ligação entre o metal e o ligante

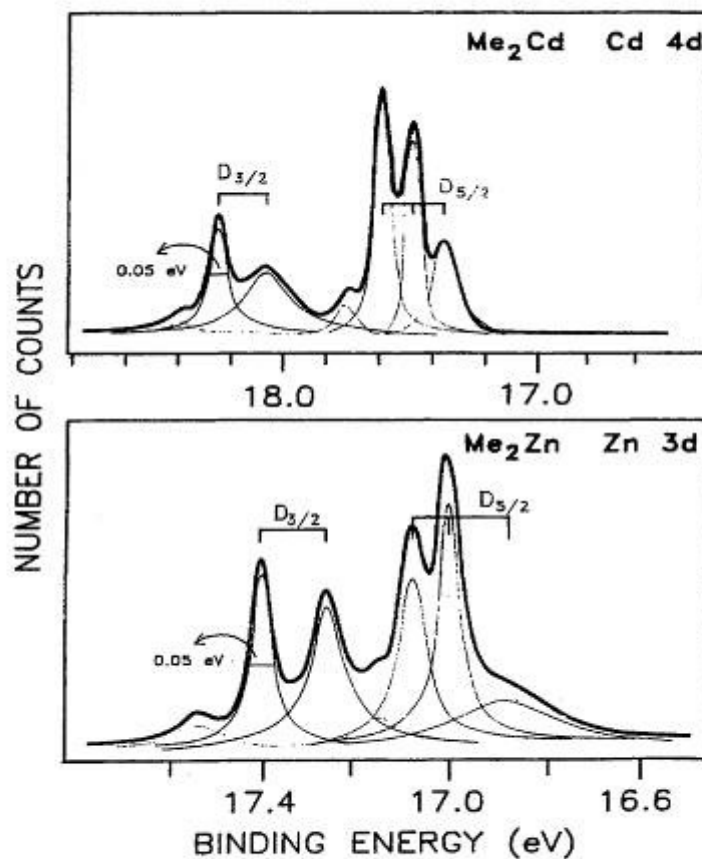
Desdobramento devido ao Campo Cristalino

O desdobramento de campo cristalino aparece quando o estado inicial ou final da fotoemissão é desdobrado pela ação do campo cristalino dos ligantes ao redor do átomo ionizado. Como exemplo podemos citar a fotoionização do $\text{Cd}(\text{Me})_2$ e $\text{Zn}(\text{Me})_2$, os dois compostos pertencentes ao grupo pontual $D_{\alpha h}$. Se ionizarmos o orbital d^{10} resulta num estado final d^9 o qual é desdobrado como mostrado no esquema ao lado. Outros exemplos de moléculas onde isto pode ser observado são o HI e CuCl_2 , ambas em fase gasosa.



Todos os Estados de Valência degenerados apresentam desdobramento devido ao campo cristalino!!!
Entretanto, a energia dos desdobramentos é pequena sendo necessário espectros de alta resolução para que normalmente sejam observados.

Desdobramento devido ao Campo Cristalino



Energia de Ligação

Efeitos de Estado Inicial

- Dois são os possíveis efeitos de estado inicial sobre a energia de ligação elétron-núcleo (E_L).
 - Efeito do estado de oxidação do átomo,
 - Efeito da eletronegatividade dos átomos vizinhos,
 - Efeito de interações intermoleculares como pontes de hidrogênio.
- A diferença de energia de ligação de um fotoelétron proveniente do mesmo orbital de um mesmo átomo mas em dois ambientes químicos diferentes é chamado de deslocamento químico:

$$\Delta E = E_L^1 - E_L^0$$

Deslocamento Químico

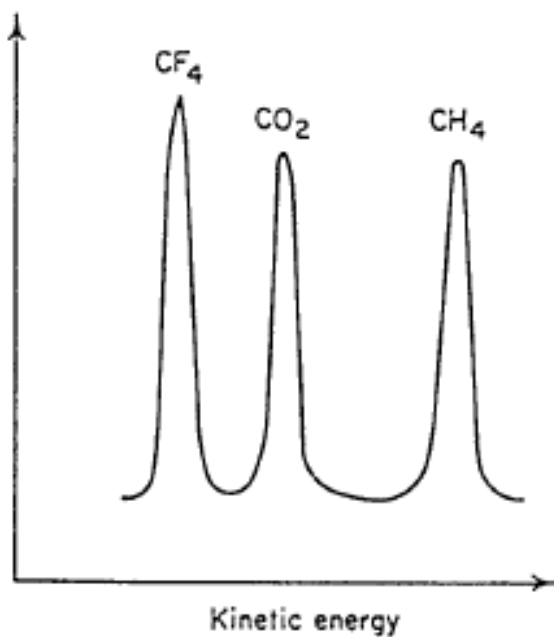


Fig. 53. The carbon 1s signals in the X-PE spectrum of an approximately equimolar gaseous mixture of CH_4 , CO_2 and CF_4 . (From Ref. 13.)

Deslocamento Químico

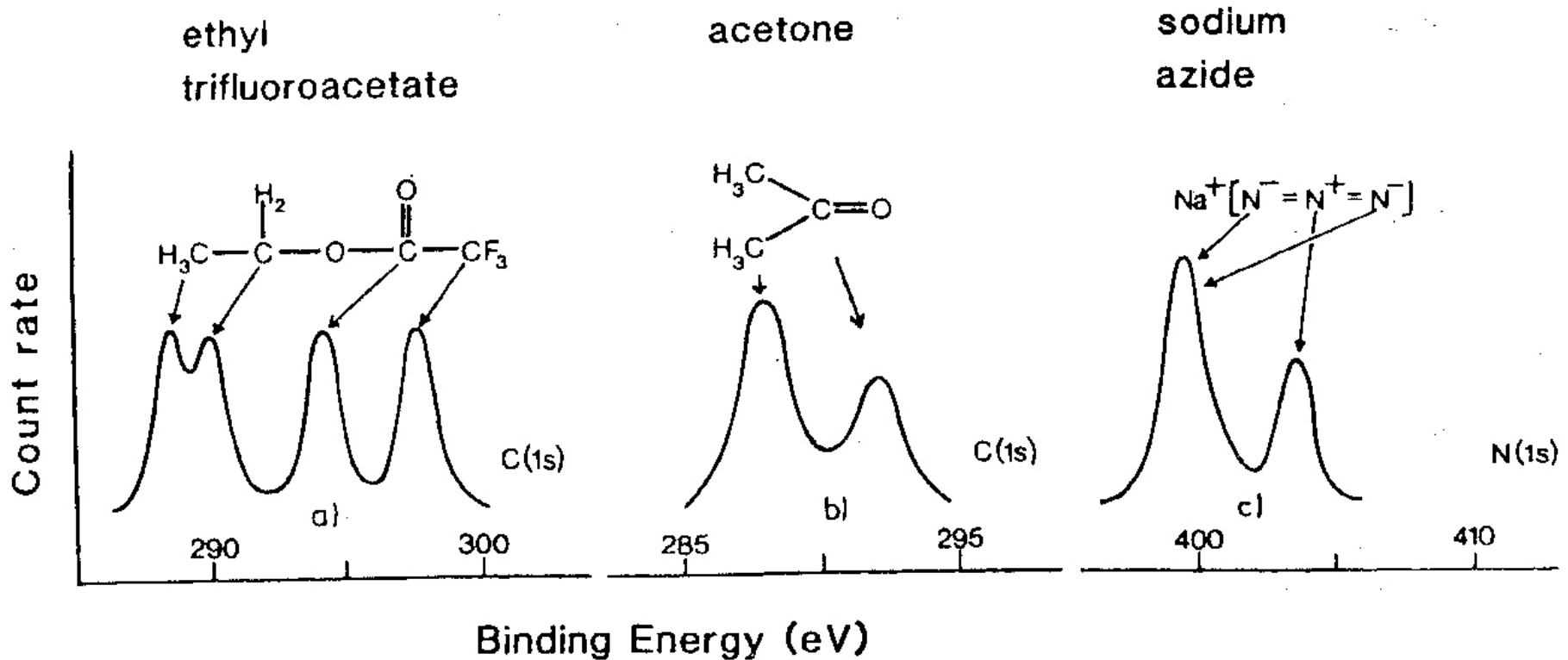


Fig.2.5. Chemical shifts for the C 1s levels in ethyl trifluoroacetate (a), and acetone (b), and the N 1s levels in sodium azide (c). Chemical shifts can be crudely related to electronegativity differences: The known [2.8] electronegativity differences (Δx) are C-H: $\Delta x = 0.4$, C-O: $\Delta x = 1.0$; C-F: $\Delta x = 1.5$, which rationalize the chemical shifts in ethyl trifluoroacetate [2.3]

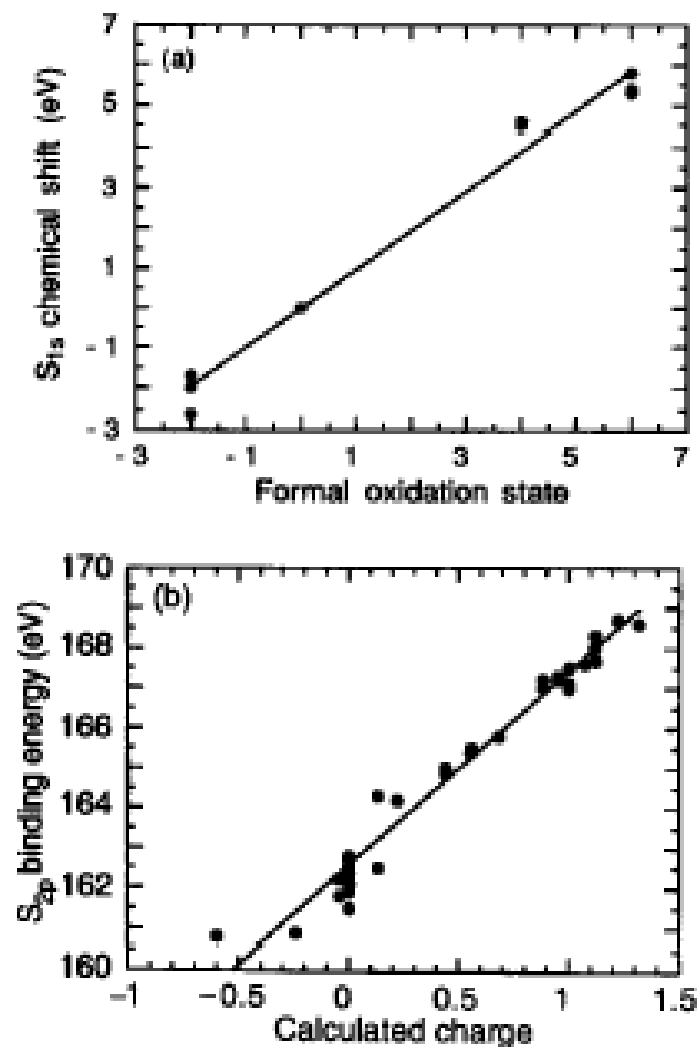


Figure 3.3. (a) The sulfur 1s chemical shifts, versus formal oxidation state for several inorganic sulfur species. (b) The sulfur 2p binding energy, versus calculated charge for several inorganic and organic sulfur species. Data taken from the results of Siegbahn *et al* [2]

Origem do Deslocamento Químico

- Siegbahn e colaboradores formularam a seguinte explicação:
 - Se considerarmos apenas os efeitos de estado inicial (ou seja efeitos de polarização no estado final são negligenciados) o deslocamento químico é função do potencial de carga pontual ou potencial de Madelung exercido pelos átomos ao redor do átomo ionizado. Este potencial pode ser descrito por:

$$\Delta V_i = \left(\frac{qve^2}{rv} (1) - \frac{qve^2}{rv} (0) \right) - V_{ij} = \frac{\Delta qve^2}{rv} - V_{ij}$$

$$V_{ij} = \sum \frac{q_{ij}e^2}{R_{ij}}$$

- Onde ΔV_i é a diferença de potencial sentido pelos elétrons de caroço devido às diferentes distribuições eletrônicas nos compostos em questão. Os termos rv e qve indicam a distância entre os elétrons de valência e a densidade eletrônica dos elétrons de valência, respectivamente. V_{ij} é o termo de potencial que leva em conta o efeito da carga sobre os átomos vizinhos sobre os elétrons de caroço.

