

Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Prof.Dr. Ubirajara Pereira
Rodrigues Filho

O Espectro de XPS

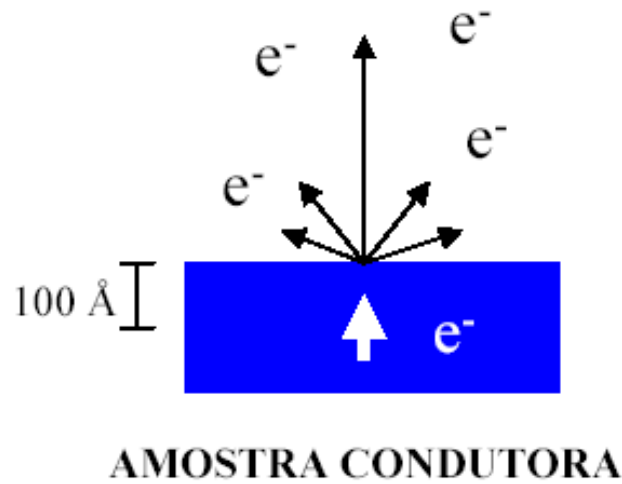
Amostra de baixa Condutividade Elétrica

Carregamento da Amostra

Problema:

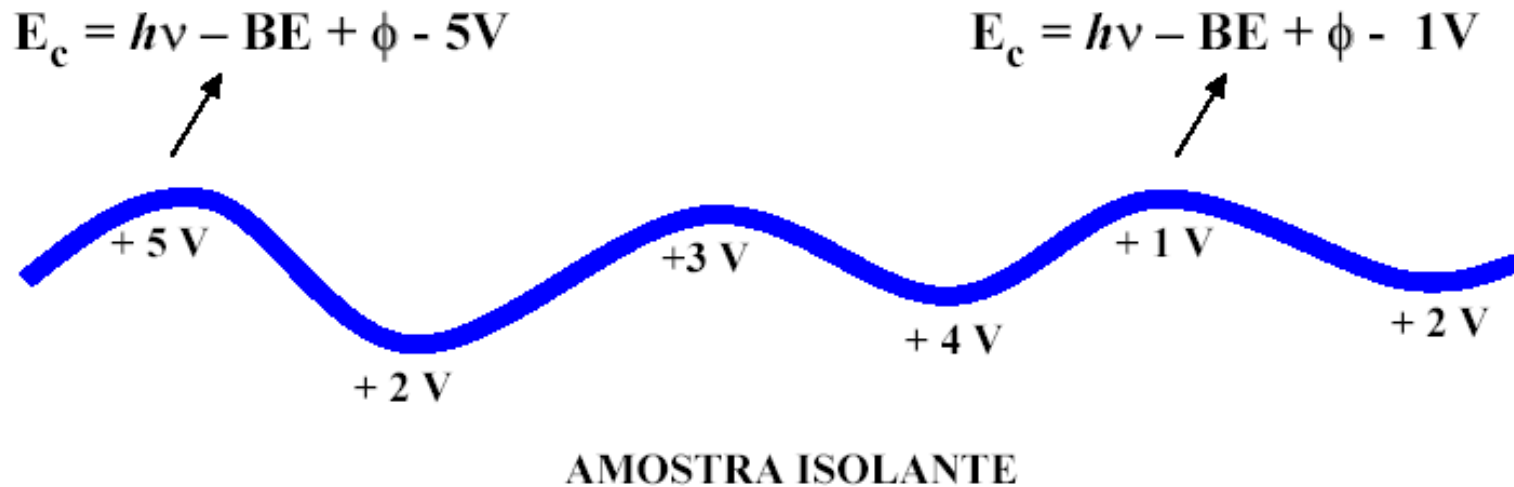
Carregamento de Amostras de Baixa Condutividade

- 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.



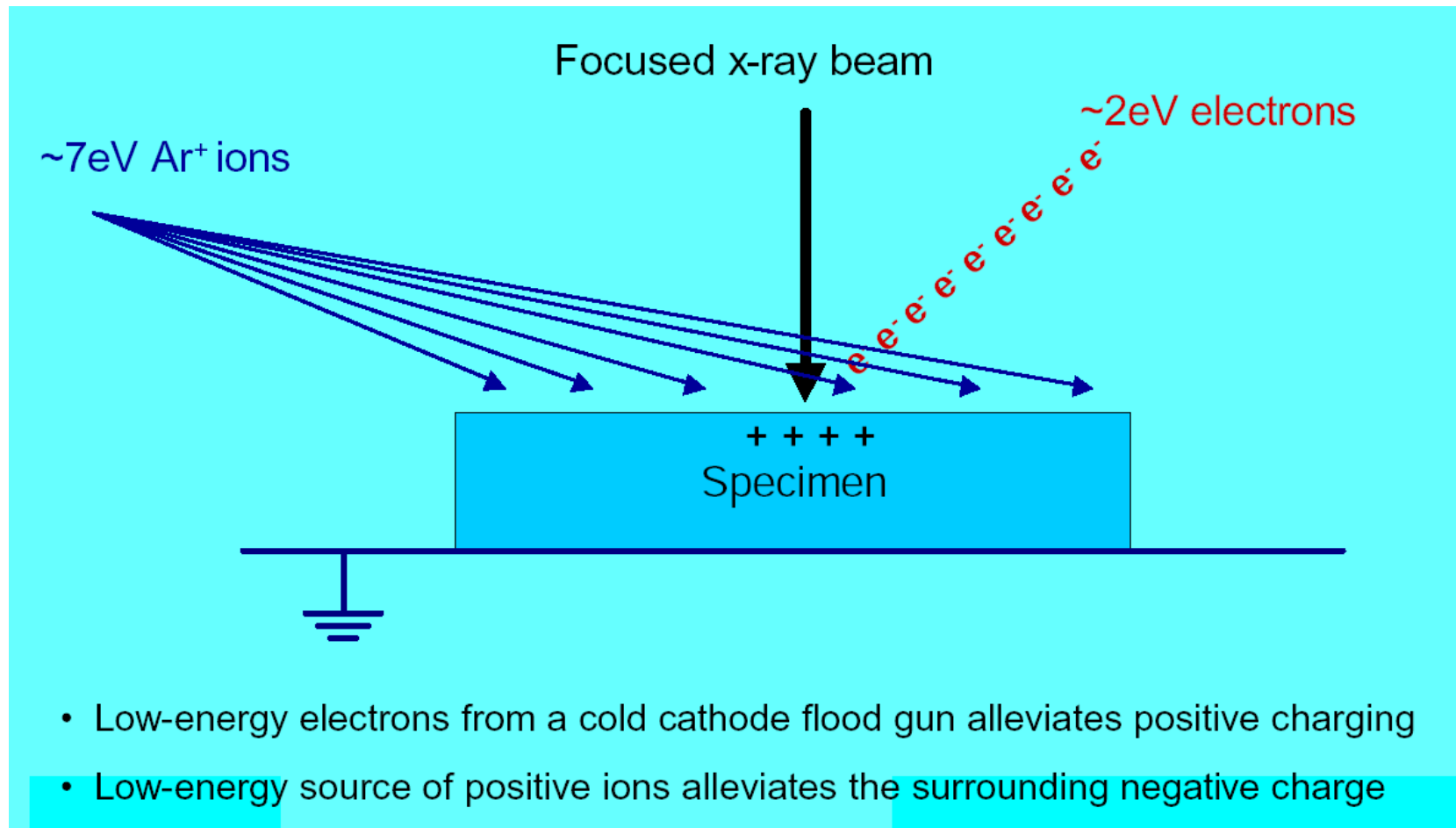
$$E_c = h\nu - BE + \phi$$

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



Carregamento de Amostras Isolantes

Duplo Sistema de Neutralização



Efeito de Carregamento sobre o Espectro Pequeno Carregamento

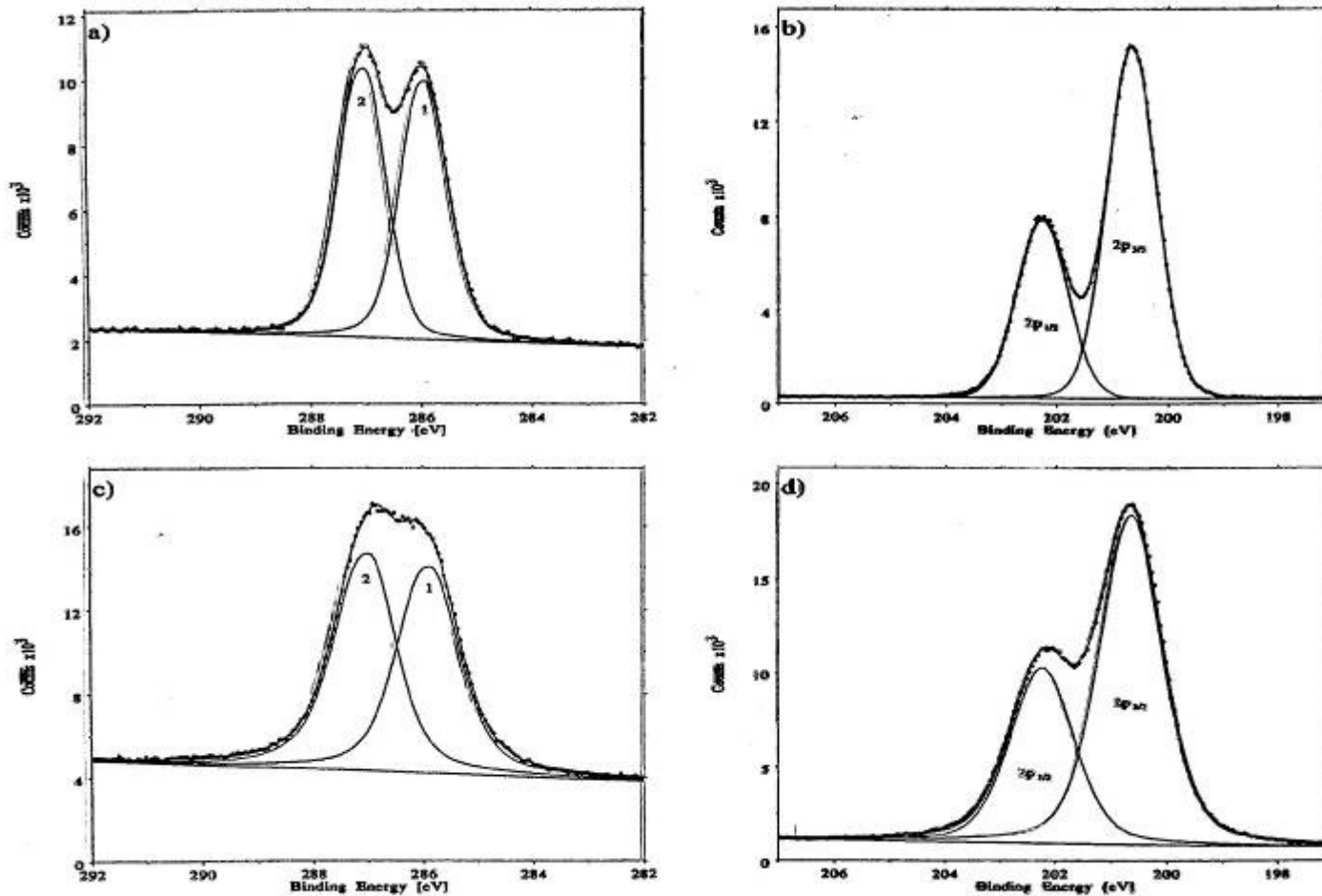
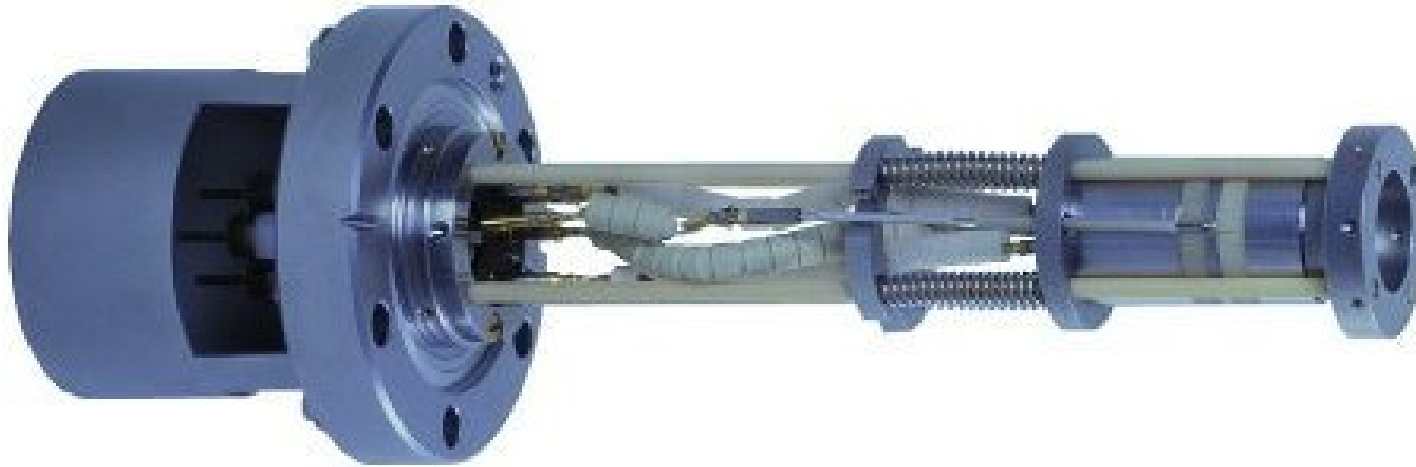


Figure 15. Poly(vinyl chloride). Thick films spin cast on to glass from ca 2% (w/w) solution in THF. $PE = 150$ eV, $w = 0.5$ mm, 0.05 eV per channel, $\Theta = 45^\circ$. (a) C 1s, (b) Cl 2p. Monochromated Al K α , source power = 1.4 kW. $AT = 24$ min per region. (c) C 1s, (d) Cl 2p. Unmonochromated Al K α , source power = 180 W. $AT = 50$ min per region.