Deslocamento Químico

Elementos Representativos

1s Ionization	Species	Δ (eV)
B	IP (BF_3 - B_2H_6)	6.2
C	IP (CF_4 - CH_4)	11.1
N	IP (NF_3 - NH_3)	7.3
O	IP (O_2 - CH_3CHO)	5.5
F	IP (CF_4 - EtF)	3.2
S	IP (SF_6 - SH_2)	10.2

Deslocamento Químico

- O deslocamento químico não depende apenas do potencial exercido pelos elétrons de valência e dos ligantes sobre os elétrons de caroço, mas também dos efeitos de estado final e mais especificamente da energia de relaxação (E_r) segundo a equação abaixo:

$$\Delta E = \Delta V - \Delta E_r$$

	Sn	SnO	SnO ₂
E_L			
3p _{3/2}	714,6	716,2	716 eV
3d _{5/2}	484,6	486,6	486,7eV

Efeito de Estado Final

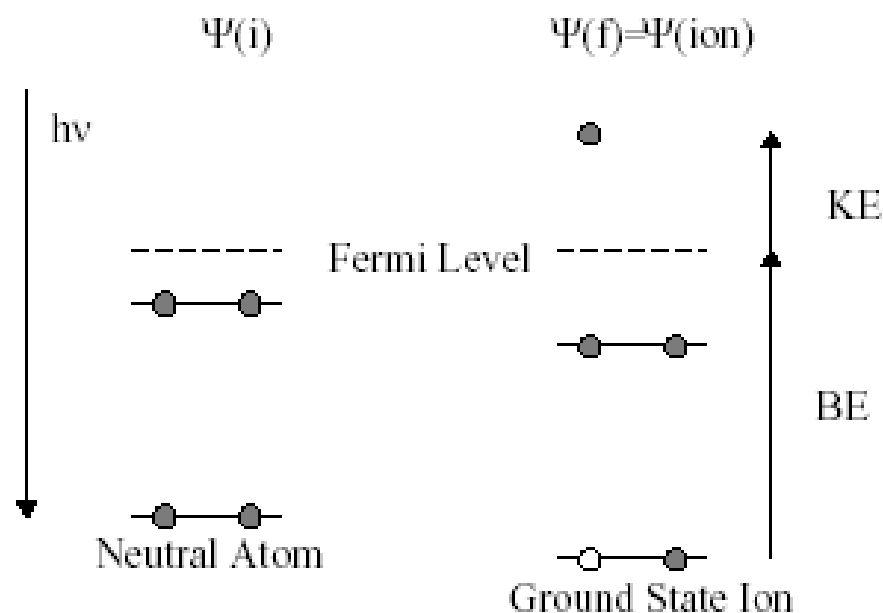
Relaxação Intra-atômica

Ao sofrer ionização, um átomo sofre reorganização da energia dos seus níveis eletrônicos (orbitais), de forma que a energia de ligação obtida experimentalmente não é dada pelo Teorema de Koopman:

$$E_L = -\varepsilon_{orbital}$$

mas por :

$$E_L = -\varepsilon_{orbital} - E_{relaxação}$$



Efeito de Estado Final

Relaxação Interatômica

$$\Delta E_L = \Delta V - \Delta E_r$$

$$\Delta E_r(A, B) = \left(-\frac{1}{2r} \right) \left[\frac{1}{\epsilon(B)} - \frac{1}{\epsilon(A)} \right]$$

r = raio da lacuna gerada na fotoemissão

ϵ = permissividade dielétrica no composto

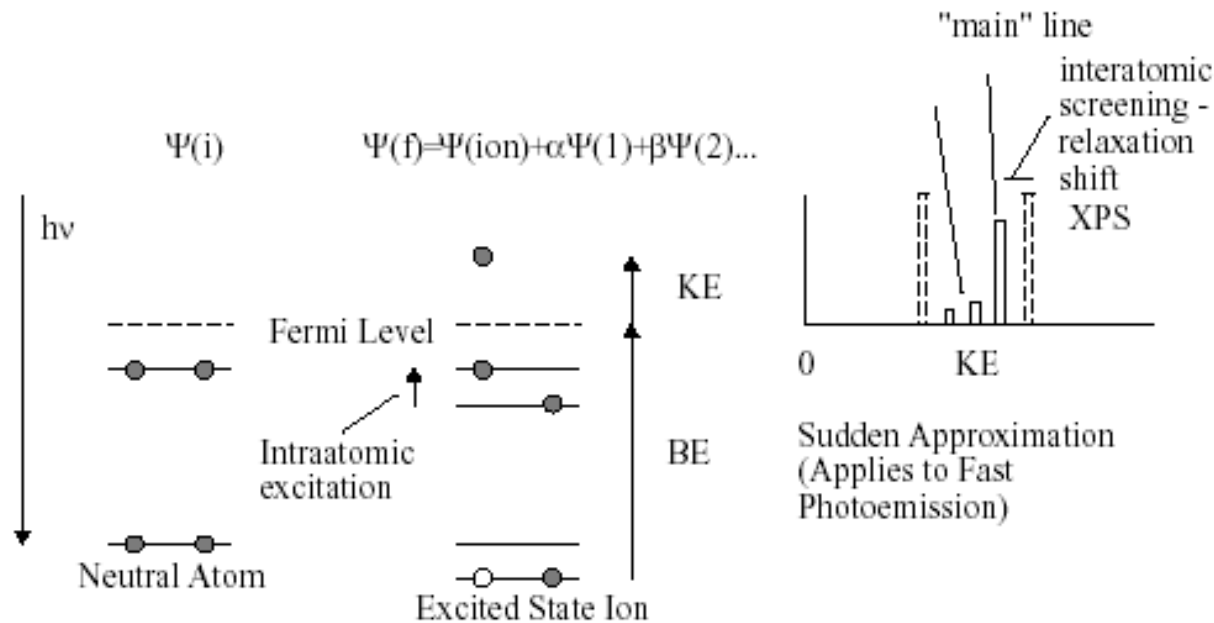
$$\Delta E_r(\text{Si}, \text{SiO}_2) = -1,9 \text{ eV}$$

S.Kohiki, Spectrochimica Acta B, 54(1), 123-131, 1999.

Efeito de Estado Final

Picos Satélites

Photoelectron is created while ion is in various electronically excited states



Energy of electronic excitation not available to departing photoelectron - satellites at lower KE, higher BE

- excitation of electron to bound state *shake-up satellite*
- excitation of electron to unbound (continuum) state *shake-off satellite*
- excitation of hole state *shake-down satellite* - rare

Longer excited states live more likely to see final state satellites

Shake-up em Íons Paramagnéticos

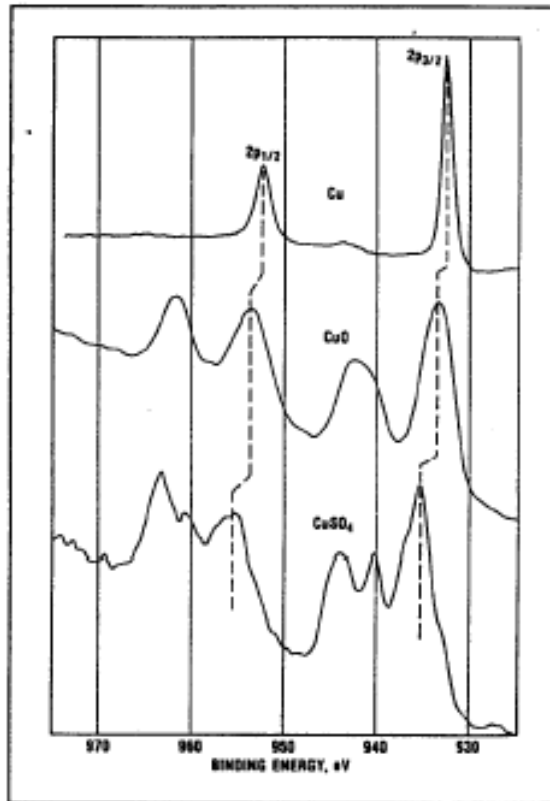


Figure 8. Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.

Shake-up features especially common in transition metal oxides associated with paramagnetic species

Shake-up em Sistemas π Conjugados

Has been used as fingerprint in polymer XPS (termed ESCALOSS by Barr)

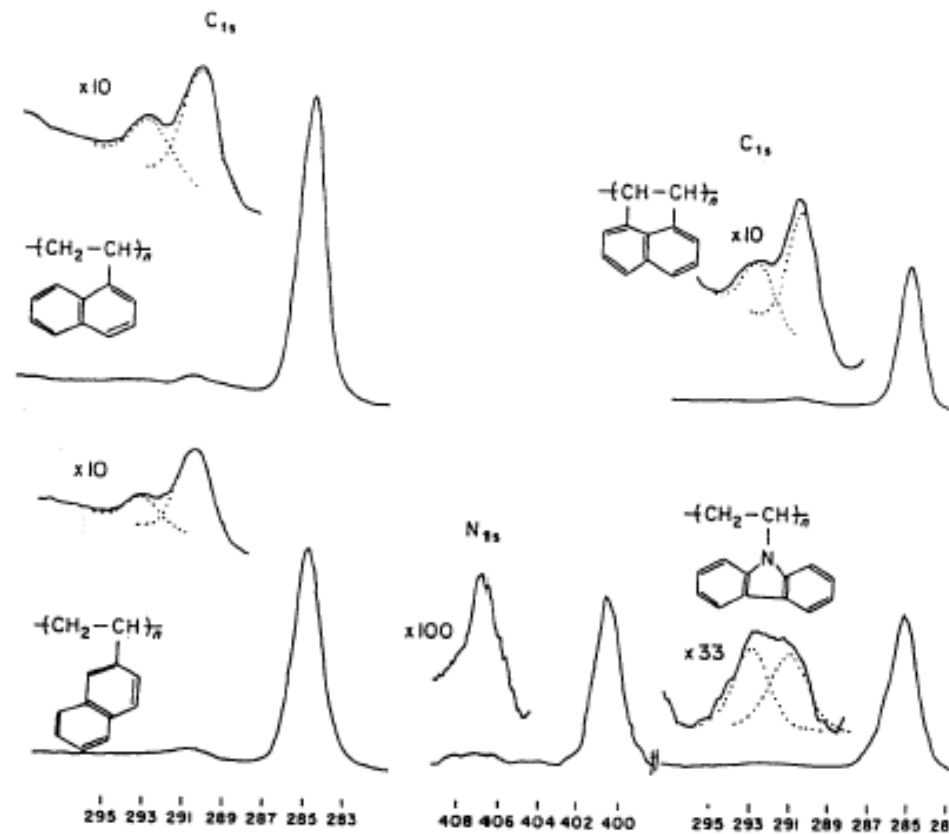
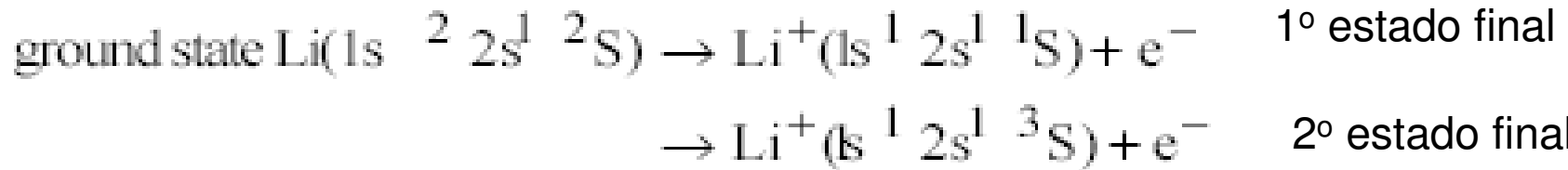


Figure 9.5 Core level spectra of poly-1- and 2-vinylnaphthalene, polyacenaphthalene and polyvinylcarbazole. (Reproduced from Clark *et al.*,³⁹ by permission of Elsevier Science Publishers)

Estrutura de Multipletes

Polarização dos Elétrons de Carço



Fotoemissão de elétrons de carço sempre leva a estados finais com momento angular orbital (L) e de spin (S). Se o sistema tem uma configuração eletrônica de valência de camada aberta l^m com momento angular orbital e de spin, o acoplamento com o momento angular orbital e de spin do elétrons **d** do carço leva a uma variedade de estados finais com diferentes energias e portanto ao aparecimento de vários picos, multipletes, no espectro de fotoemissão. Um sistema particularmente simples é um sistema s^2 que é foto-ionizado gerando um estado final s^1 , 2S . O spin pode acoplar paralelamente ou anti-paralelamente com a camada de valência gerando os estados $^2S_{1/2}$ e $^2S_{3/2}$. A diferença de energia entre estes estados é chamada de **splitting exchange**:

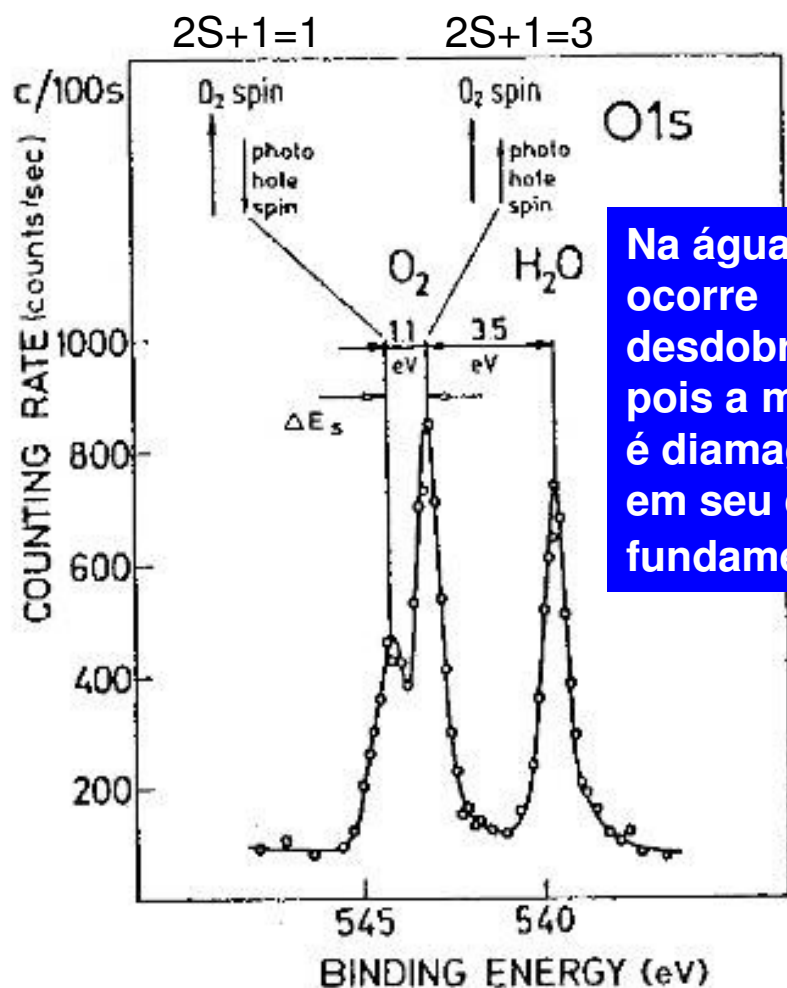
$$\Delta E_s = \left(\frac{2S+1}{2l+1} \right) G^l(s, l)$$

$G^l(s, l)$ é a integral de troca

Olhando a equação ao lado, espera-se que a separação entre os picos gerados neste processo seja tão maior quanto maior for o número de elétrons desemparelhados, portanto **S**.

Polarização de Elétrons de Carvão

Espectro do O₂



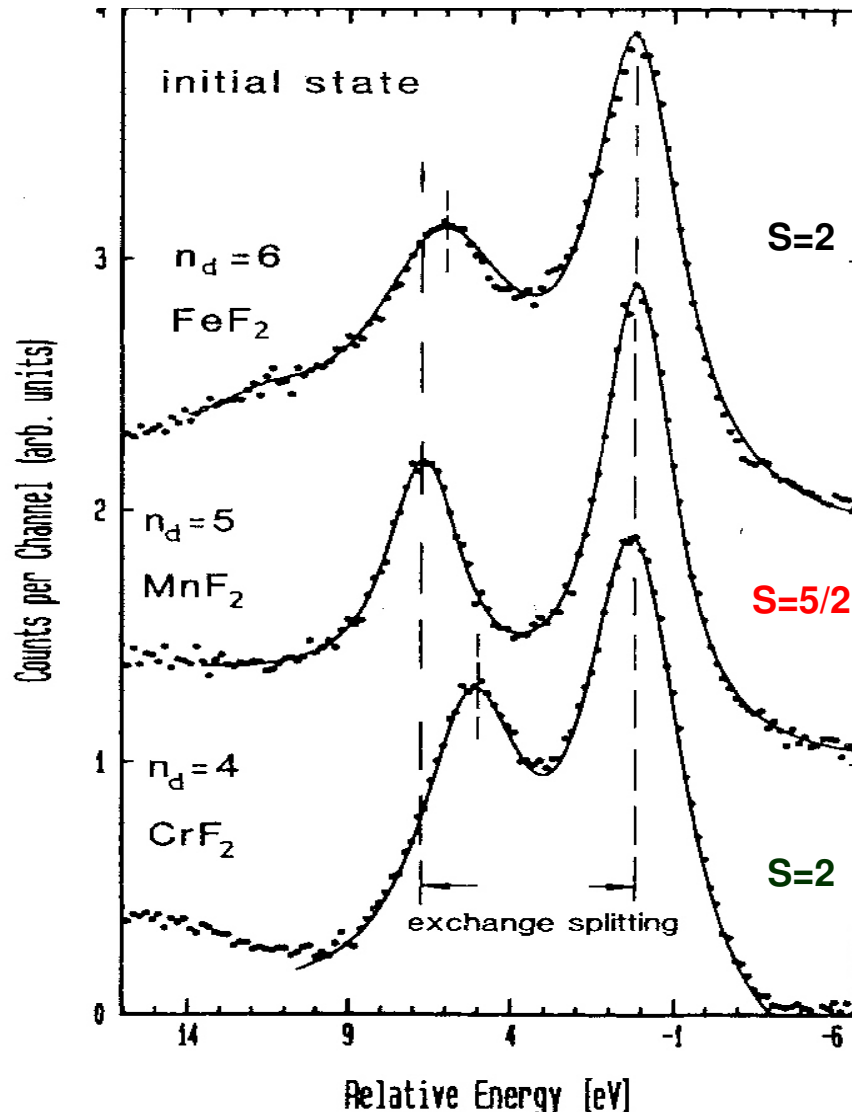
razão de intensidade do

$$\text{dublete de polarização} = \frac{(2S+1)}{(2S+1)}$$

$$\Delta E_s(O_2) = 1,1eV$$

Polarização de Elétrons de Carço

Linha de Fotoemissão 3s de Metais 3d

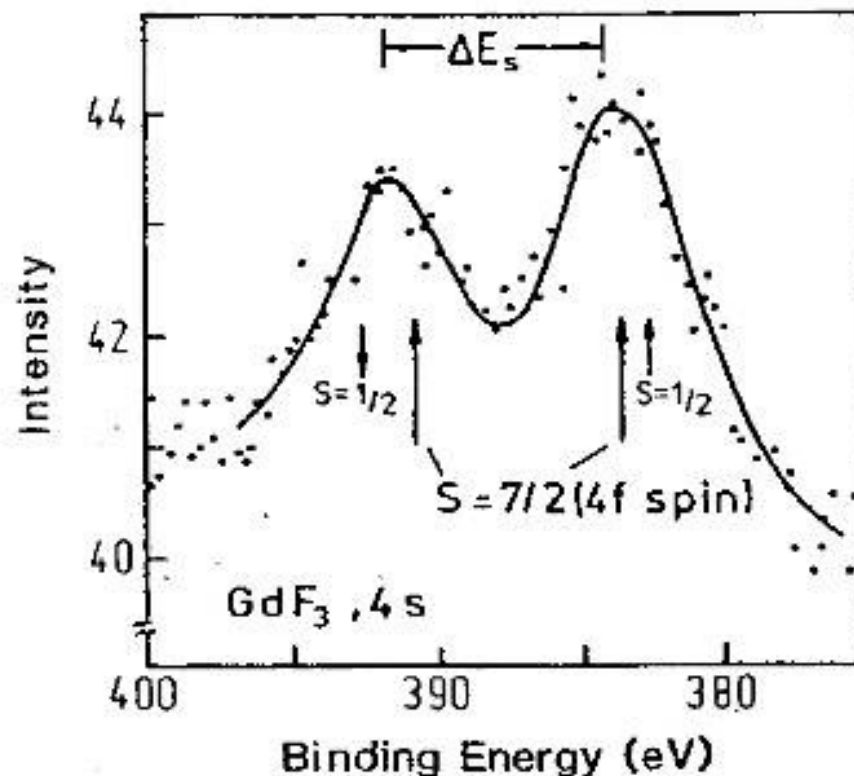


$$\Delta E_s = \left(\frac{2S+1}{2l+1} \right) G^l(s, l)$$

$G^l(s, l)$ é a integral de troca

Polarização de Elétron de Carço

Espectro do Gd^{3+}

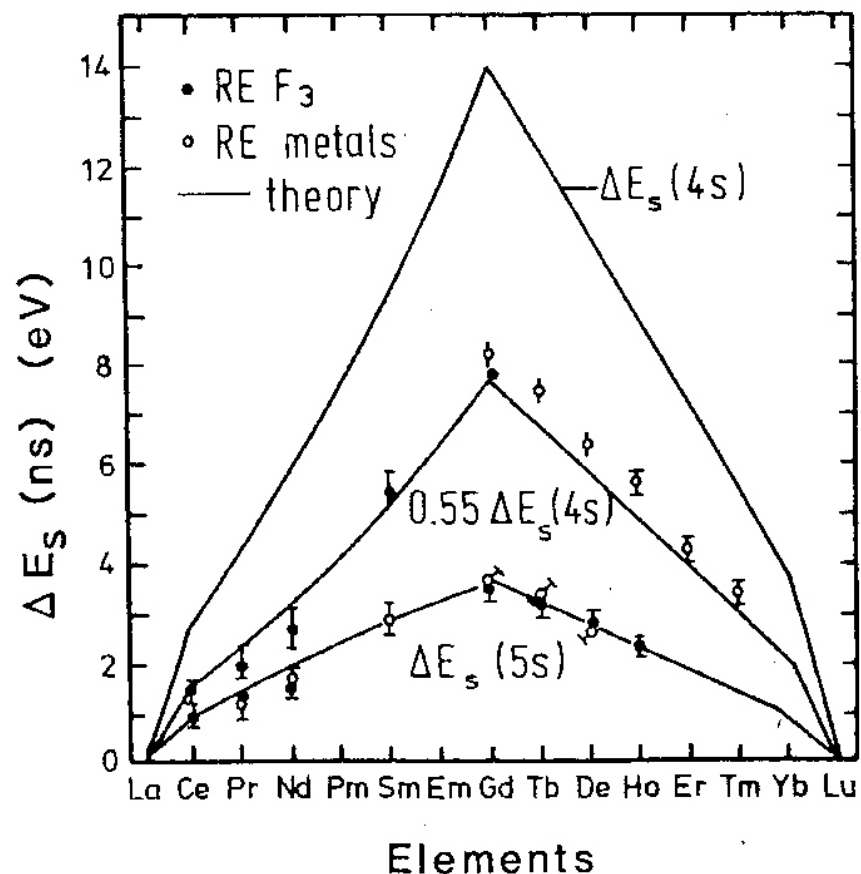


Desdobramento (ΔE_s) da linha 4s no espectro de fotoemissão do Gd^{3+} no GdF_3 .

O estado de spin ($S=1/2$) do nível 4s parcialmente ionizado ($4s^1$) pode acoplar paralelamente ou anti-paralelamente ao spin da camada $4f^7$ ($S=7/2$) do Gd^{3+} .

Polarização de Elétron de Caroço

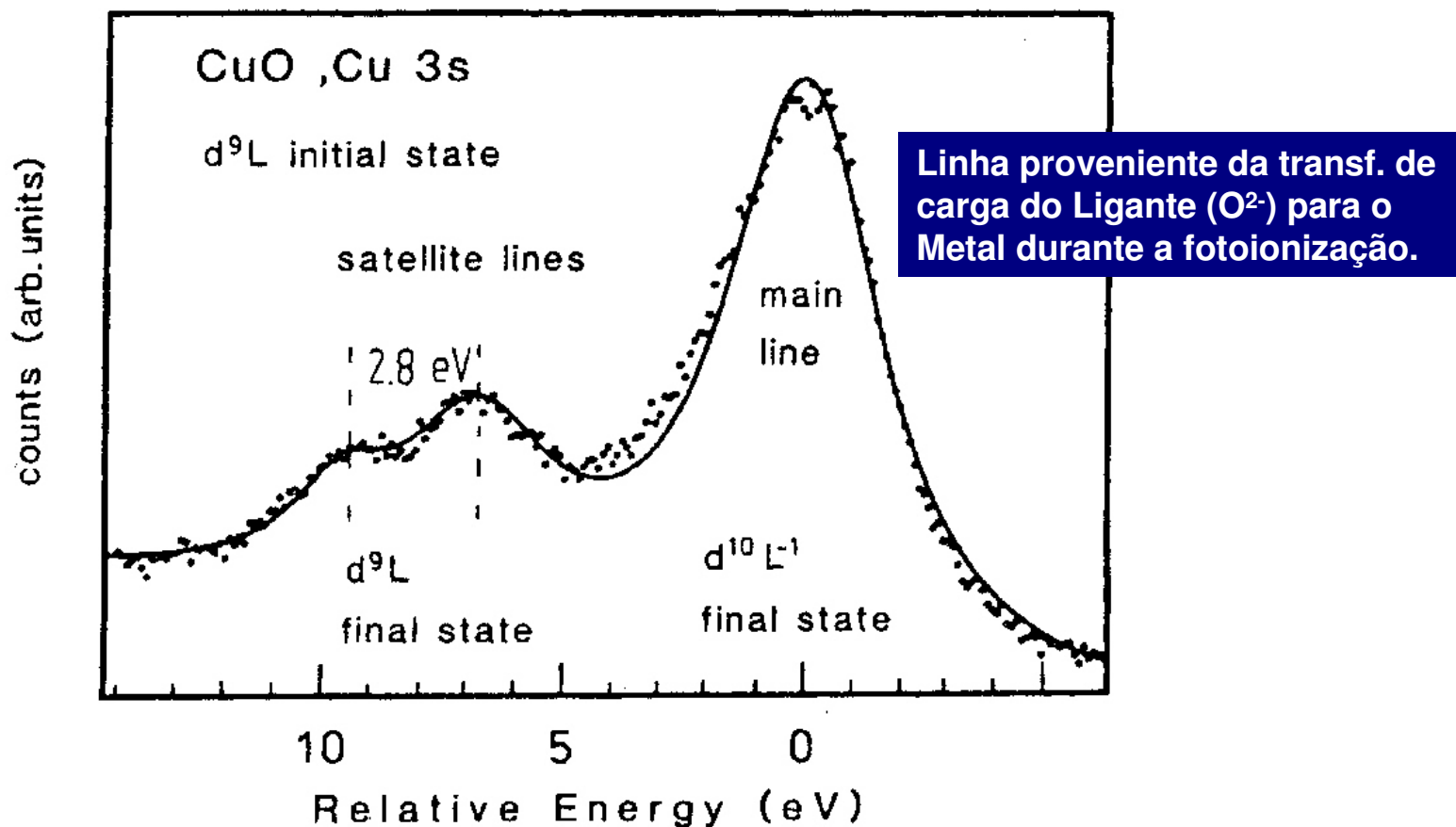
Efeito de S sobre o ΔE_s



O ΔE_s nos compostos é menor do que nos metais devido a supressão do momento angular orbital quando da formação do orbital molecular. Isto faz com que o ΔE_s seja sempre maior nos metais que nos seus compostos.