Carregamento

Neutralizador de Carga



Neutralizador de carga FG15!40

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

Carregamento

Efeito do Suporte

908

BRIAN J. TIELSCH AND JULIA E. FULGHUM

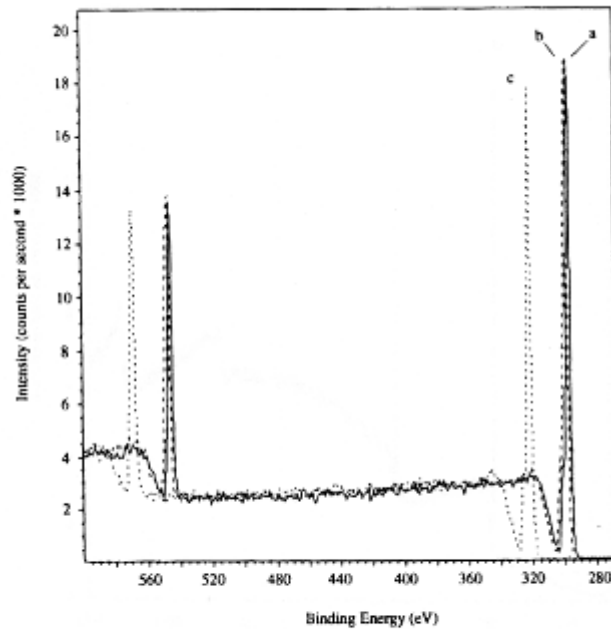
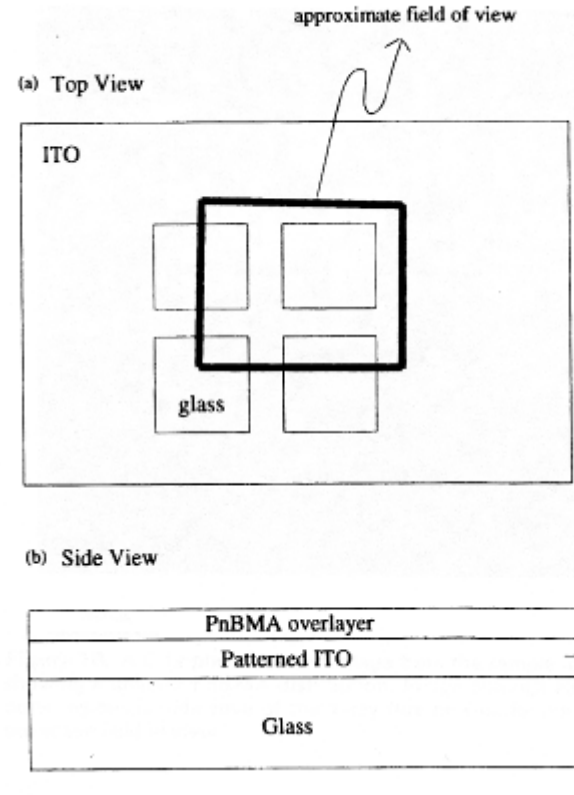


Figure 6. Overlay of three survey spectra obtained without charge compensation from samples consisting of a PnBMA overlayer spun-cast on: (a) Ag foil; (b) Al foil; (c) bulk soda-lime glass.



Carregamento

Correção de E_L

- Neutralizador (flood gun)
- **Referência externa**
- *Referência interna*
- Substrato
- Nível de Fermi em Amostras Metálicas
- Assimetria, picos fantasmas
- padrão
- **recobrimento**
- **hidrocarboneto**
- **mesmo potencial?!!!!**
- *C-H alifático 284,5 ou 285,0 eV*
- *C-H aromático 284,2 ou 284,7 eV*
- *outro pico bem conhecido N1s em CN por exemplo,*

PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

- CUIDADOS
 - Minimizar carregamento
 - neutralizador de carga
 - filmes finos
 - contato elétrico entre amostra e porta-amostra usando máscaras metálicas ou fios
 - garantir que a superfície da amostra esteja livre de impurezas
 - de preferência amostras planas, uniforme e finas até 1-2 micrometros (quando isolantes) cobrindo todo o porta-amostras

Efeito do Neutralizador de Carga no Espectro

Pico deslocado e deformado em função do carregamento

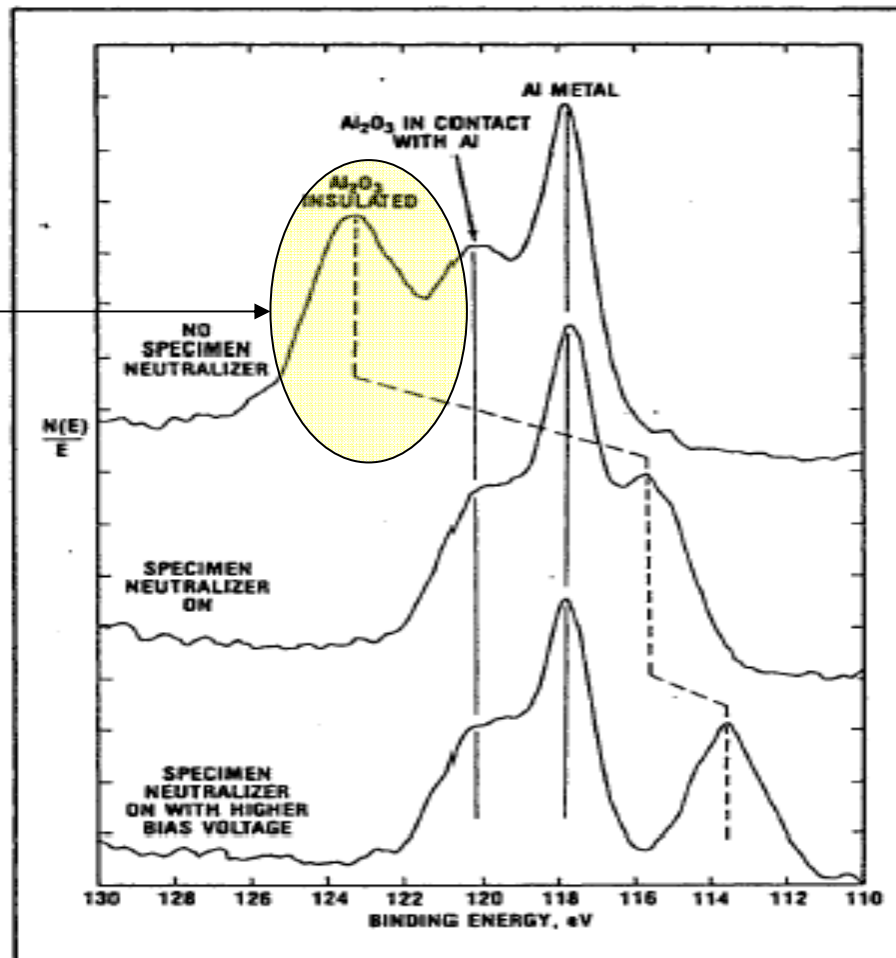
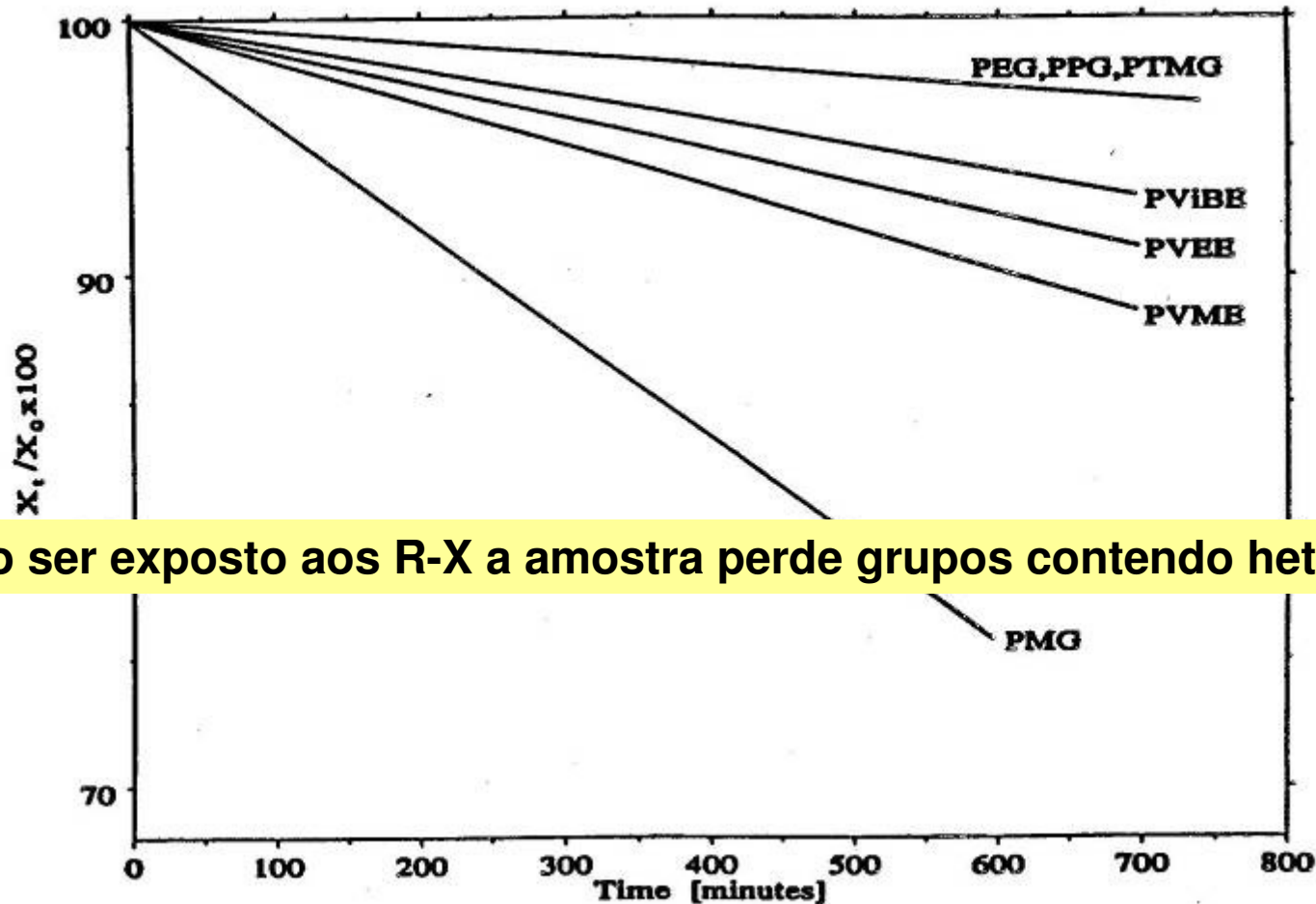


Figure 17. Use of specimen neutralizer to shift the partial spectrum from insulating domains (Al 2s lines from Al₂O₃ on aluminum sample).

Fotodegradação da Amostra

Degradação da Amostra pelo R-X



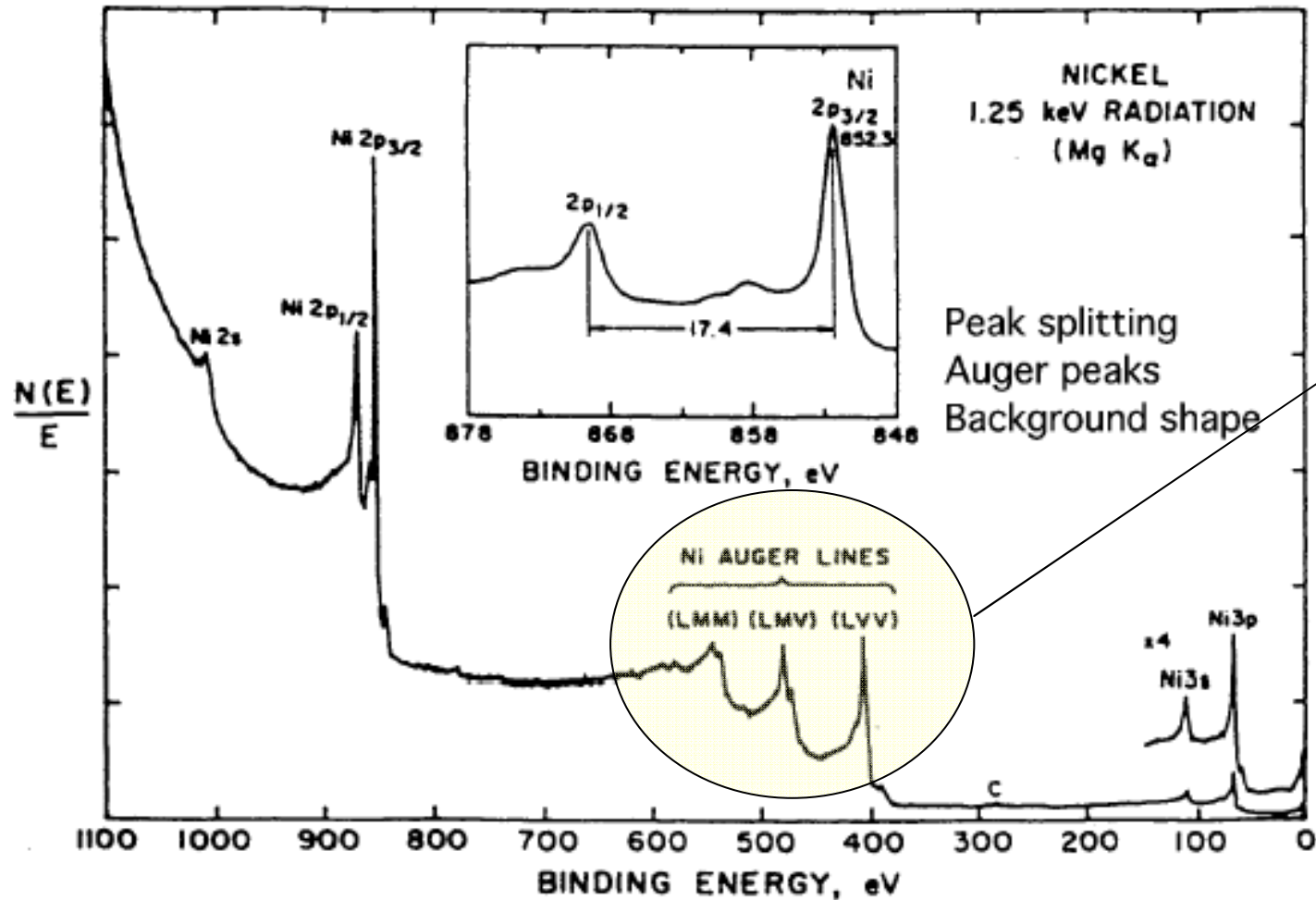
Ao ser exposto aos R-X a amostra perde grupos contendo heteroátomos.