Multipletetes

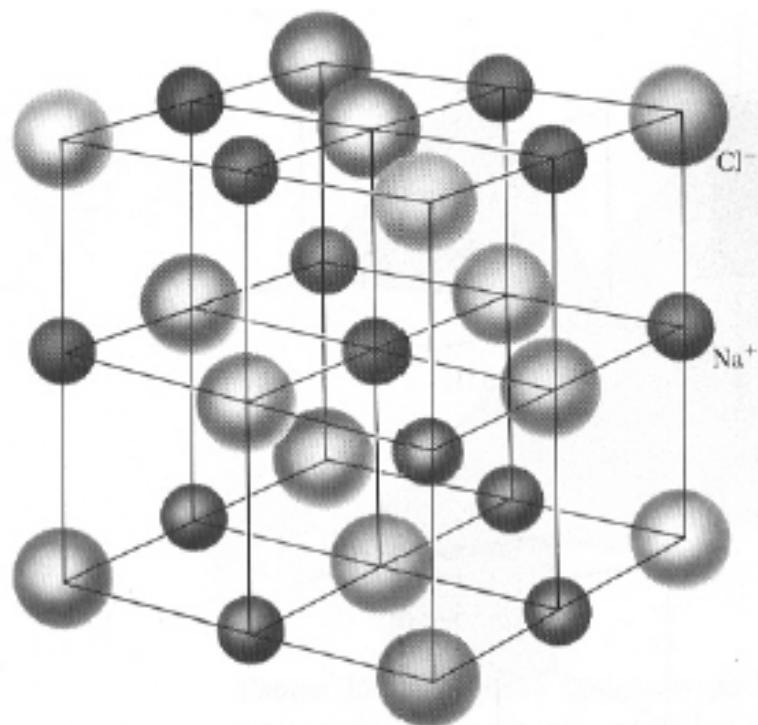
Efeito de Transferência de Carga do Ligante para o Metal



Deslocamento Químico

Insaturação Coordenativa e Efeito da Extrema Superfície

Enquanto no volume a esfera de coordenação dos íons está completa, na extrema superfície eles estão insaturados, ou seja, faltam íons na sua esfera de coordenação.



Deslocamento Químico

Átomos na Extrema Superfície

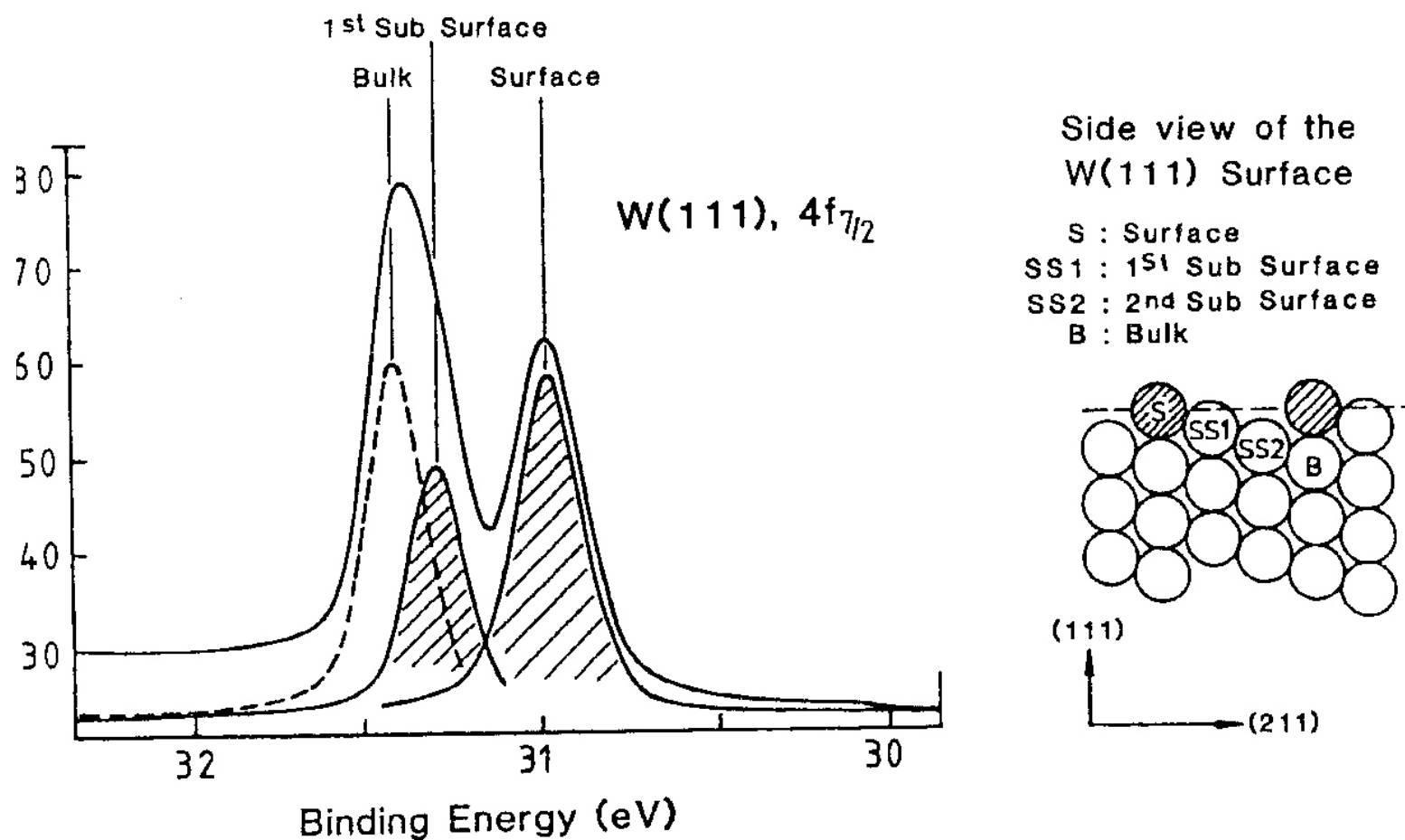
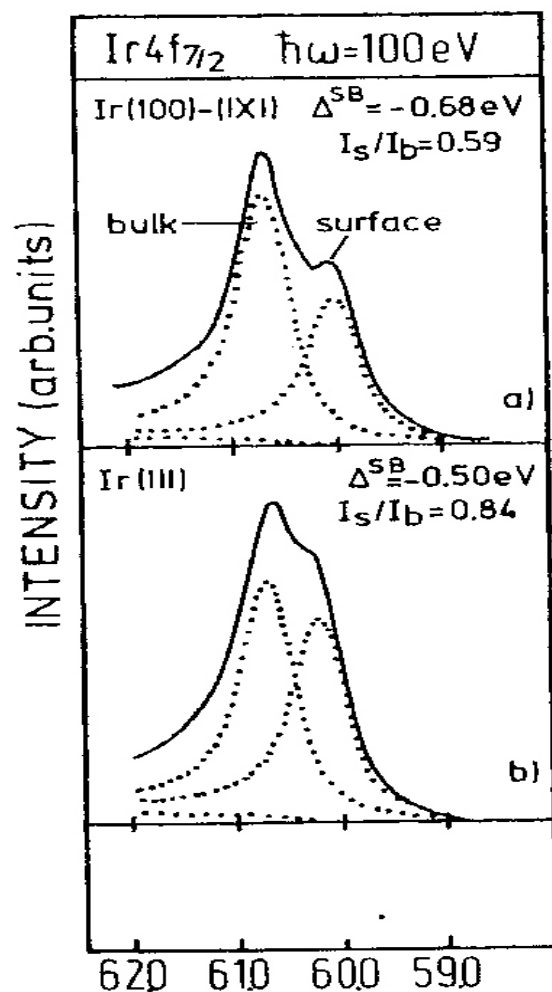


Fig.8.25. W(111) 4f_{7/2} core level shift [8.68]. The surface component is clearly visible, while the component originating from the first sub-surface layer can only be detected from a least-squares analysis

Deslocamento Químico

Átomos na Extrema Superfície



Nos espectros ao lado pode-se observar um desdobramento da linha de fotoemissão Ir 4f_{7/2} em função da diferença de energia das bandas (funções de Bloch) da superfície e do volume (bulk).

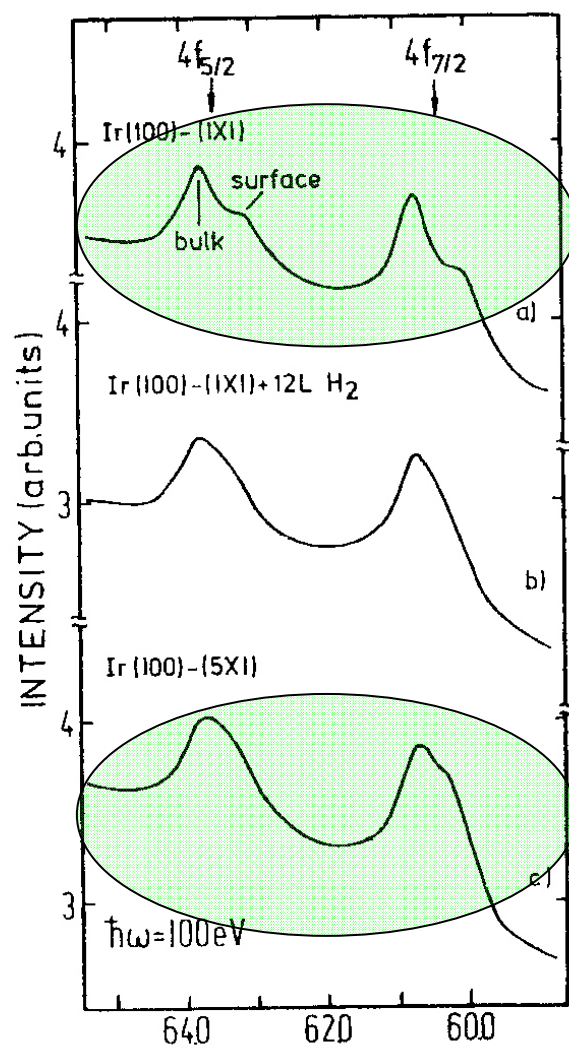
À esquerda é mostrado o espectro de uma superfície Ir(100)-(1x1) e embaixo dele, é mostrado o espectro de uma superfície Ir(111).

O maior desdobramento superfície-volume na superfície Ir(111) é função da maior densidade de empacotamento desse plano cristalino.

A maior razão de intensidade entre os picos da superfície (I_s) e do volume (I_b) na superfície (111) é reflexo da maior densidade de empacotamento desse plano da superfície do Ir.

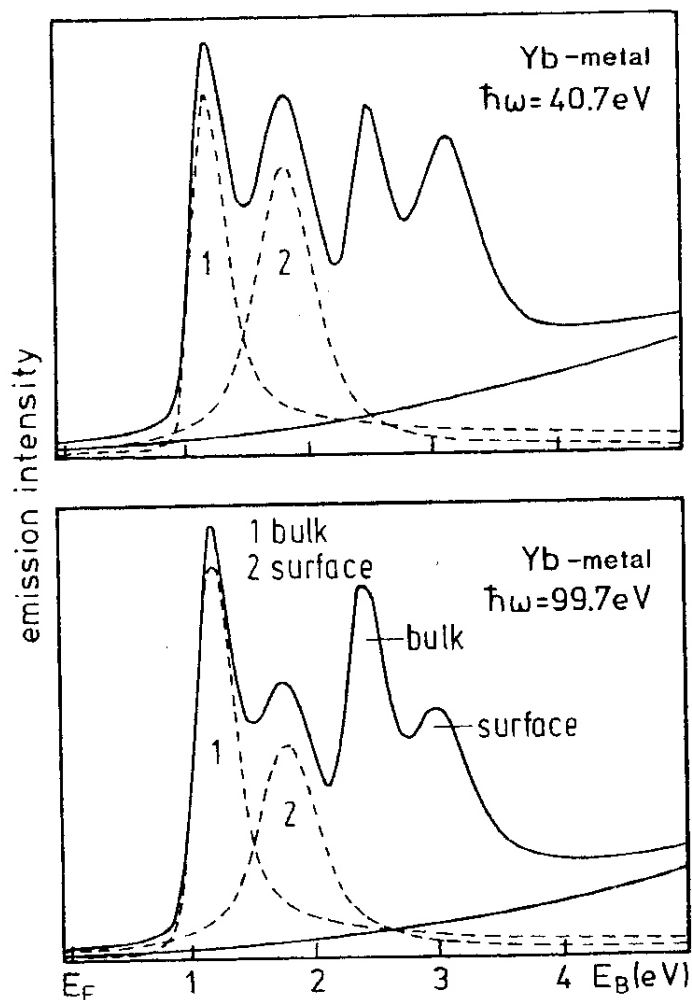
Deslocamento Químico

Efeito do Rearranjo da Superfície



A superfície (100)-(1x1) é menos densamente empacotada e tem um desdobramento superfície-volume (ΔE_{S-V}) menor que a superfície mais densamente empacotada, (100)-(5x1).

Colocando em Evidência a Presença de Desdobramento Superfície-Volume



Com fótons de maior energia, a energia cinética dos fotoelétrons aumenta levando a um aumento do livre percurso médio (λ). Conseqüentemente, a densidade de corrente dos fotoelétrons do volume (bulk) vai aumentar. O resultado líquido é um aumento da área do pico de fotoemissão do volume em relação à área do pico de fotoemissão da extrema superfície.

$$\lambda = a \left[2170 E_c^{-2} + 0,72 (a (E_c)^{0,5}) \right]$$

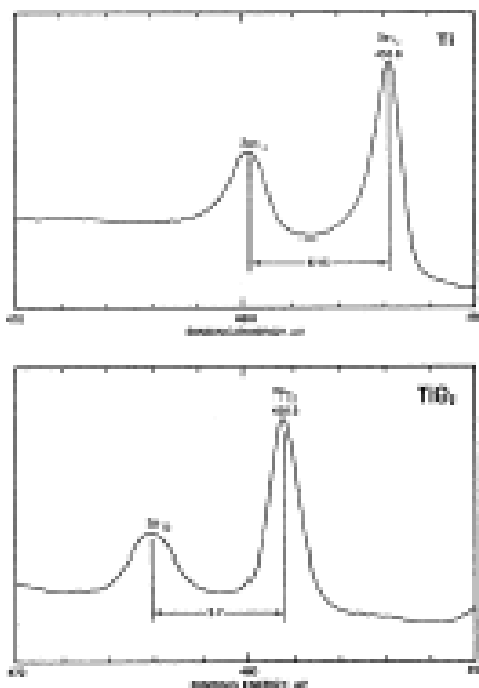
a = espessura de uma monocamada do composto inorgânico

Forma dos Picos

- Para materiais isolantes e semicondutores a forma dos picos de fotoemissão é do tipo Voigt, ou seja, uma combinação linear de uma função Gaussiana e uma função Lorentziana.
- Para metais a forma de linha é assimétrica sendo usado a função de Doniach para representar a forma de linha experimental.