Figure 27. Plots of $(X_t/X_0) \times 100$ vs t for the aliphatic ether polymers in the database. $X = \text{O/C}$ atom ratio.

OTIMIZANDO CONDIÇÕES DE ANÁLISE

- **ALERTA:** não existem formulas prontas
- **PARÂMETROS A SEREM AJUSTADOS**
 - potência do raios – x (I –mA ou A e V –kV)
 - neutralizador de carga
 - posição da amostra
 - take-off angle, altura, x-y
 - abertura das fendas
 - energia de passagem
 - tensão de retardamento e dif. de potencial entre as hemisferas

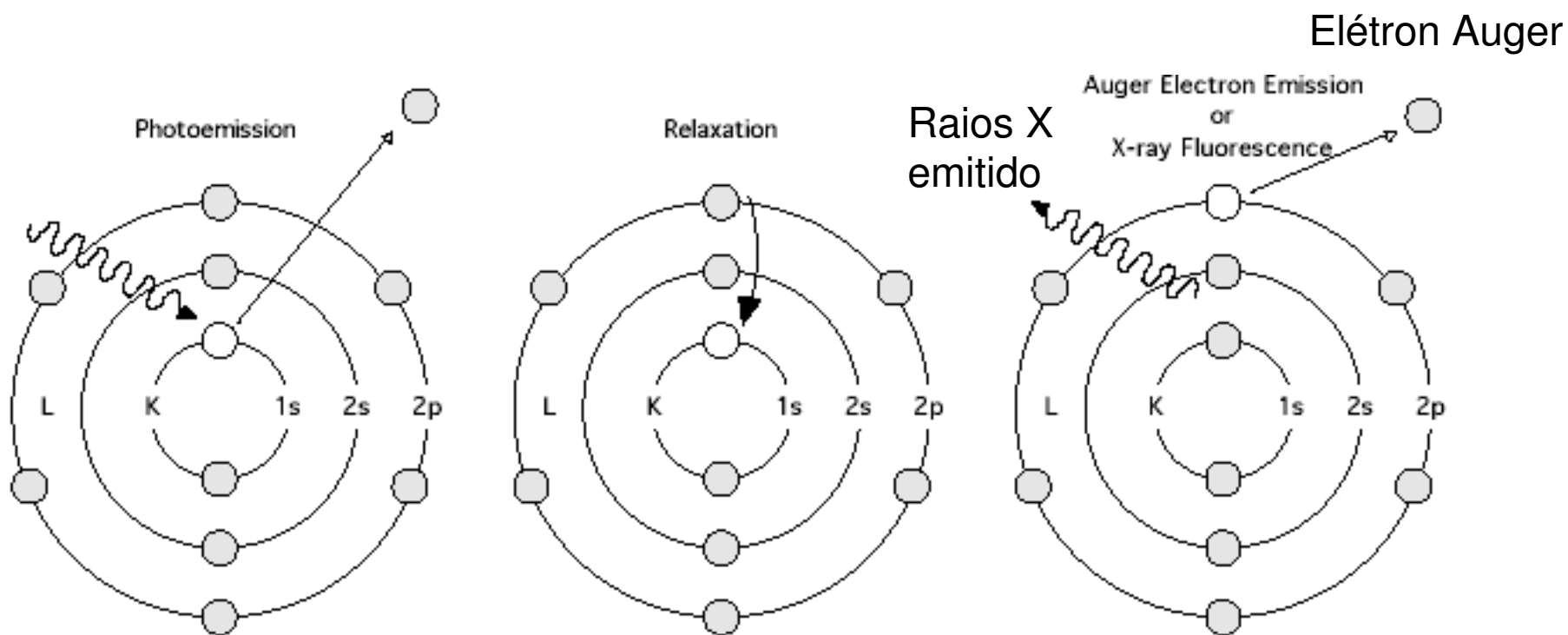
Origem dos Picos no Espectro de XPS



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

Linhas Auger e Fluorescência de Raios X

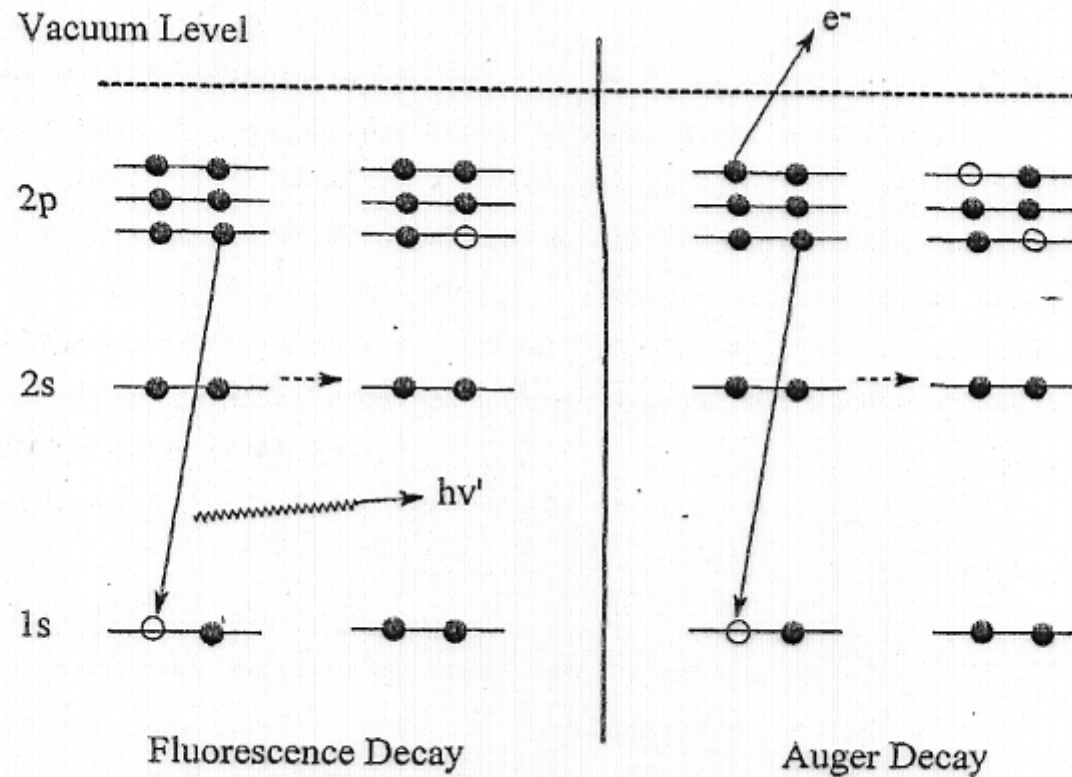


Figure 2. The fluorescence and Auger decay processes after injection of a 1s electron in Ne.

Linhas Auger

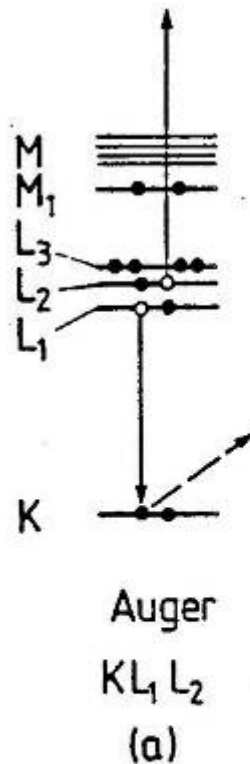
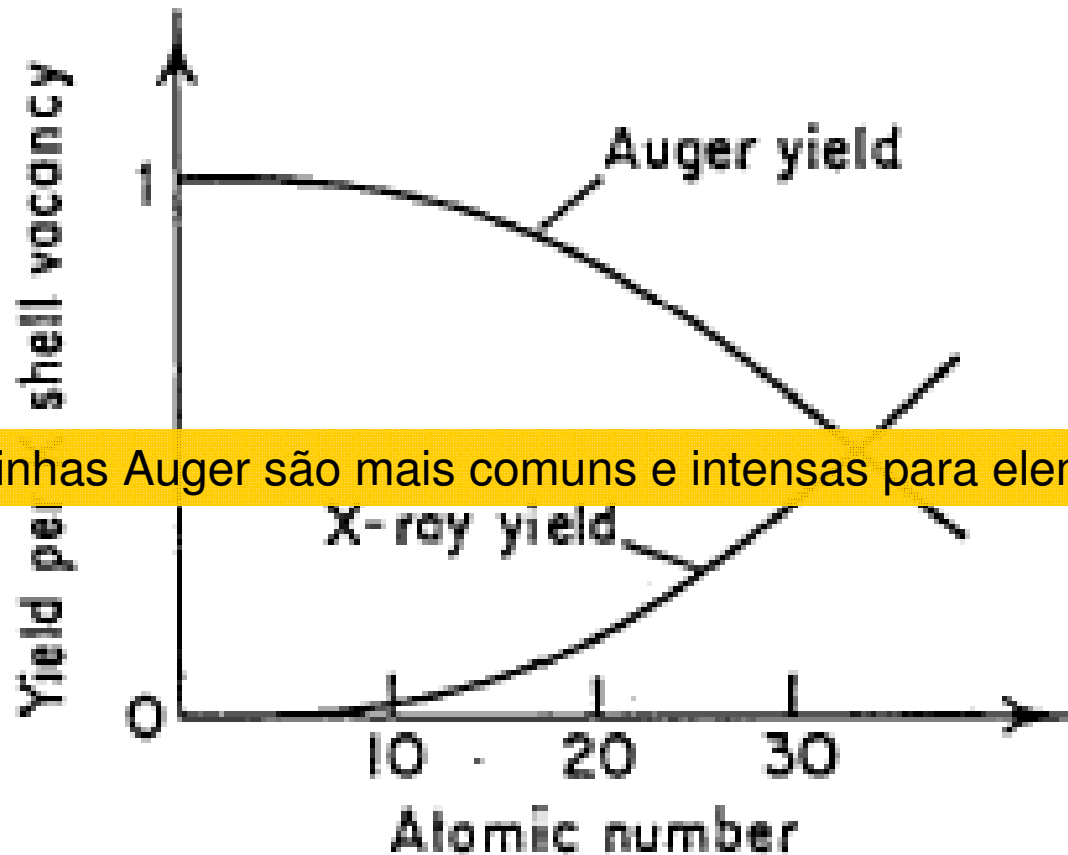


Fig.III.1. Explanation of the Auger process on the basis of atomic-level schemes. A primary electron produces an initial hole in a core level and the escaping electron is indicated by a broken arrow; another electron is deexcited from a higher shell, core levels in (a, b, c) and the valence band of a solid in (d). The deexcitation energy is then transferred to a third electron, which leaves the system as an Auger electron

Auger vs Emissão de Raios-X

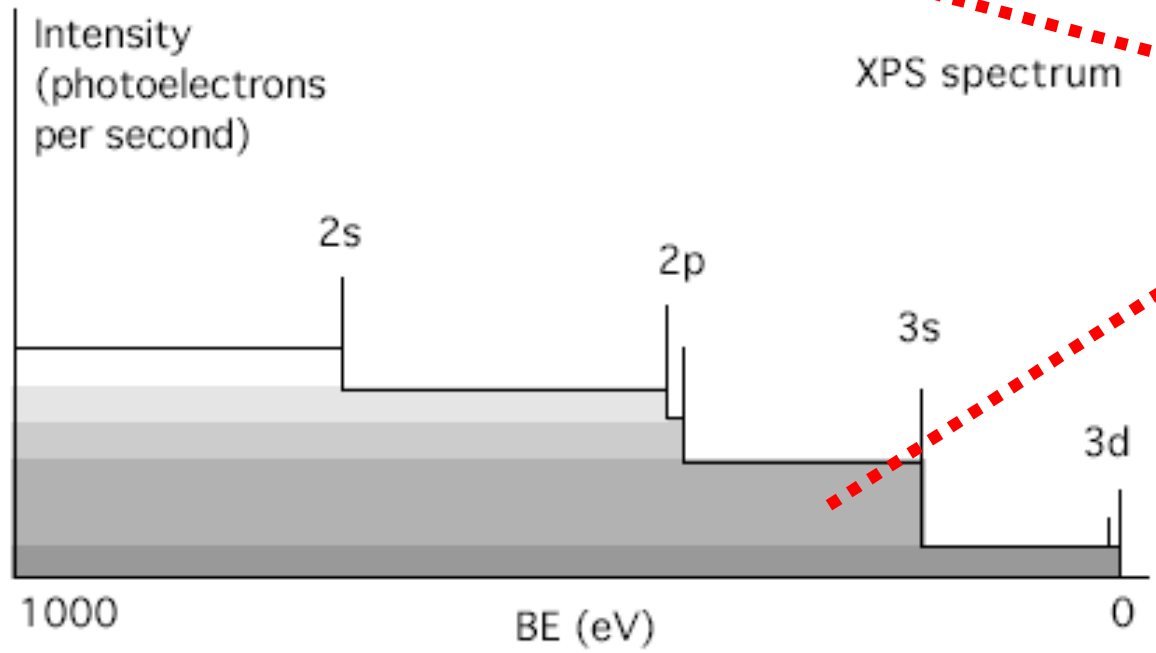
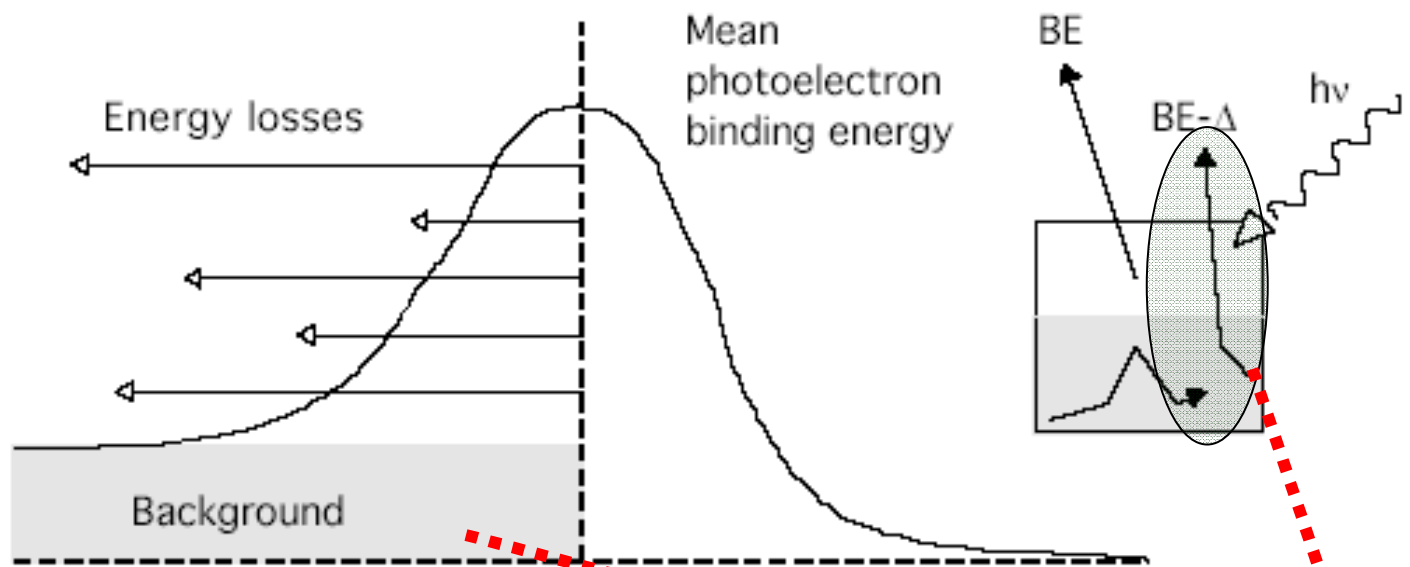
Dependência do Número Atômico



Linhas Auger são mais comuns e intensas para elementos leves.

Espectro de Fundo

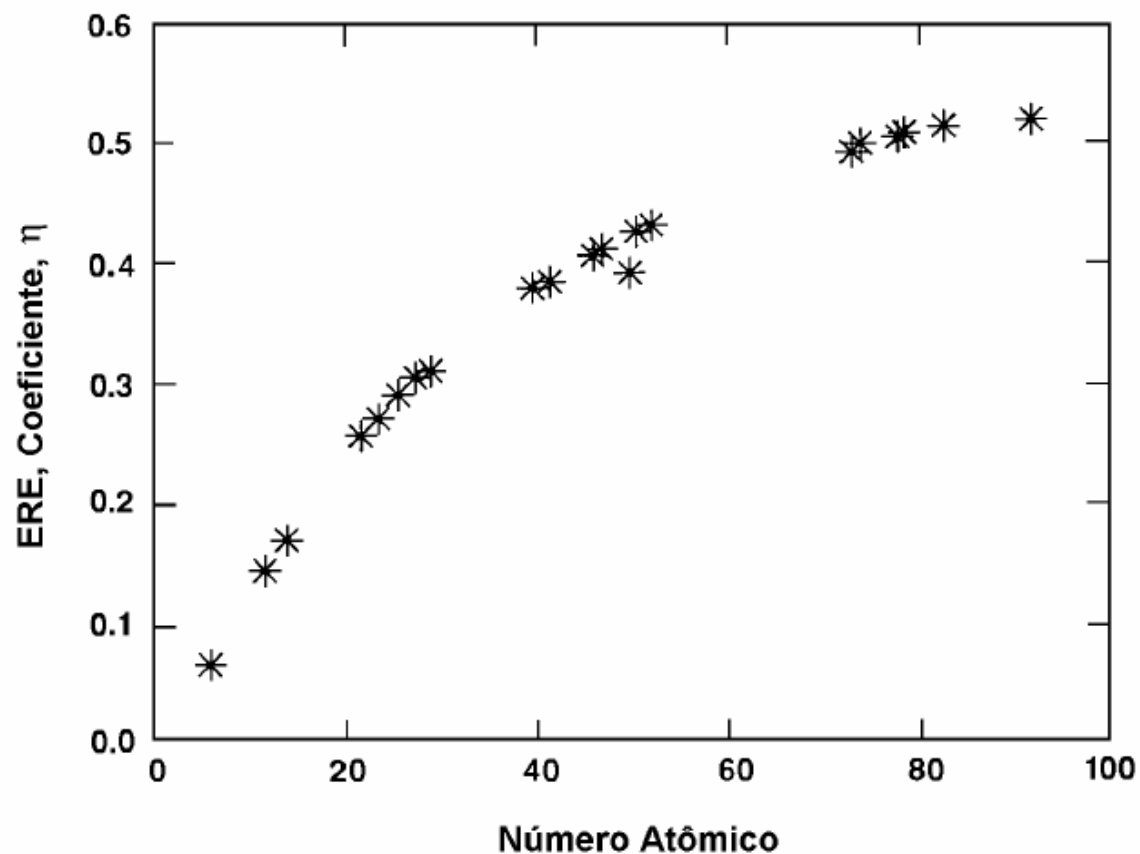
Background



Elétrons secundários resultam do choque inelástico dos fotoelétrons. Esses sofrem espalhamento *inelástico* no percurso entre o átomo emissor e a extrema superfície do material. Eles são os responsáveis pelo espectro de fundo.

Emissão de Elétrons Secundários

Composição Química



Espectro de Fundo

Função de Tougaard

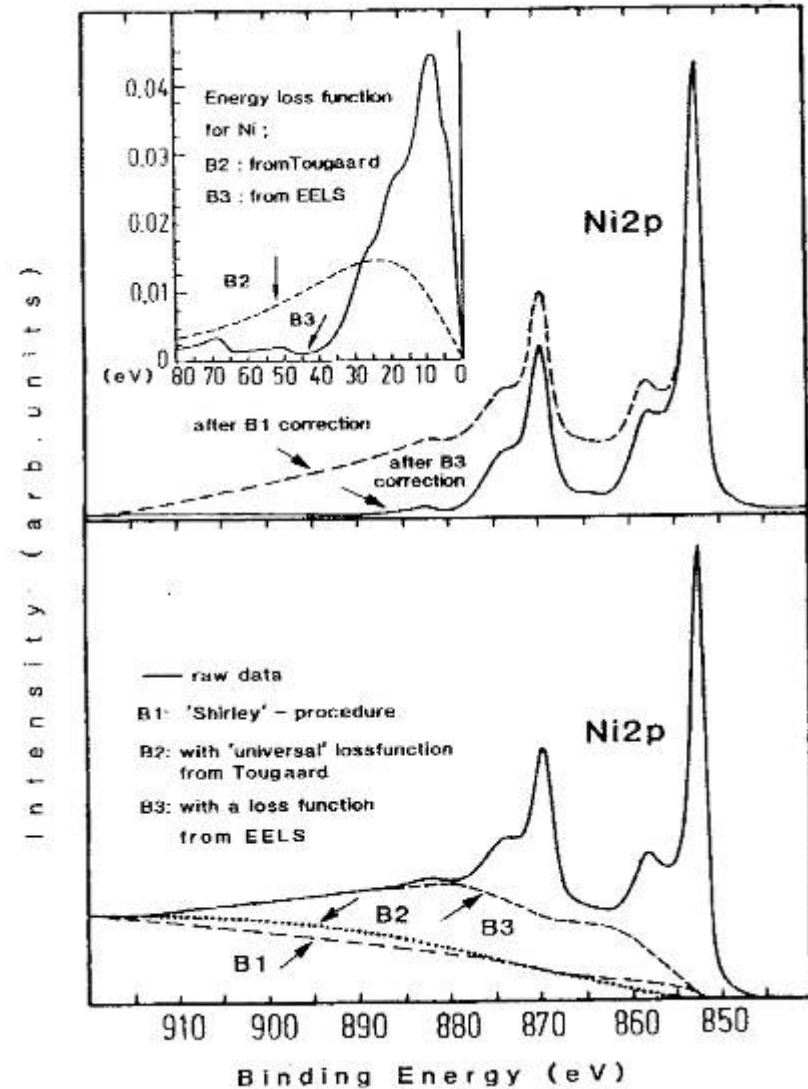
$$\bar{F}(E) = P(E) - \int_{E' > E} dE' \frac{\lambda_{\text{tot}}(E)}{\lambda(E, E')} P(E')$$

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

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

Função de Shirley

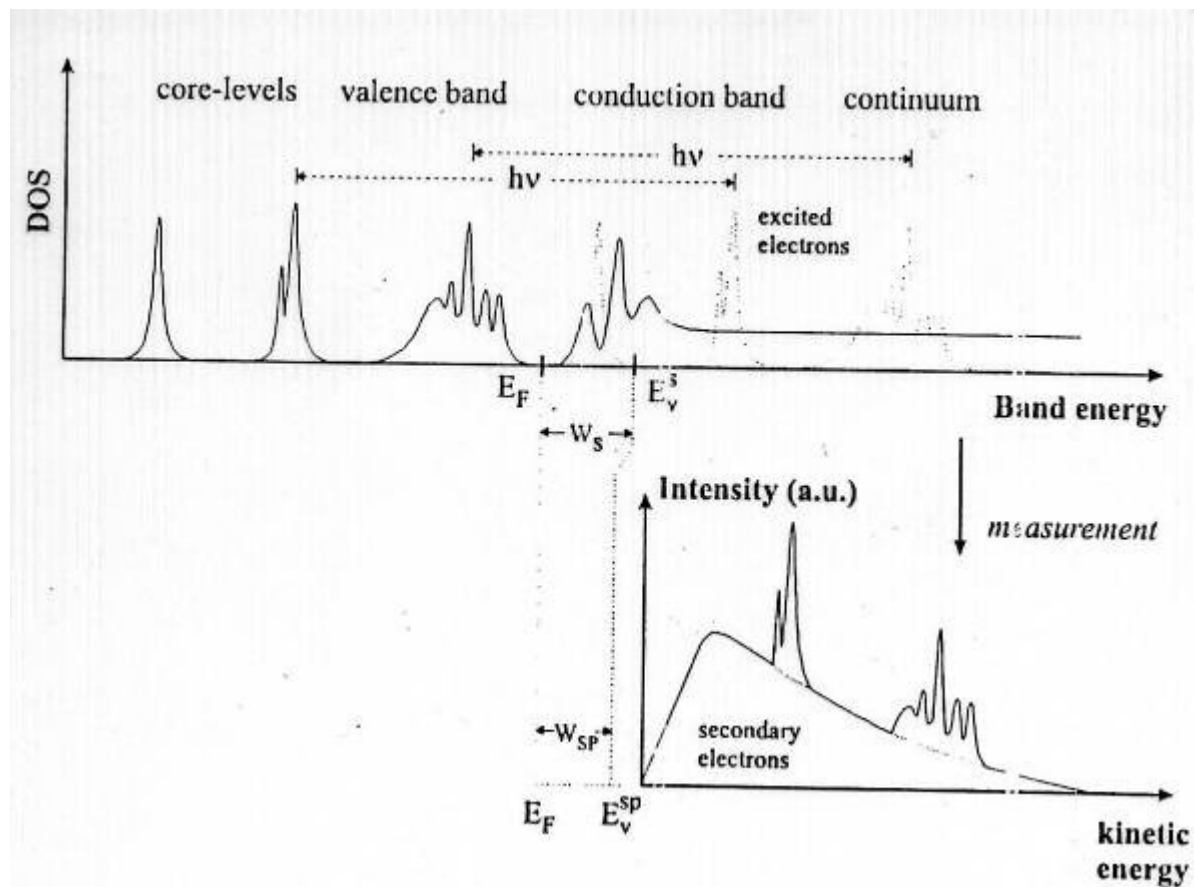
$$B_1(E) = A \int_{E' > E} dE' [P(E') - P_0]$$