Forma de Linha em Metais

No espectro de fotoemissão dos elétrons de caroço de metais observa-se uma assimetria nos picos que é causada pela excitação de pares elétron-buraco no nível de Fermi. Estas linhas são simuladas com funções do tipo Doniach que incluem um parâmetro de assimetria que é tão maior quanto maior a densidade de estados próxima ao nível de Fermi.

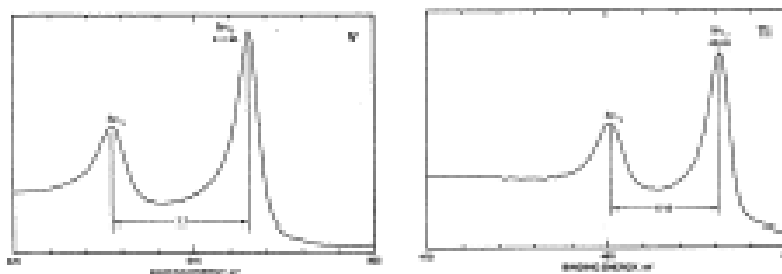


À esquerda mostramos os espectros de XP 2p do Ti no titânio metálico e no TiO_2 (semicondutor de banda larga), é fácil notar que no espectro do metal há uma grande assimetria enquanto no óxido os picos são simétricos.

Forma de Linha Espectral em Metais

"Doniach-Sunjić" line shape

Degree of asymmetry proportional to DOS at E_F



V: d^3s^2

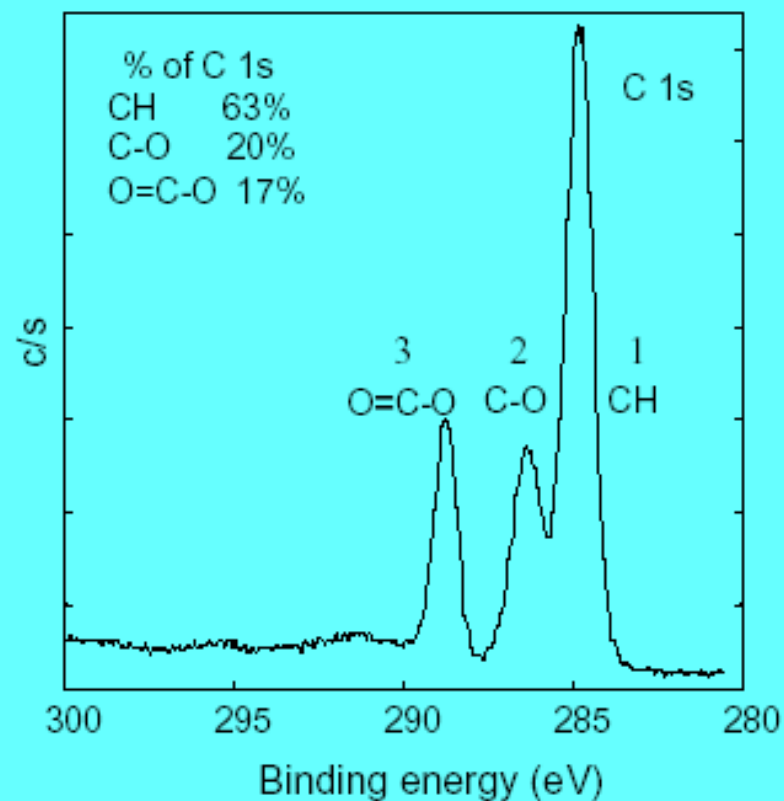
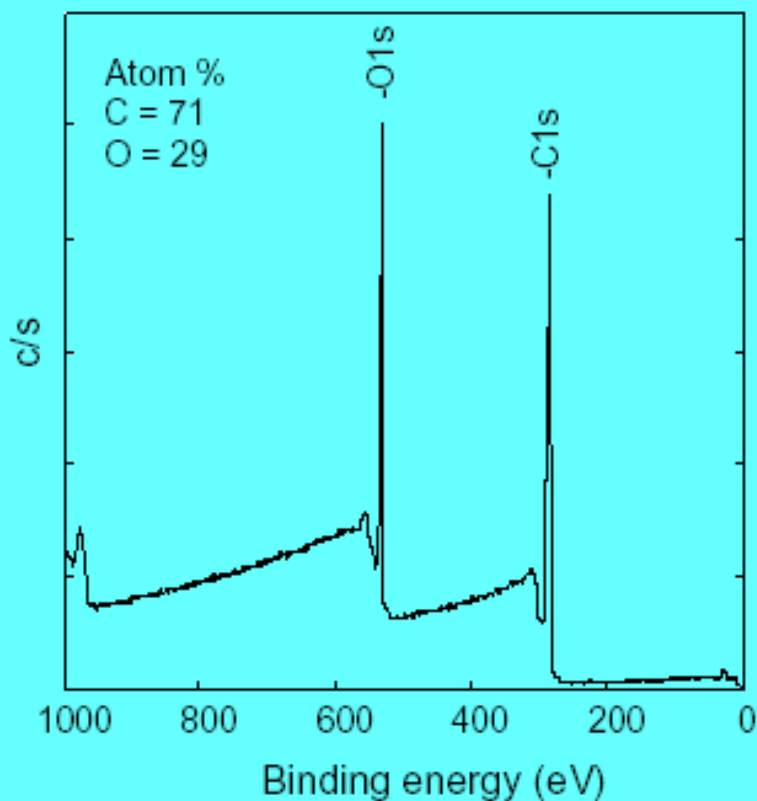
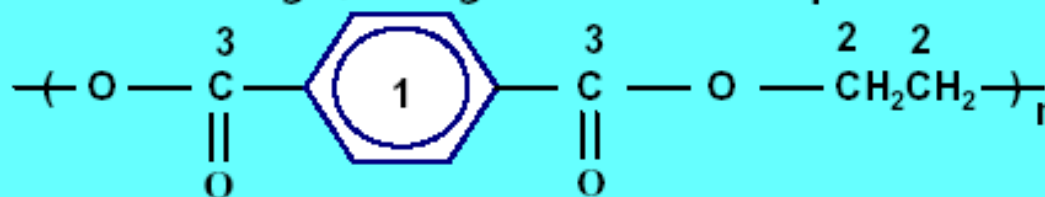
Ti: d^2s^2

O grau de assimetria do espectro reflete a densidade de estados no nível de Fermi, a análise cuidadosa desta assimetria pode permitir caracterizar a mudança de densidade de estados no nível de Fermi com a formação de uma liga metálica.

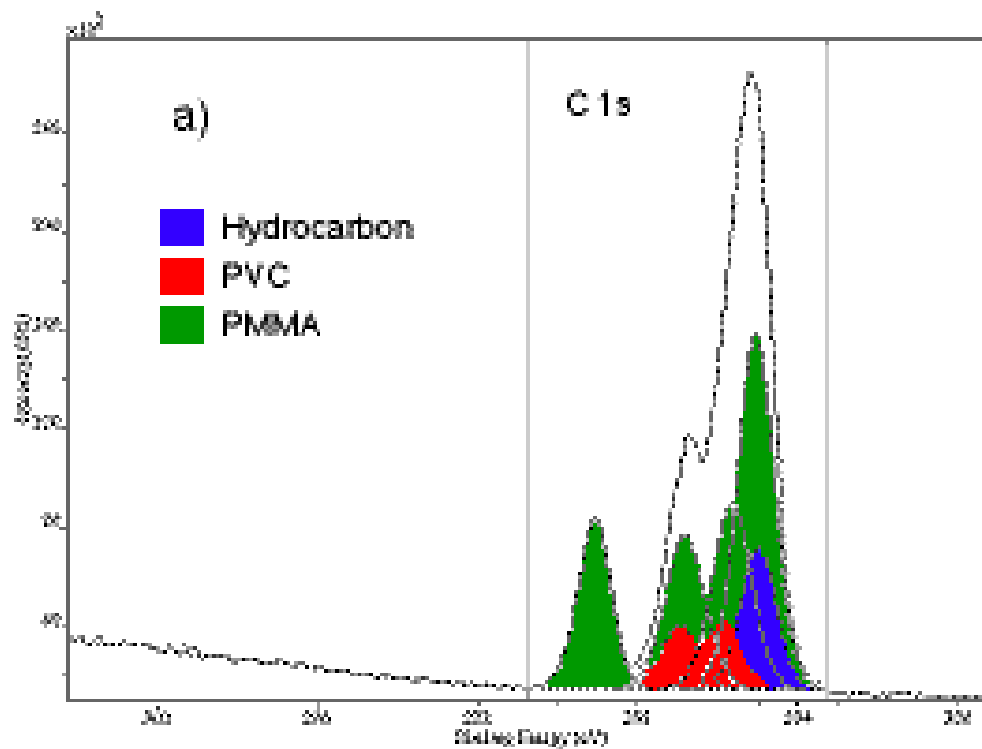
Estudo de Casos

Polímeros

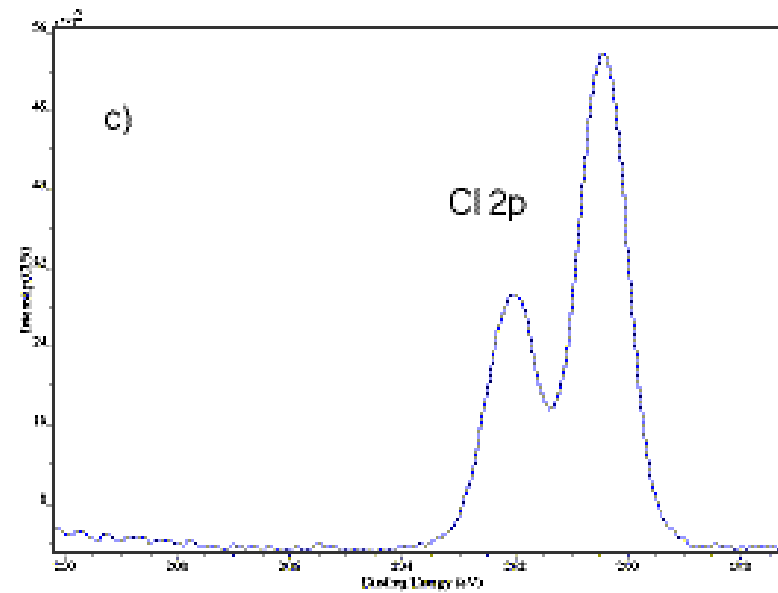
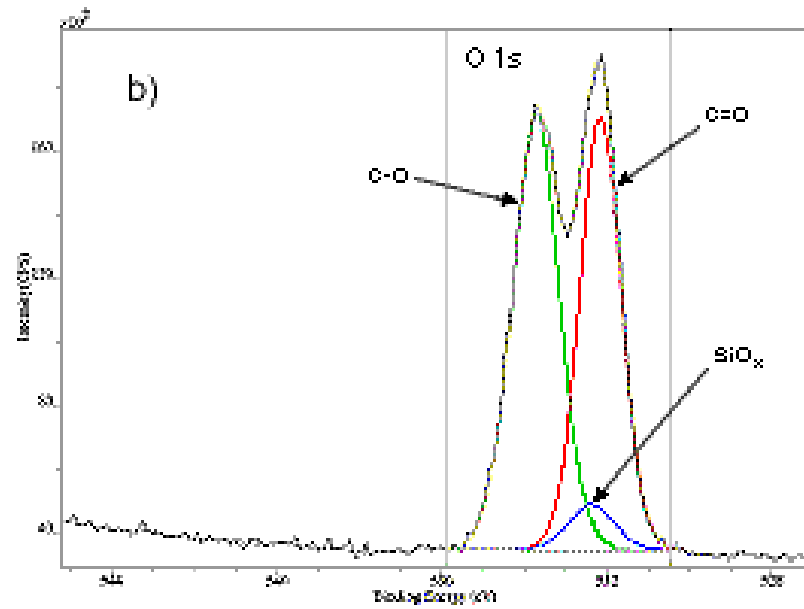
XPS of Poly(ethylene terephthalate)