Picos de Fotoemissão

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

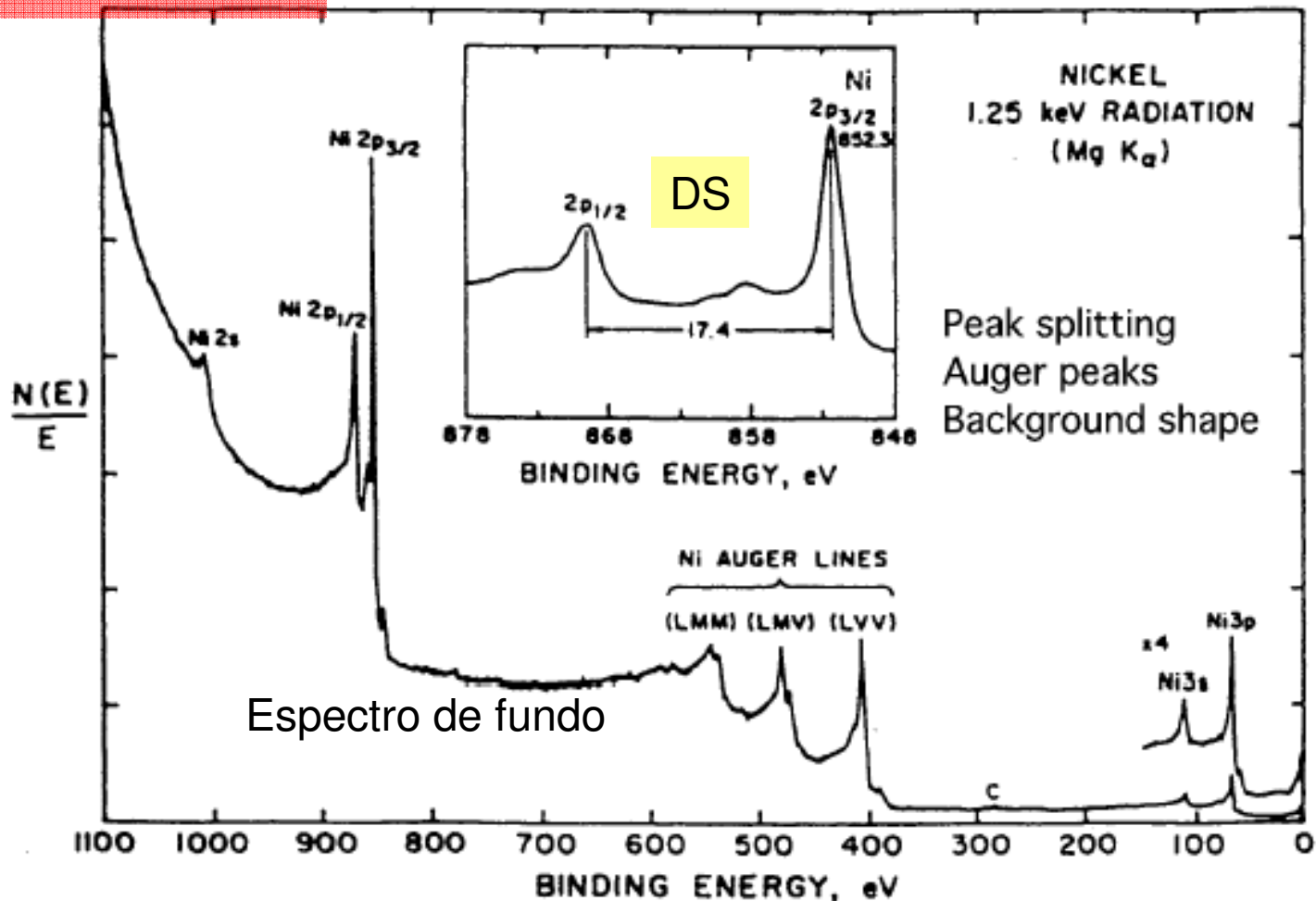
Picos de Fotoemissão e Estrutura de Bandas



O espectro de fotoemissão reproduz a densidade de estados (DOS) do sólido ponderada pela probabilidade de fotoemissão dos elétrons, por isto o espectro de fotoemissão têm a mesma seqüência de níveis de energia do DOS, mas com razão de intensidade entre os picos diferente da razão de intensidade entre as bandas.

Origem dos Picos no Espectro de XPS

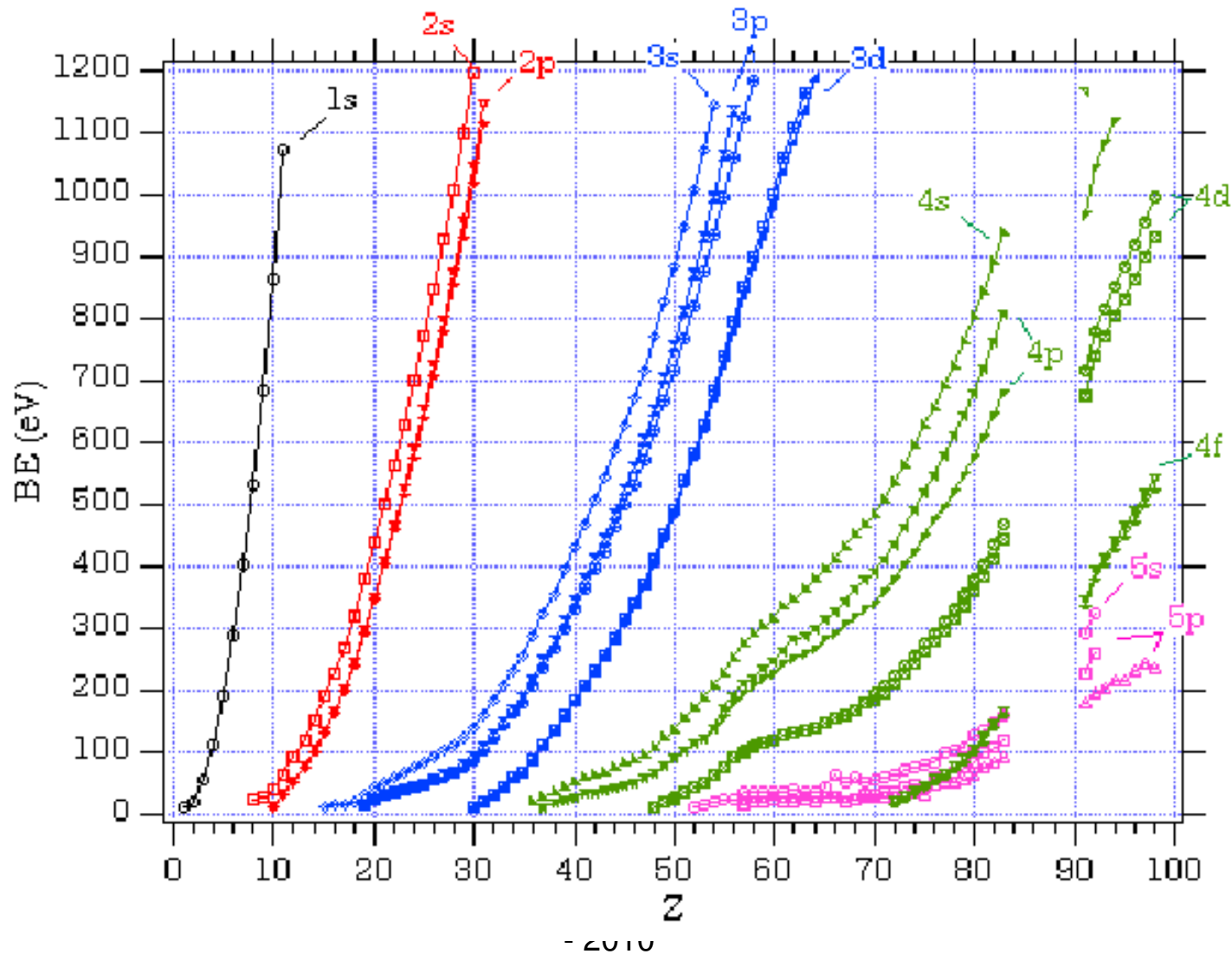
Picos de Fotoemissão



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

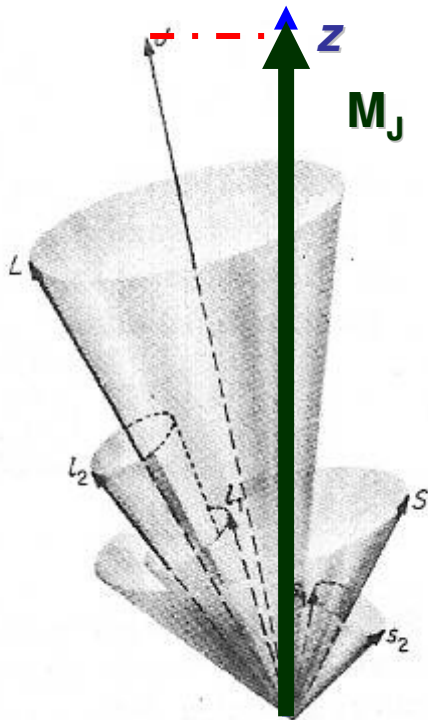
Estados de Energia

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

Acoplamento Spin-Órbita

- Russel-Saunders ($Z < 20$)

$$- J = L + S$$

- j-j ($Z > 20$)

- $J = \sum j_i ; j_i = l + s$

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: $(2S+1)X_J$

$^2P_{3/2}$

Aparece um único valor de **J**, portanto teremos apenas um estado de energia e iremos observar um único pico no XPS.

Dois valores de **J** resultam em dois estados com energias diferentes e portanto dois picos (um dublete) no espectros.

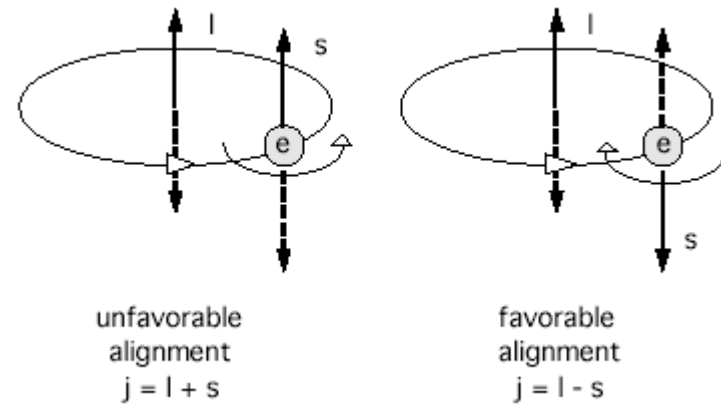
Símbolos-Termo dos Estados Energéticos Atômicos

s	0	1/2		
p	1	1/2	or	3/2
d	2	3/2	or	5/2
f	3	5/2	or	7/2

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.

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

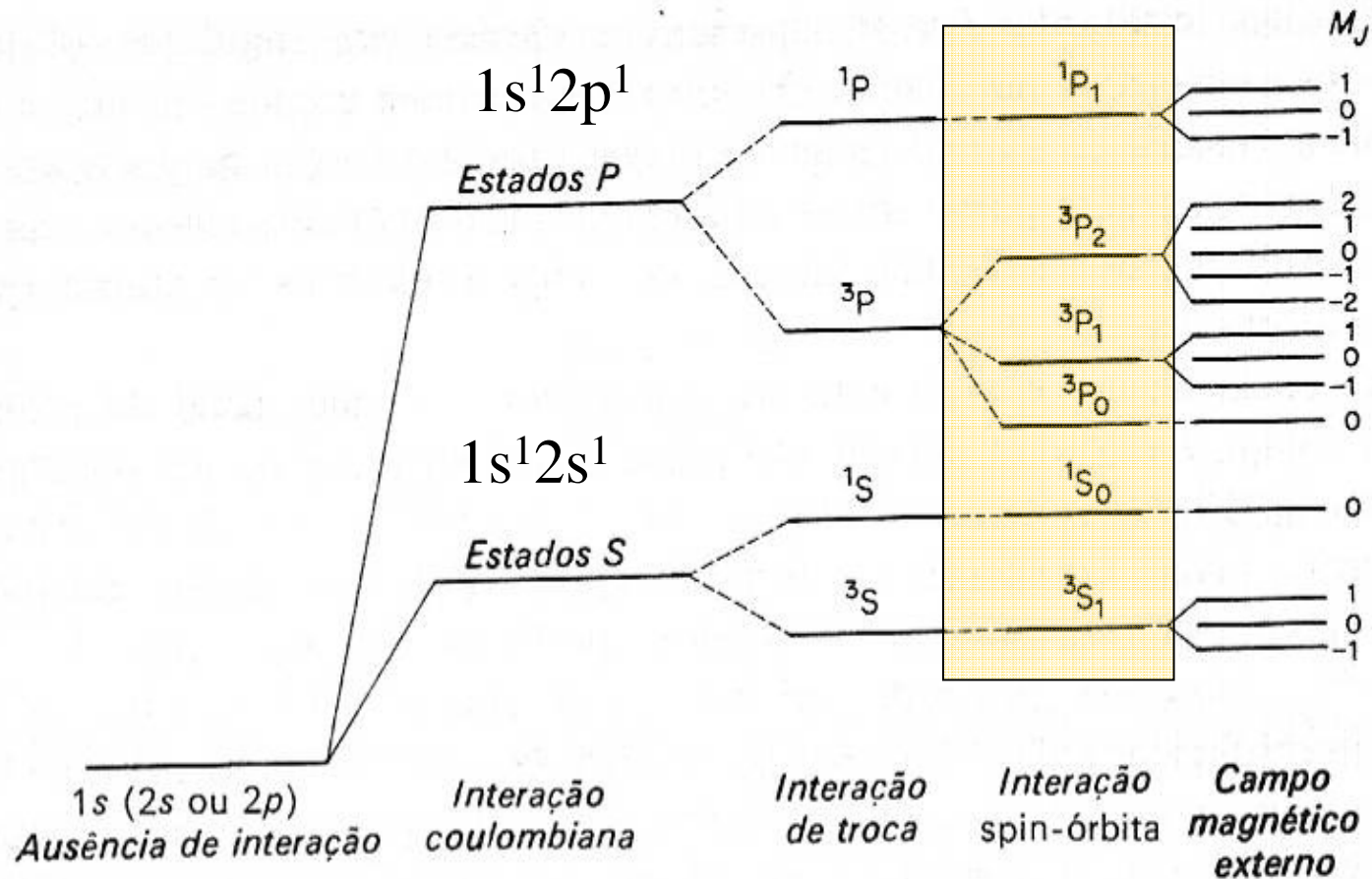
Table 4.1 Values (cm^{-1}) of spin-orbit coupling coefficients for selected atoms and ions

(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^{3+}	Ta^{3+}	W^{3+}										
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

Acoplamento Spin-Órbita

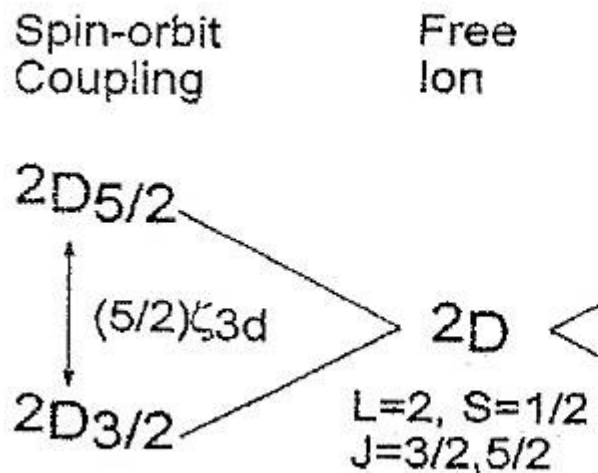
Energia dos Estados Atômicos

Diagrama esquemático dos níveis de energia do He (estados fundamental e excitados).