Blendas Poliméricas

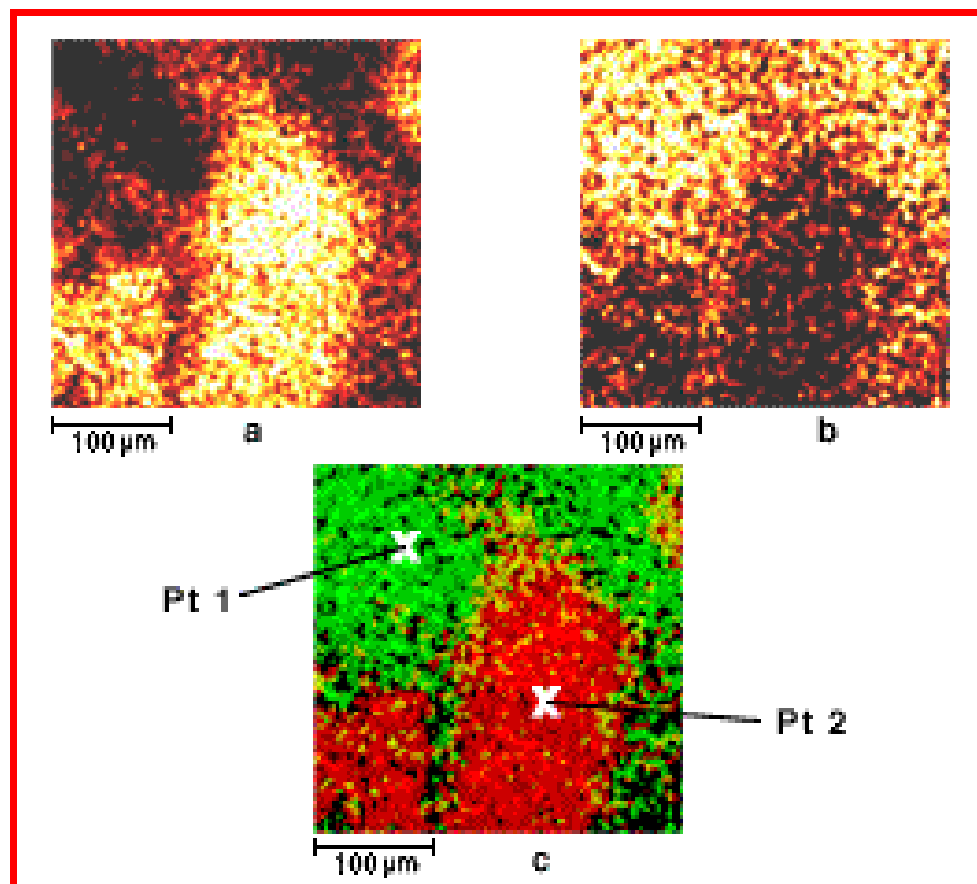


Espectro XP C1s de blenda de PVC e PMMA



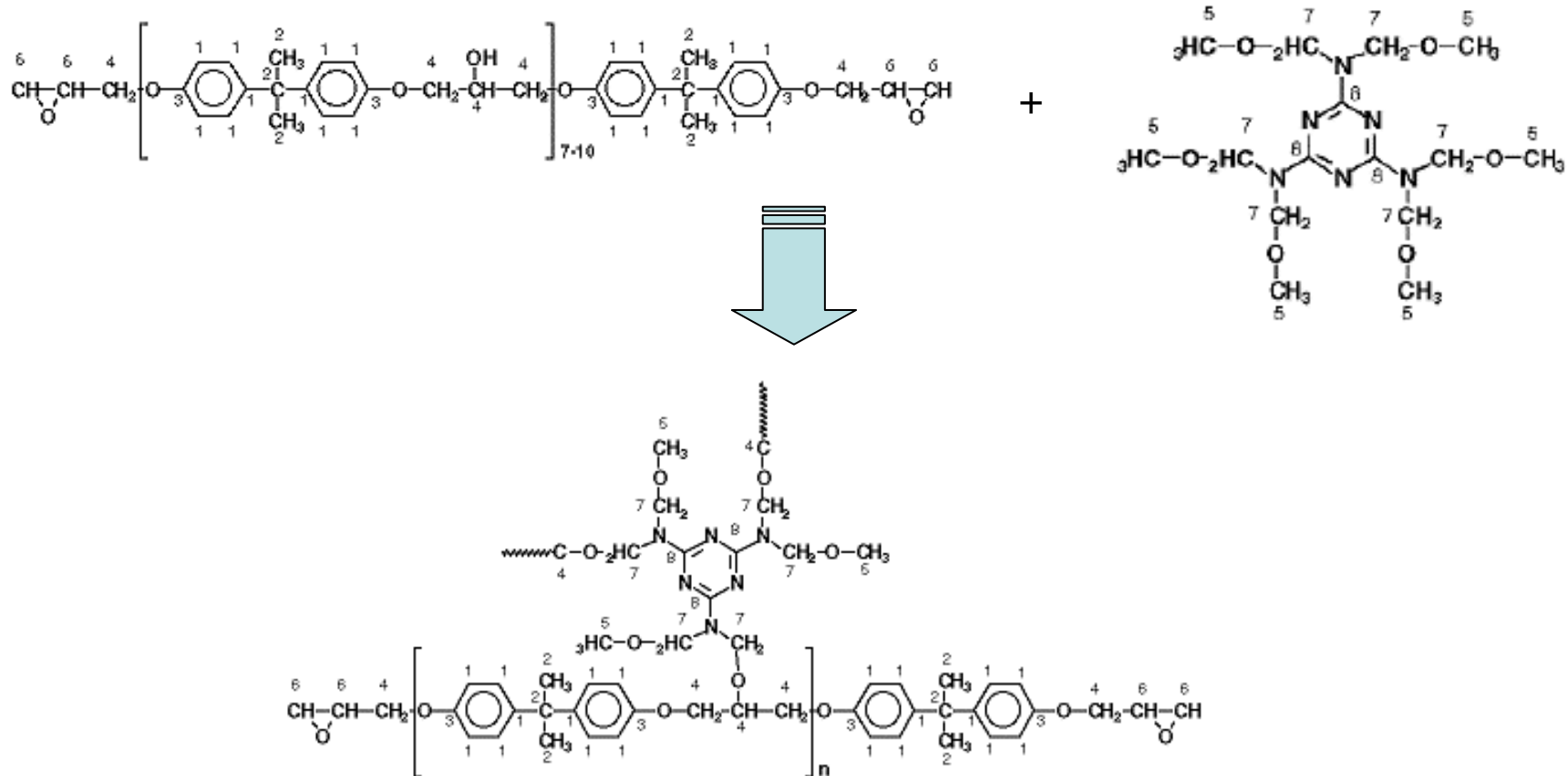
Cl2p

O1s



Distribuição dos dois polímeros da blenda seguida pelas imagens dos picos de fotoemissão Cl2p e O1s, a e b respectivamente. A imagem **no canto inferior mostra a superposição das duas regiões, Cl2p em vermelho.**

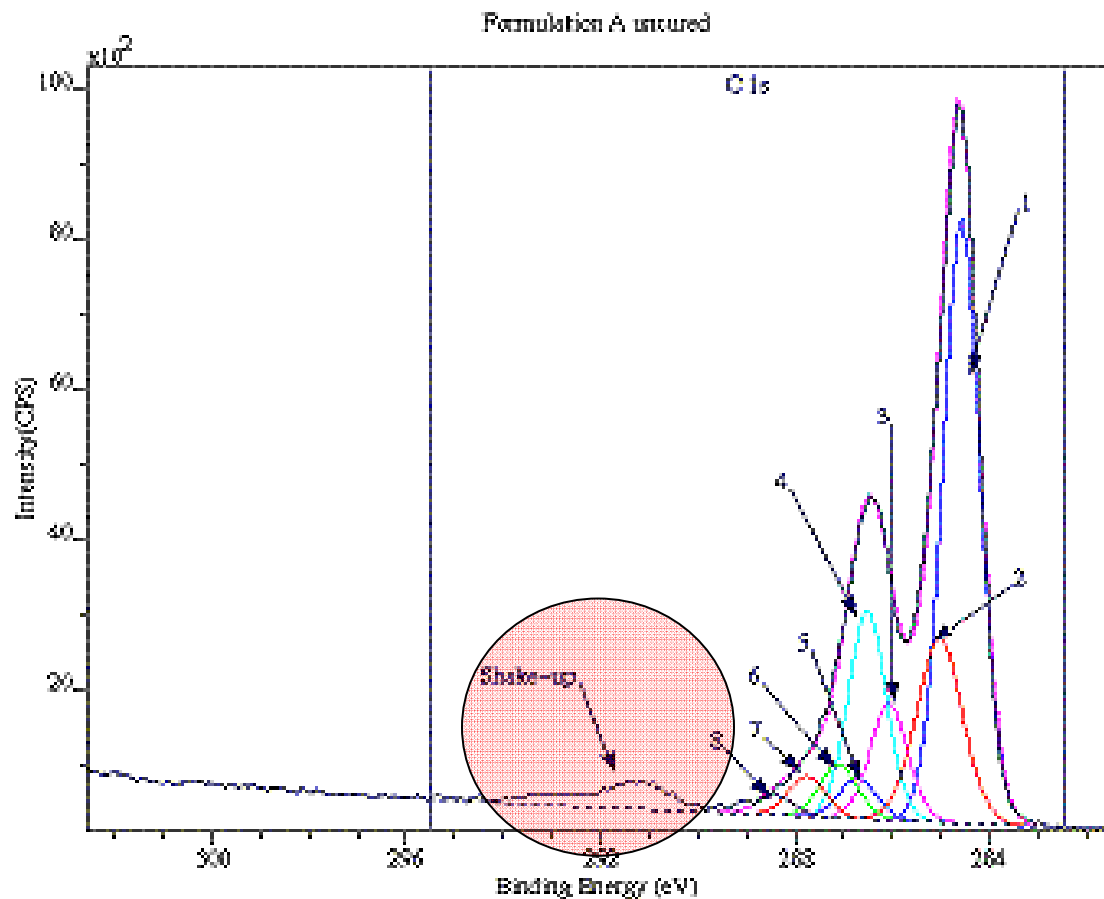
Adesivos Resinas Epóxico



Sociedade Brasileira de Química-

S.R. Leadley¹, J. F. Watts¹, [C.J. Blomfield](#)² and B. Tielsch²

Adesivos Resinas Epóxico

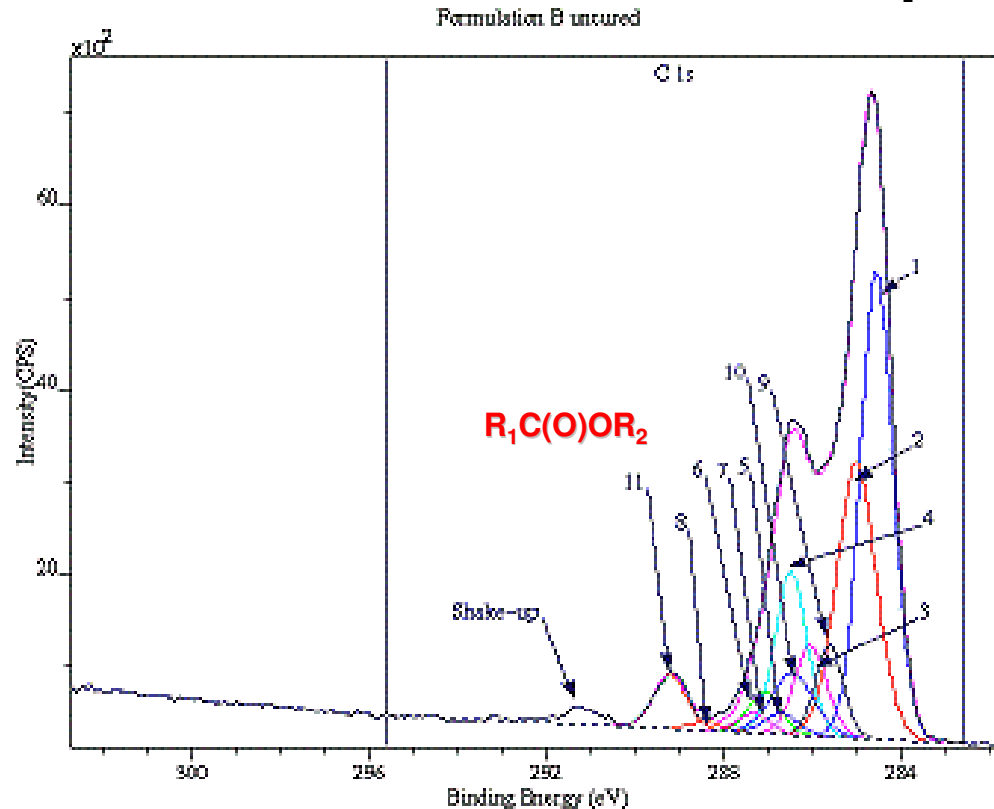


Espectro XP C1s antes da cura. Picos 1 a 6 associados ao epóxico e 5 a 8 associados à melanina.