Efeito do Acoplamento Spin-Órbita

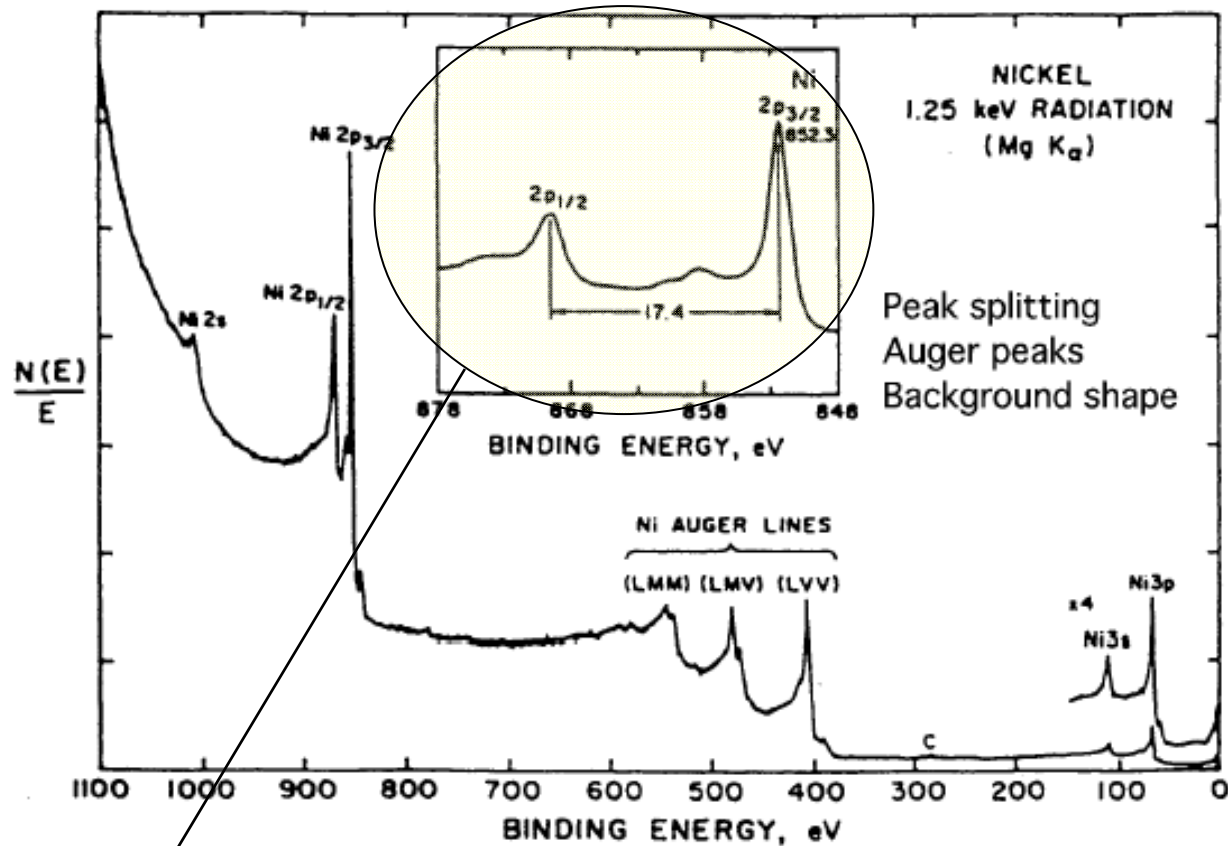
Energia dos Estados Eletrônicos



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 a identificar o 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 $P_{3/2}$.

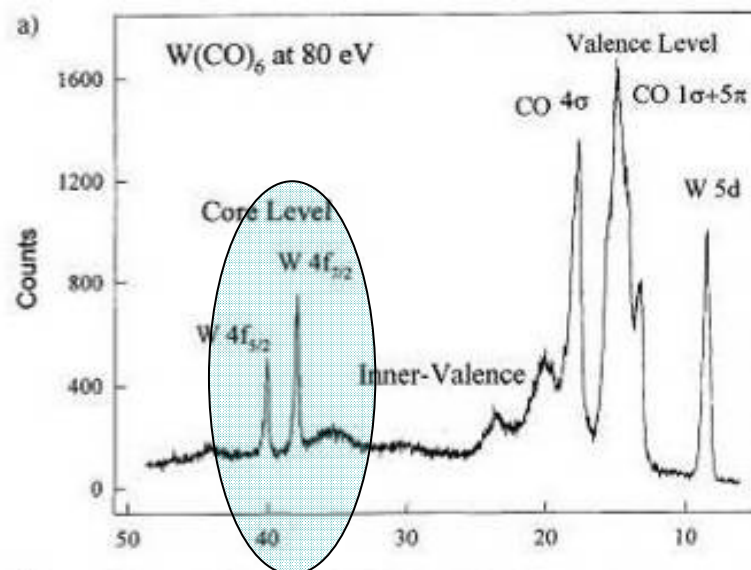
Portanto, teremos:

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

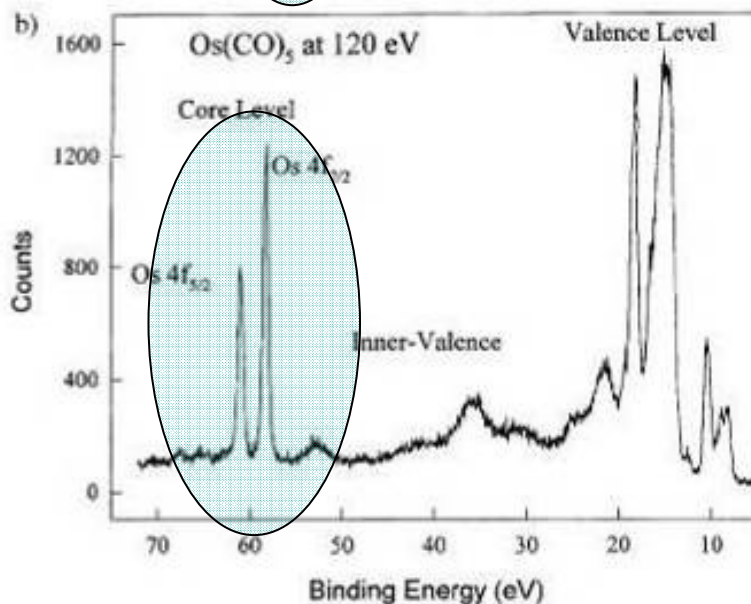
$$J=3/2; 2J+1= 4$$

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

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



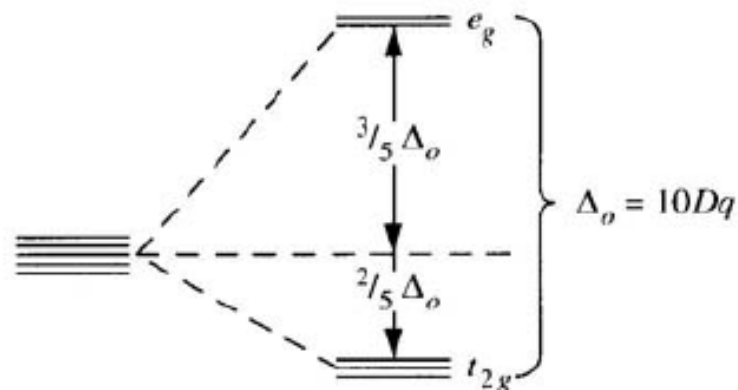
$h\nu=80\text{eV}$



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

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:

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

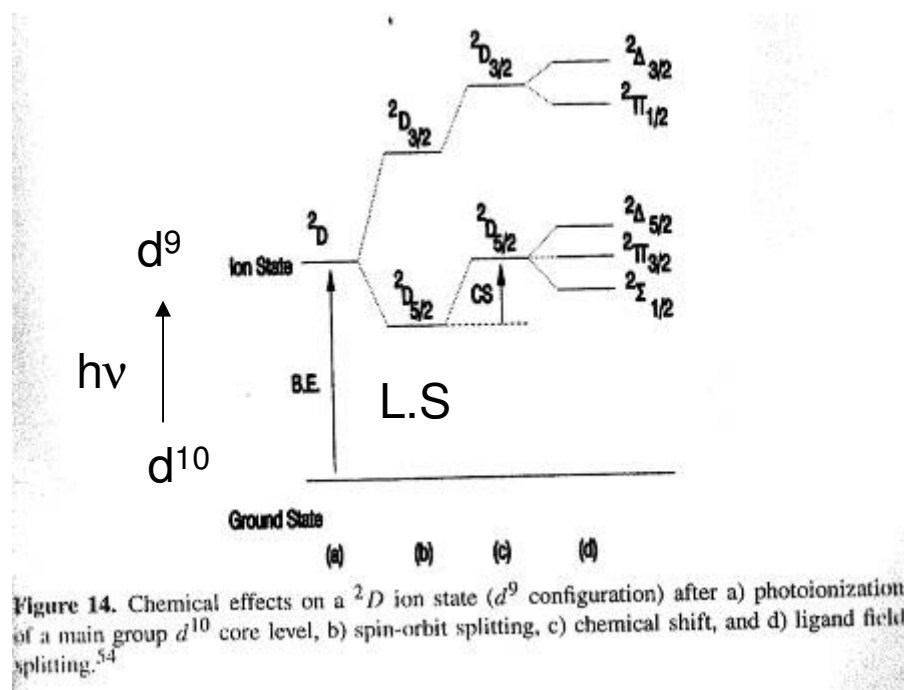
e

$$\Delta = 10 Dq$$

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

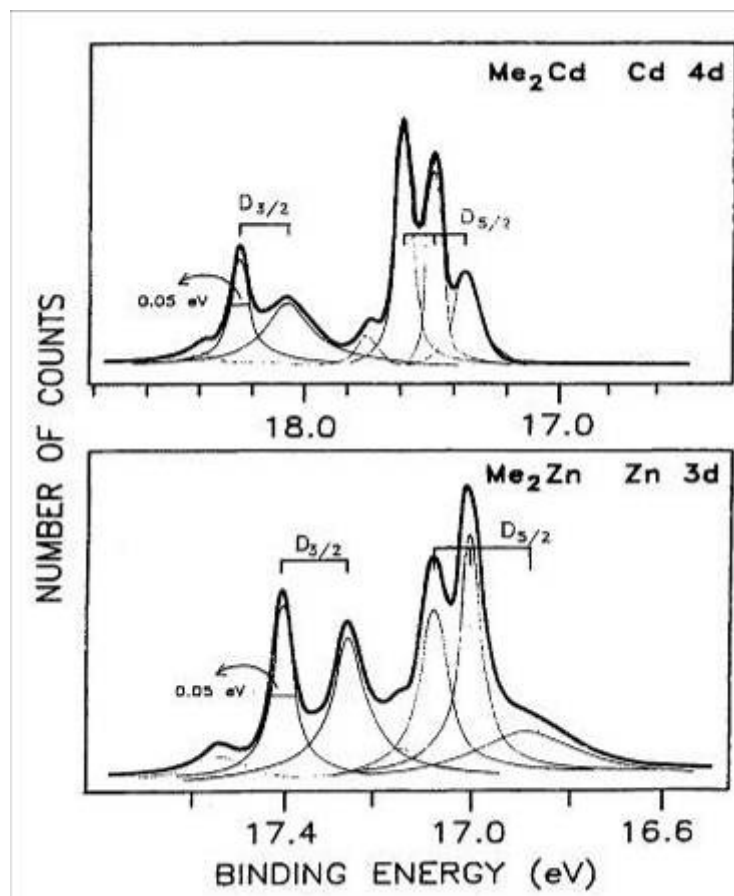
Desdobramento devido ao Campo Cristalino

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:

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

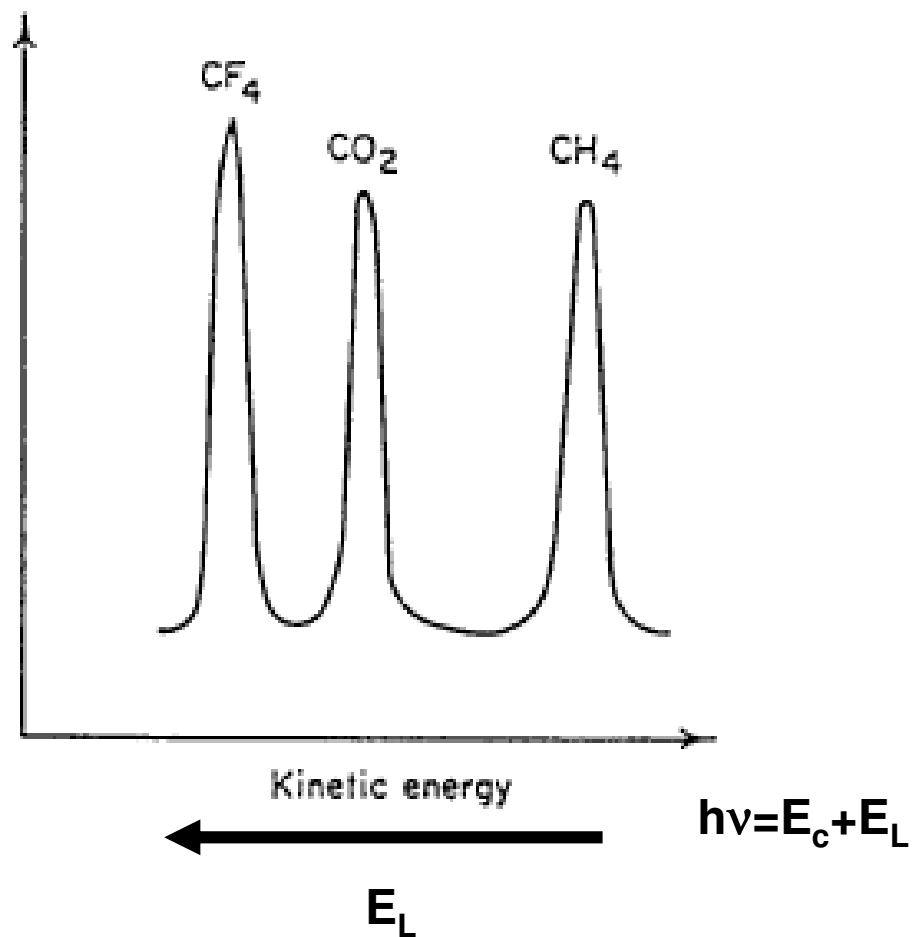
Deslocamento Químico

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

Moléculas Simples em Fase Gasosa



Deslocamento Químico

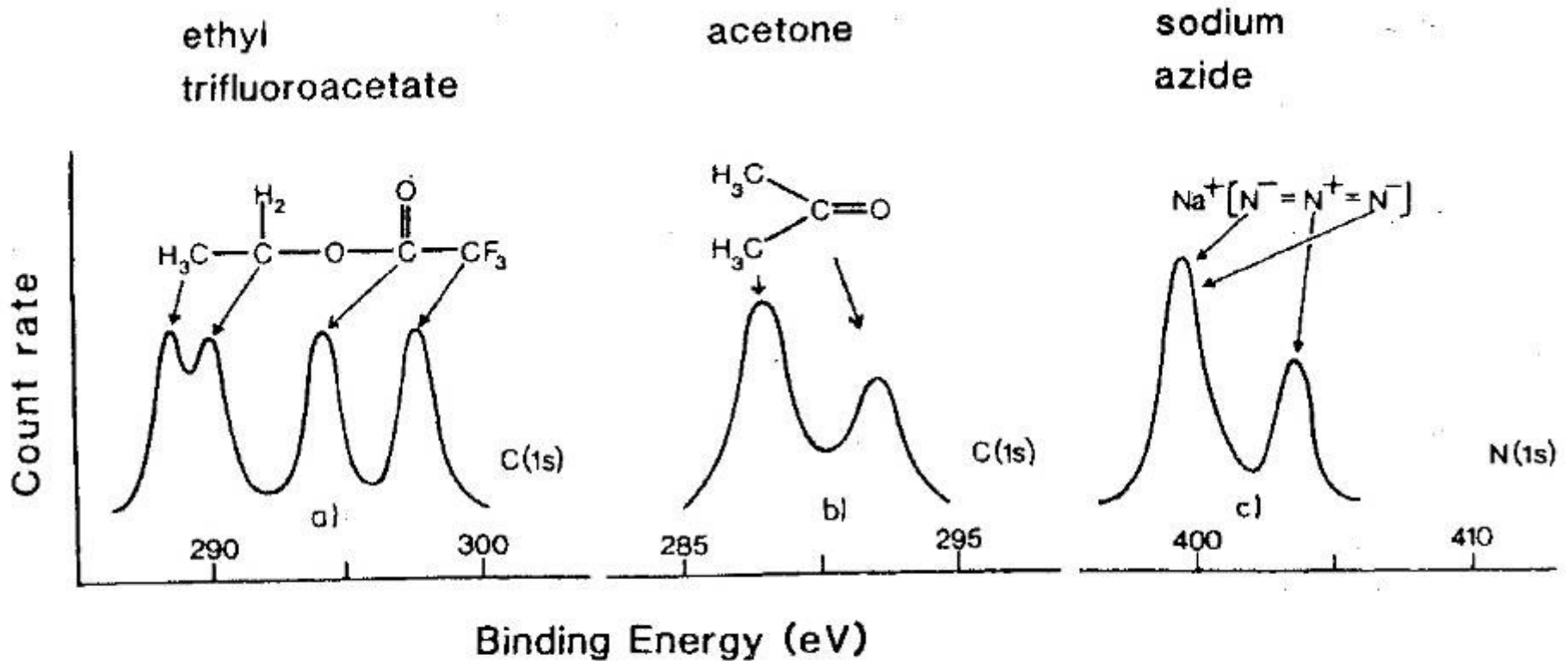


Fig.2.5. Chemical shifts for the C 1s levels in ethyl trifluoroacetate (a), and acetone (b), and the N 1s levels in sodium azide (c). Chemical shifts can be crudely related to electronegativity differences: The known [2.8] electronegativity differences (Δx) are C-H: $\Delta x = 0.4$, C-O: $\Delta x =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

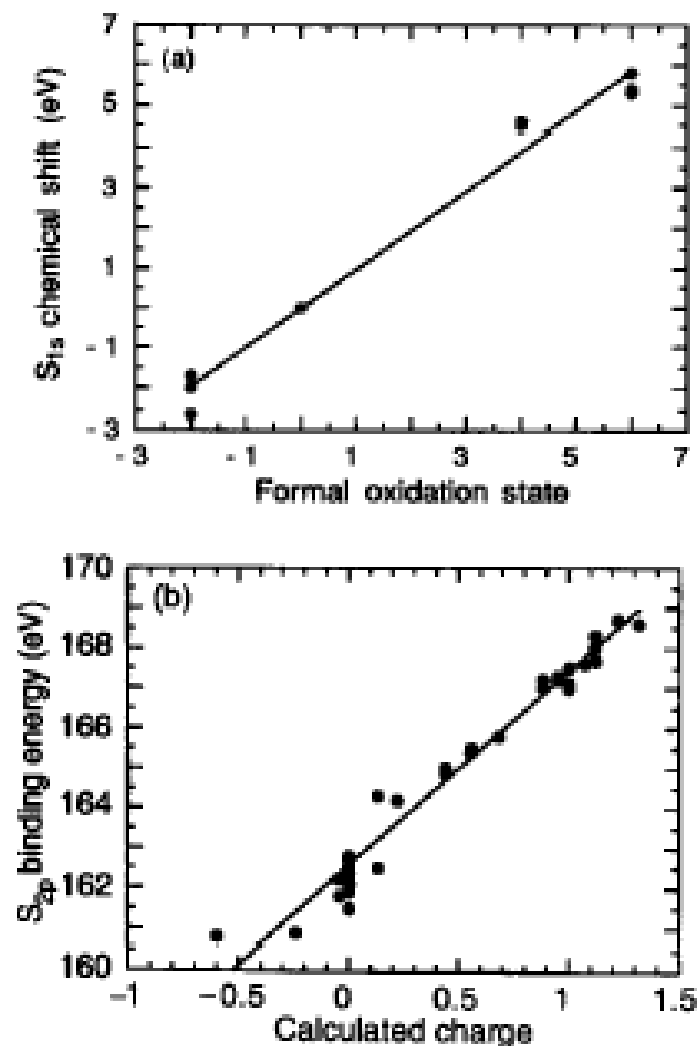


Figure 3.3. (a) The sulfur 1s chemical shifts, versus formal oxidation state for several inorganic sulfur species. (b) The sulfur 2p binding energy, versus calculated charge for several inorganic and organic sulfur species. Data taken from the results of Siegbahn *et al* [2]

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

- 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

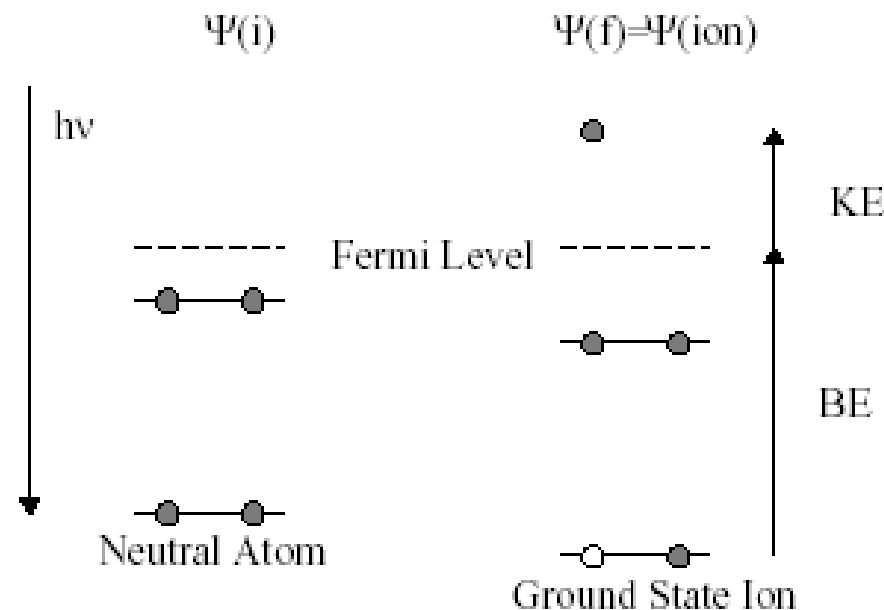
Relaxação Intra-atômica

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

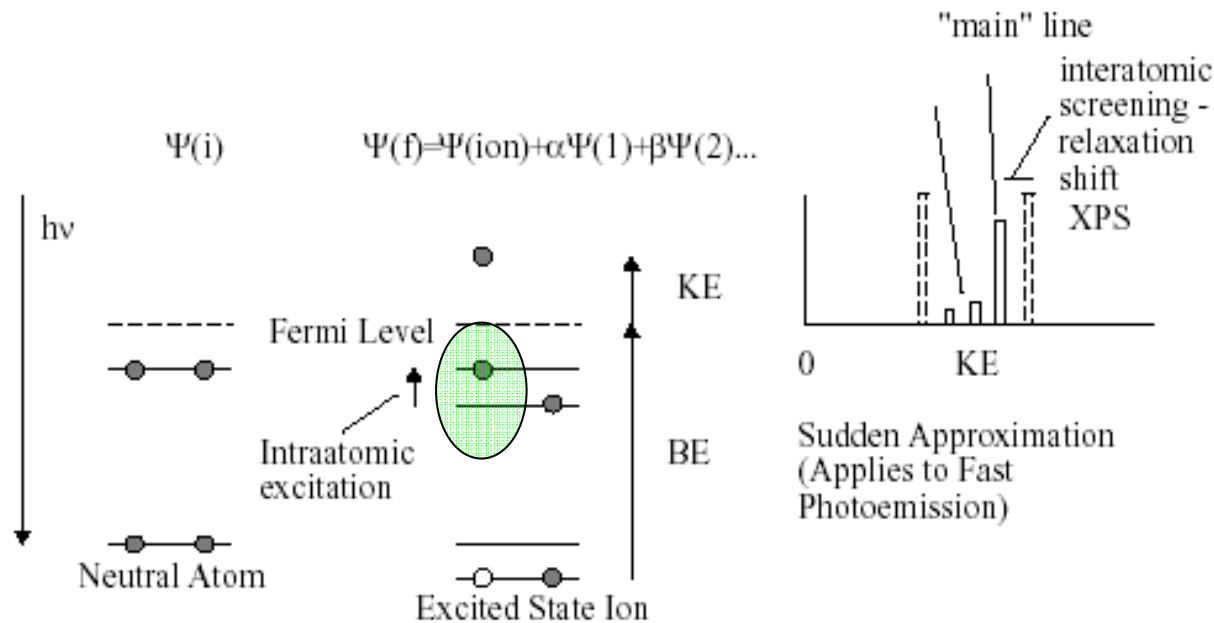
$$\Delta E_r(Si, SiO_2) = -1,9eV$$

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

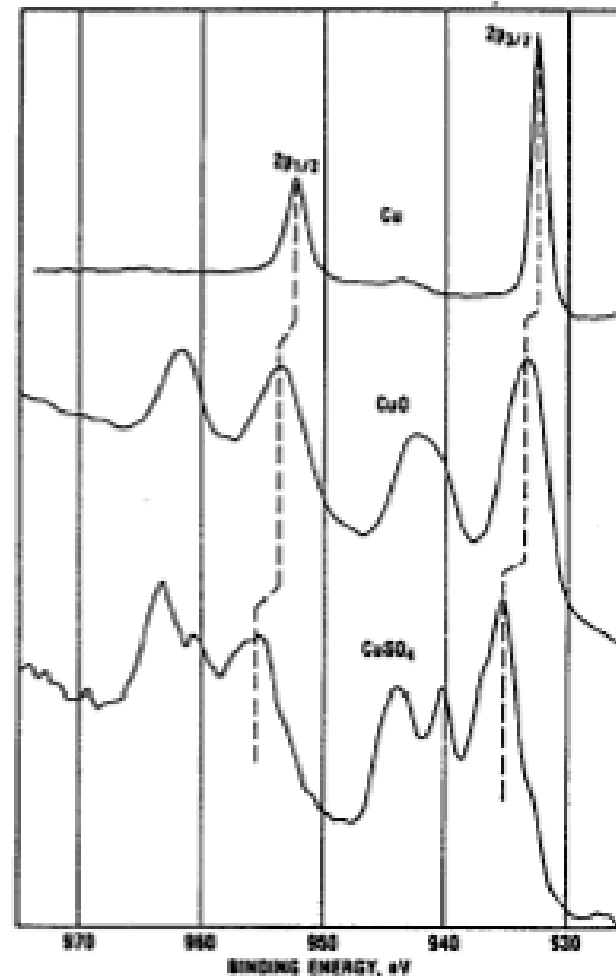
- excitation of electron to bound state *shake-up satellite*
- excitation of electron to unbound (continuum) state *shake-off satellite*
- excitation of hole state *shake-down satellite* - rare

Longer excited states live more likely to see final state satellites

Shake-up em Íons Paramagnéticos

Espectro de XPS das linhas de fotoemissão do orbital 2p do Cu.