Adesivos

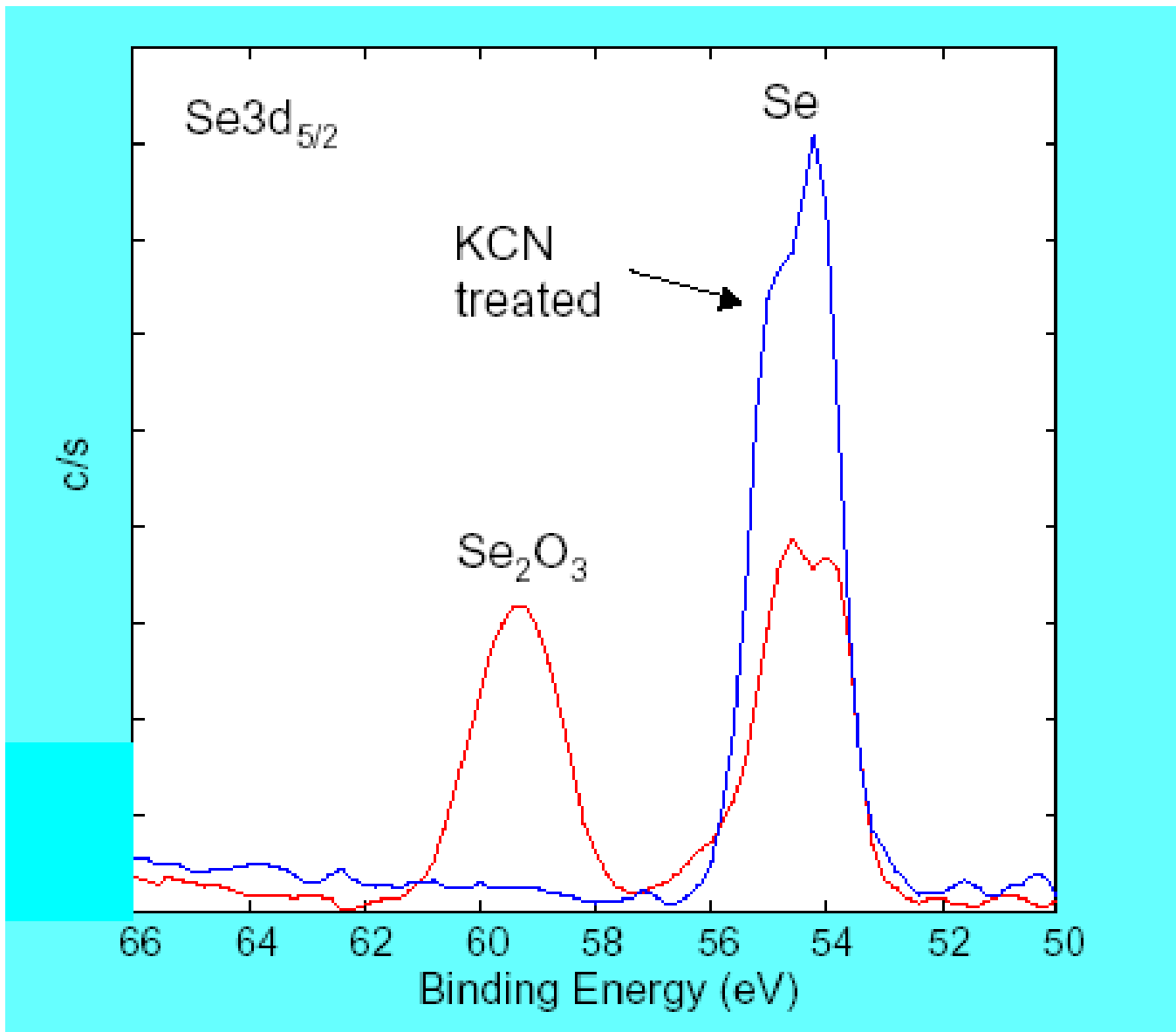
Resinas Epóxico Adesivos

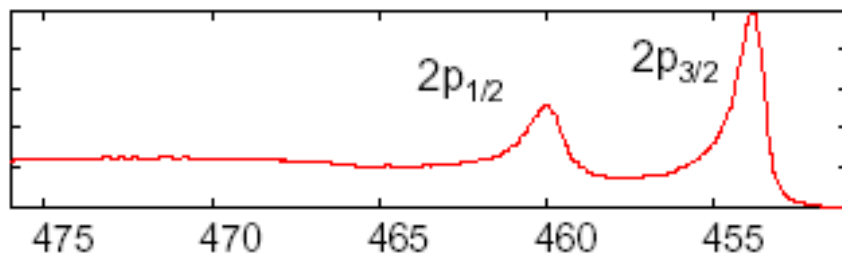
Resinas Epóxico



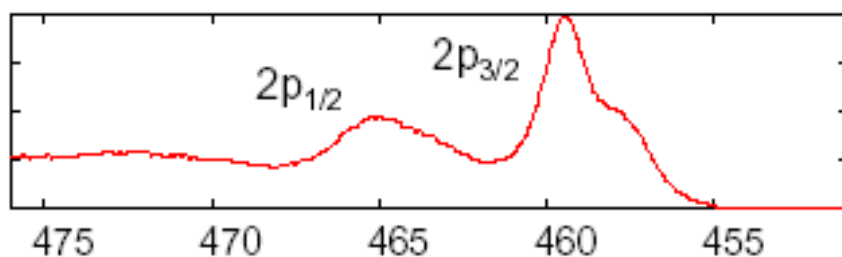
Espectro depois da cura com adição de poliéster. Picos 9, 10 e 11 estão associados com poliéster mostrando que este aditivo é segregado para a superfície como esperado pelas sua baixa tensão superficial.

Cerâmicas

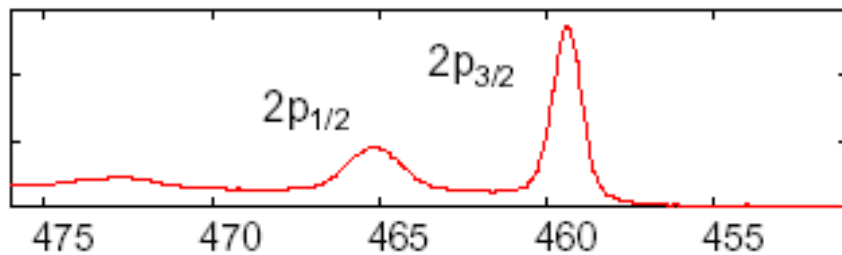




Ti metal peak (454 eV)



TiO₂ (110)
with some
reduced states



TiO₂ peak (459 eV)

Binding Energy (eV)

Pico assimétrico = desconfie da presença de mais de uma espécie química

Identificação de Óxidos e Hidróxidos de Alumínio

Corundum Al_2O_3

Gibbsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ monoclinico - $a = 8.684 \text{ \AA}$, $b = 5.078 \text{ \AA}$, $c = 9.736 \text{ \AA}$, $\beta = 94.54^\circ$)

Bayerita $\beta\text{-Al(OH)}_3$ $a = 5.0626 \text{ \AA}$, $b = 8.6719 \text{ \AA}$, $c = 9.4254 \text{ \AA}$, $\beta = 90.26^\circ$)

Bohemita $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ortorrômico, $a = 3.6936 \text{ \AA}$, $b = 12.214 \text{ \AA}$, $c = 2.8679 \text{ \AA}$

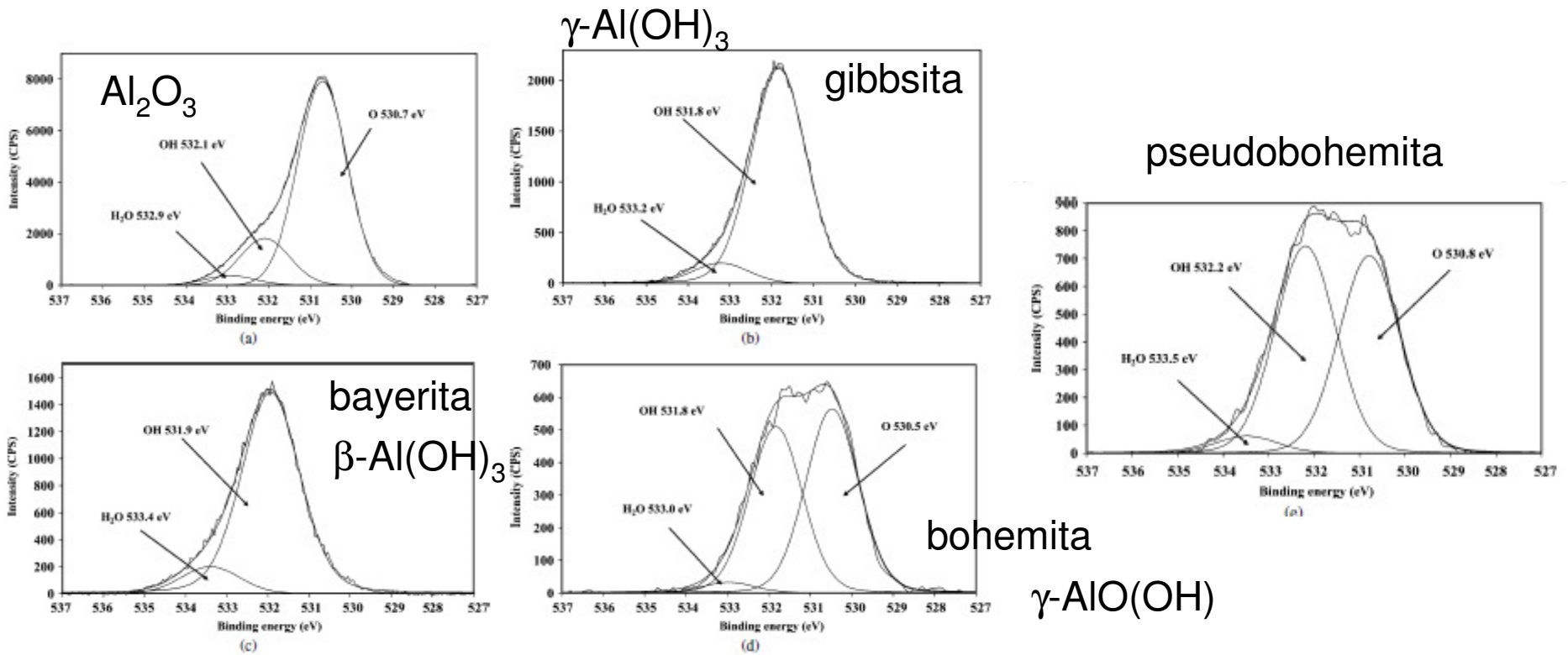
Pseudoboemita AlO(OH) ortorrômico

J. Theo Kloprogge^{a,*}, Loc V. Duong^a, Barry J. Wood^b, Ray L. Frost^a

Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 572–576

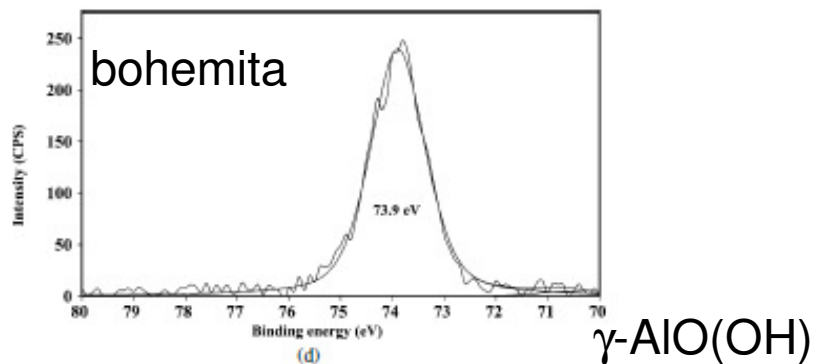
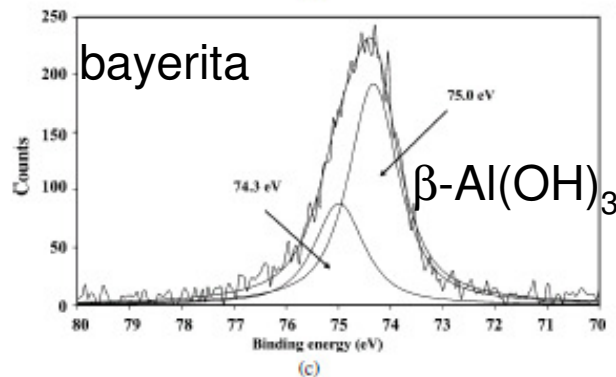
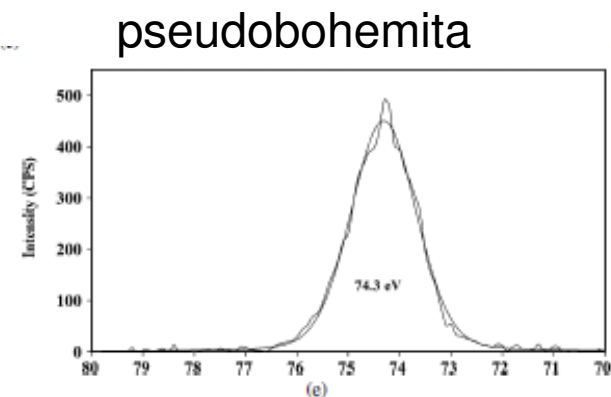
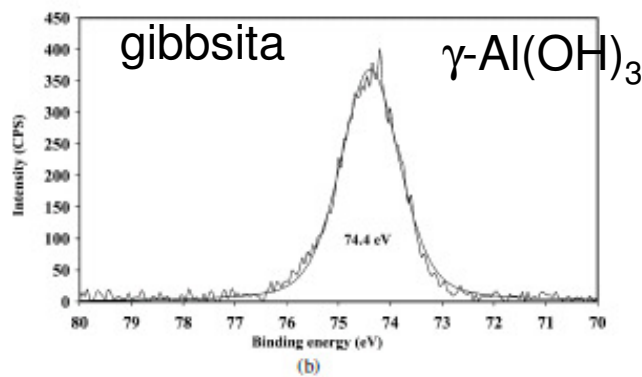
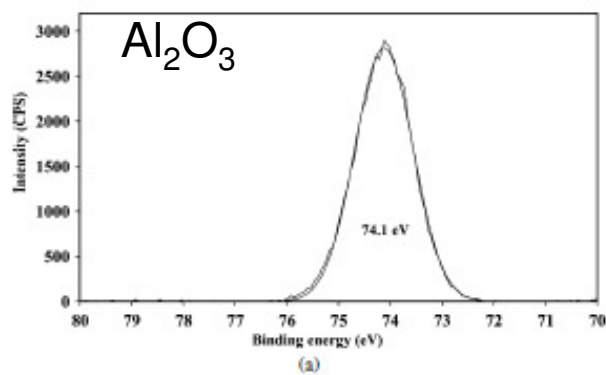
Hidróxidos de Alumínio

Linha de Fotoemissão O1s



Hidróxidos de Alumínio

Linha de Fotoemissão Al2p



Hidróxidos de Alumínio

Composição Química da Superfície

Table 1
Chemical compositions (atom%) of the alumina phases based on the high resolution XPS analyses

	Corundum Al ₂ O ₃	Gibbsite Al(OH) ₃	Bayerite Al(OH) ₃	Boehmite Al(OOH)	Pseudoboehmite Al(OOH)
O	61.62	72.89	68.78	67.55	62.54
Al	38.38	24.41	23.94	32.45	27.29
Na ^a	bd	2.69	4.83	bd ^b	bd
N ^a	bd	bd	1.78	bd	bd
CP	bd	bd	0.66	bd	1.35
Al/O molar ratio	0.63	0.33	0.34	0.48	0.43

^a Impurities.

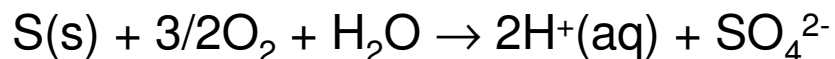
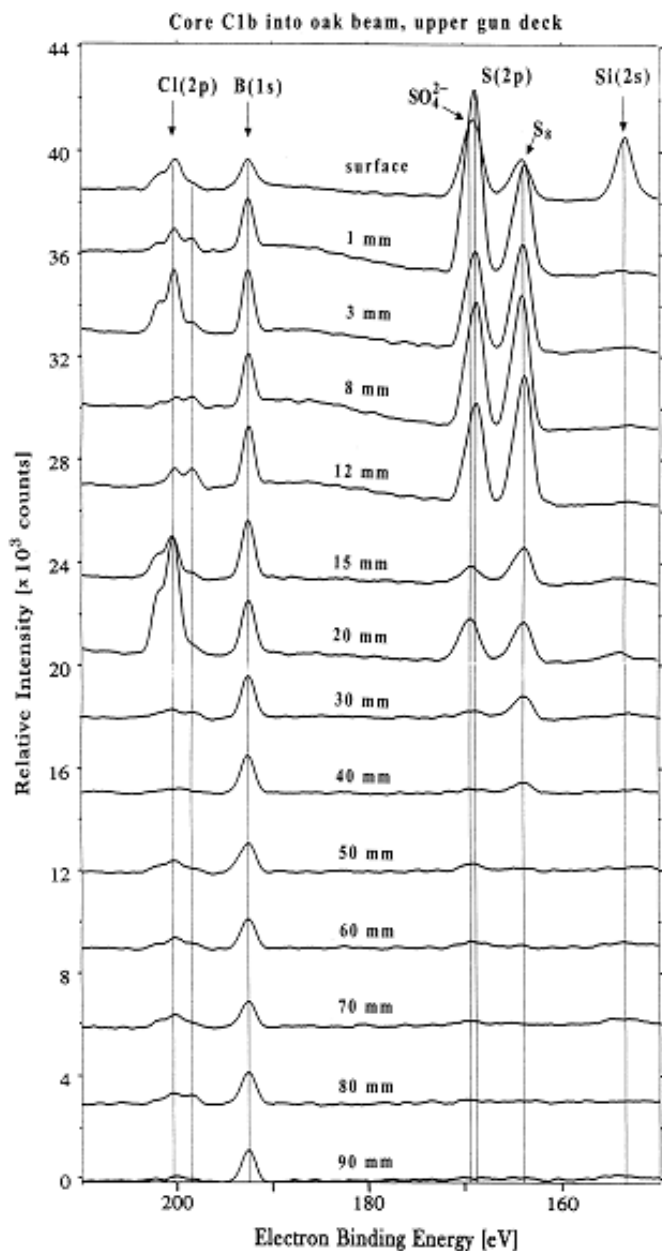
^b bd—below detection limit.

Materiais Compósitos

Estudo de Estrutura de Madeiras



O navio de guerra do século XVII da marinha sueca, cujo nome era *Vasa*, está no Vasa Museum desde 1990. Neste ano, ele foi resgato da baía de Estocolmo onde afundou em 1628. Após uma restauração a estrutura de madeira parecia em boa forma quando começou a se detectar um espalhamento de enxofre e sulfato pela estrutura. A fim de estudar o processo corrosivo em andamento foi feito um estudo por XANES e XPS.



A reação acima demonstra a formação de sulfato a partir de enxofre no casco do navio. Esta reação é catalisado por íons Fe^{3+} originário da corrosão da peças em metal do navio. O enxofre elementar é proveniente do ácido sulfídrico formado pelas bactérias anaeróbicas do fundo do mar. O H_2S penetra a madeira e se deposita na forma de enxofre elementar. Ao retiramos o navio do fundo do mar expomos o enxofre a uma atmosfera aeróbica que propicia a lenta formação de sulfato.

Sandström, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Gelius, U., Frank, P., Hall-Roth, I., Deterioration of the 17th-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid, [Nature 415, 893-897 \(2002\)](#).

XPS e Adsorção

Xe adsorvido sobre Pd(001)

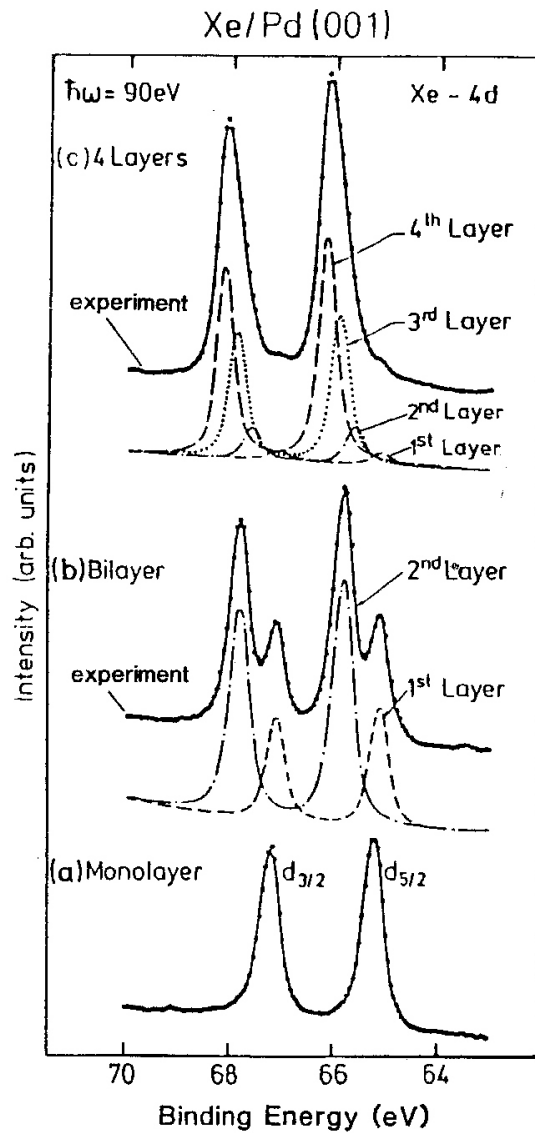
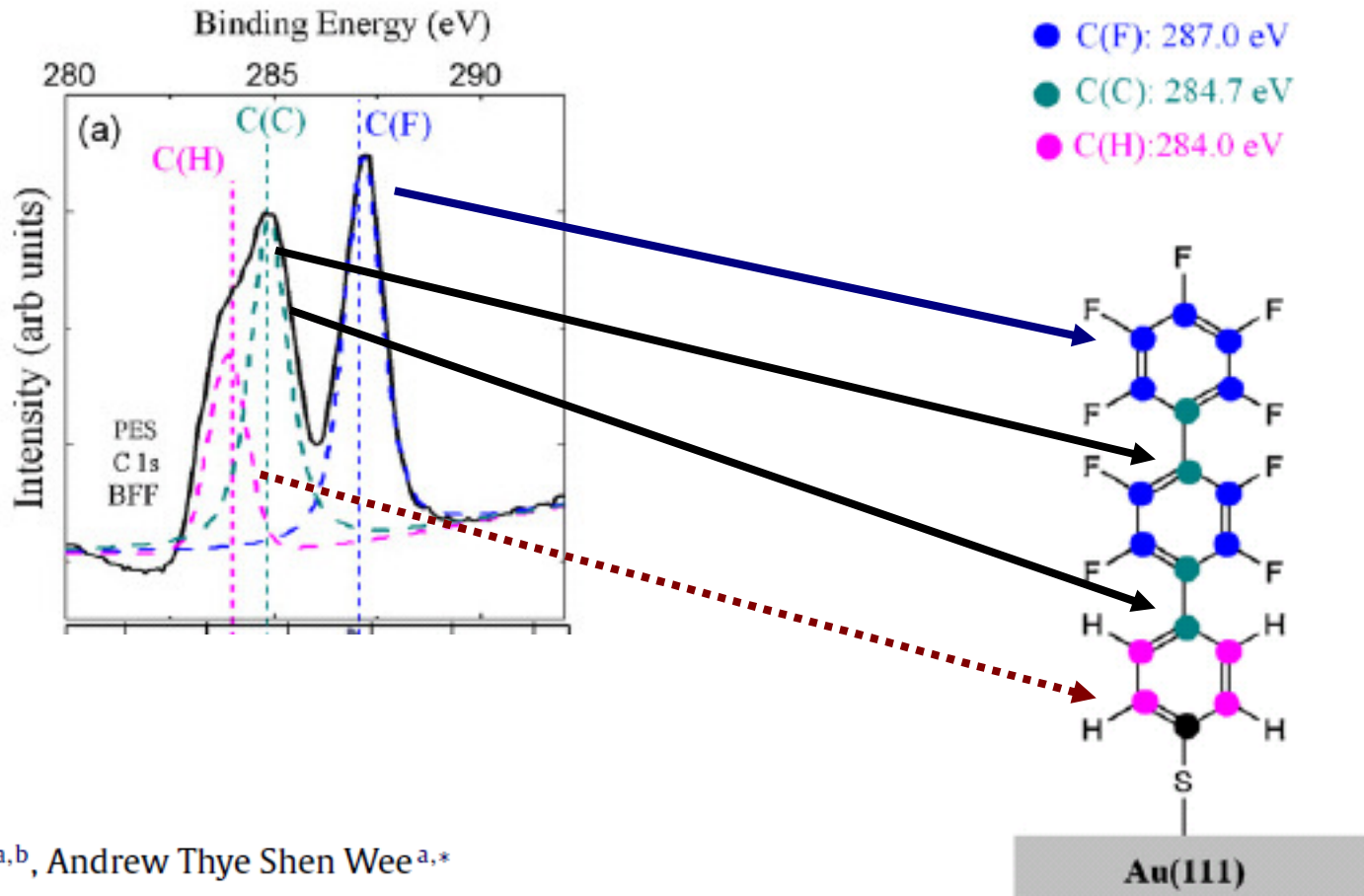


Fig.2.34. Xe 4d core-level PE spectra for (a) a monolayer, (b) a bilayer and (c) four layers of Xe on Pd(001). The binding energies are with respect to the vacuum level of the adsorbate covered substrate. The solid curves are the result of a least-squares fit of the experimental data (full dots) to (a) one spectrum, (b) two spectra (1st and 2nd layer) and (c) 4 spectra (1st to 4th layer) [2.76]

Filmes Automontados de Tióis sobre Au(111)



Wei Chen^{a,b}, Andrew Thyne Shen Wee^{a,*}

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 172 (2009) 54–63

Adsorção de O₂ e Corrosão sobre Al

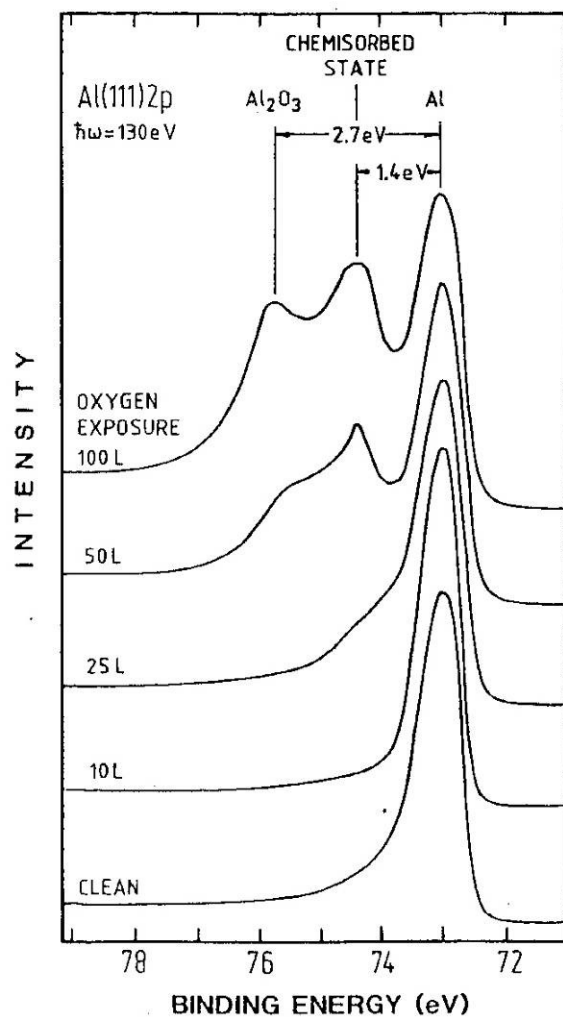


Fig.2.33. Oxidation of a (111) surface of Al monitored via the Al 2p level with $\hbar\omega = 130$ eV synchrotron radiation [2.75]. The development of a chemisorbed state and subsequent oxide formation can be observed