Nestes casos a fotoemissão leva à excitação de transições LMCT.



Shake-up em Sistemas π Conjugados

Excitação de transições $\pi^* \leftarrow \pi$

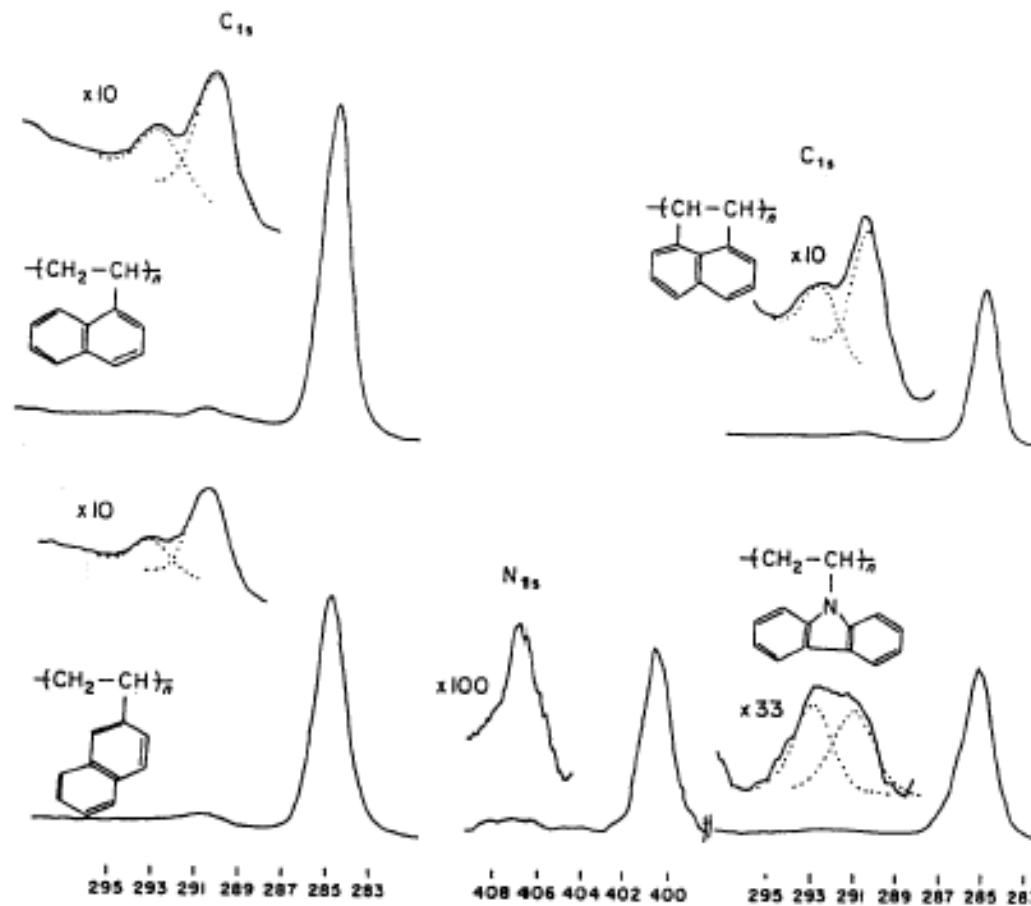


Figure 9.5 Core level spectra of poly-1- and 2-vinylnaphthalene, polyacenaphthalene and polyvinylcarbazole. (Reproduced from Clark *et al.*³⁹ by permission of Elsevier Science Publishers)

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**:

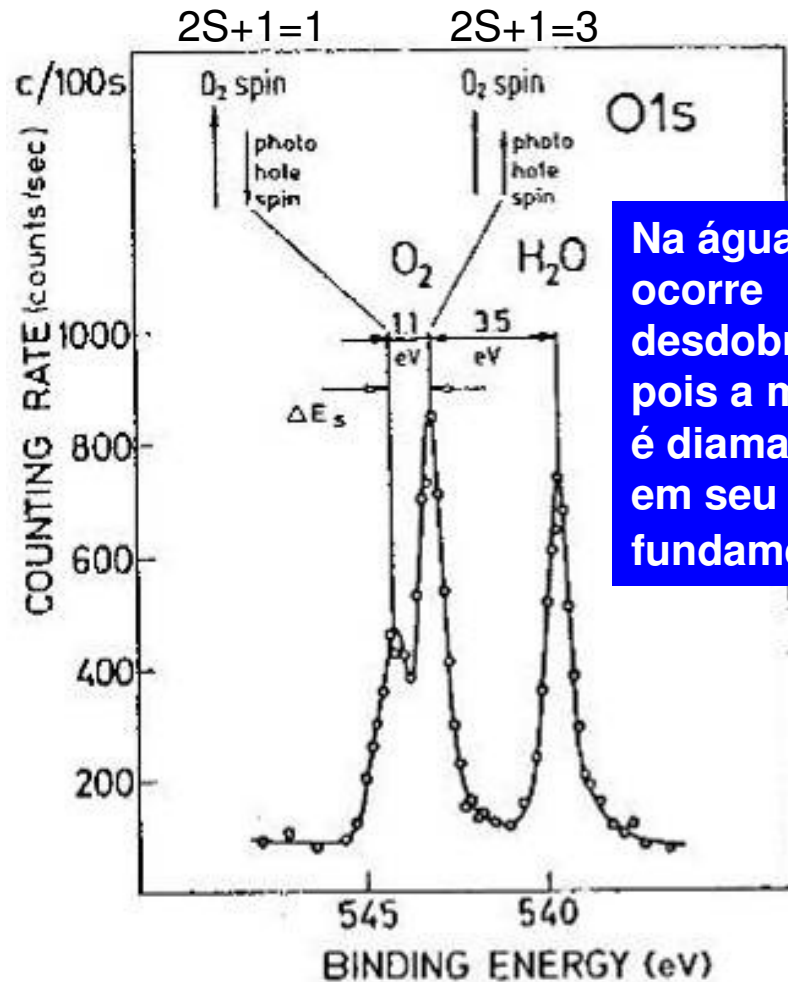
$$\Delta E_s = \left(\frac{2S+1}{2l+1} \right) G^l(s, l)$$

$G^l(s, l)$ 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 Carço

Espectro do O₂



Na água não ocorre desdobramento, pois a molécula é diamagnética em seu estado fundamental.

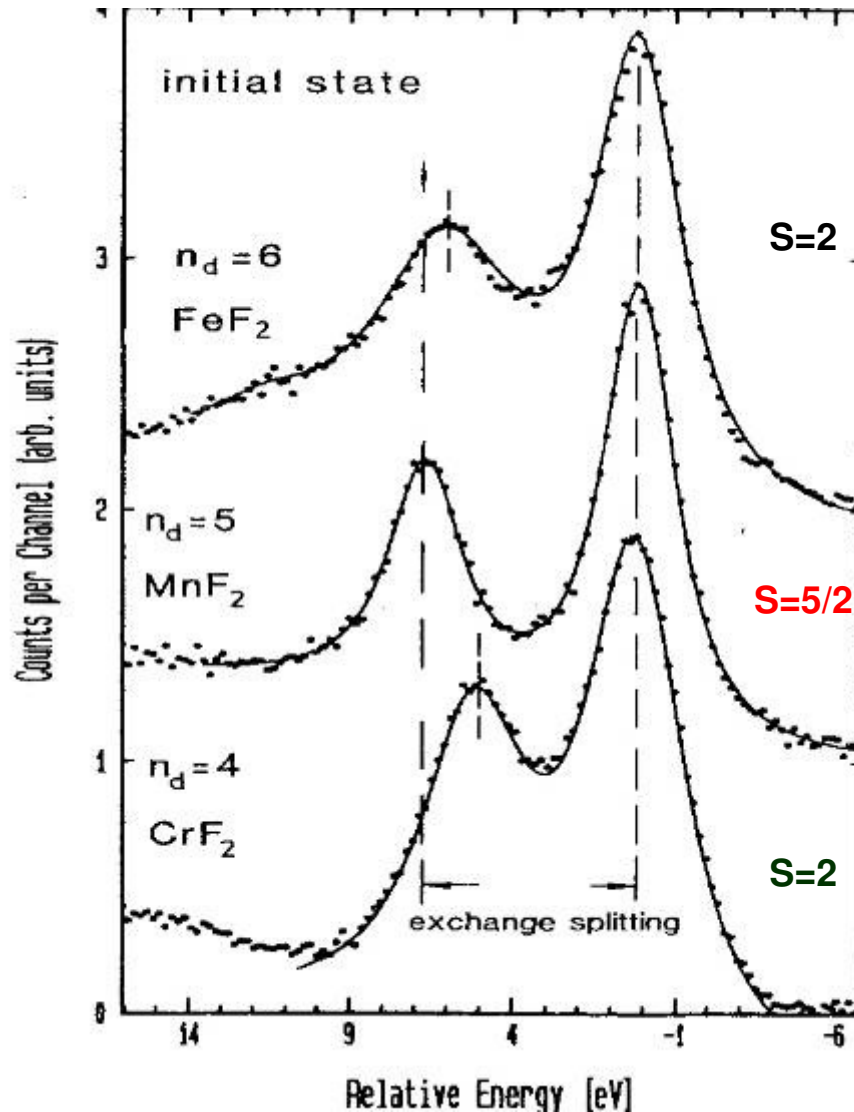
razão de intensidade do

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

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

Polarização de Elétrons de Carço

Linha de Fotoemissão **3s** de Metais 3d

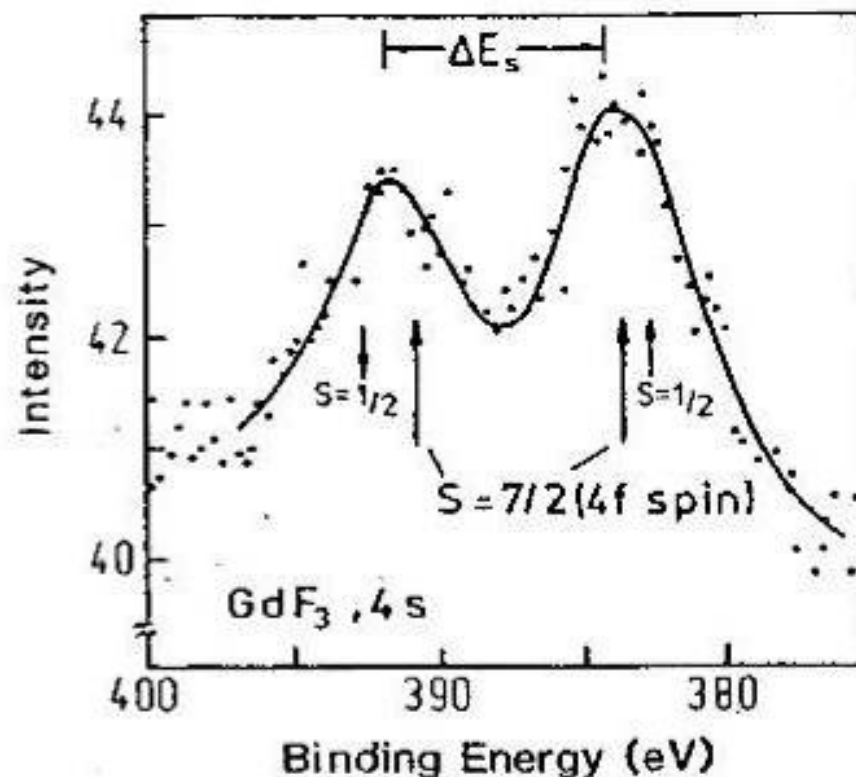


$$\Delta E_s = \left(\frac{2S+1}{2l+1} \right) G^l(s, l)$$

$G^l(s, l)$ é a integral de troca

Polarização de Elétron de Carço

Espectro do Gd^{3+}

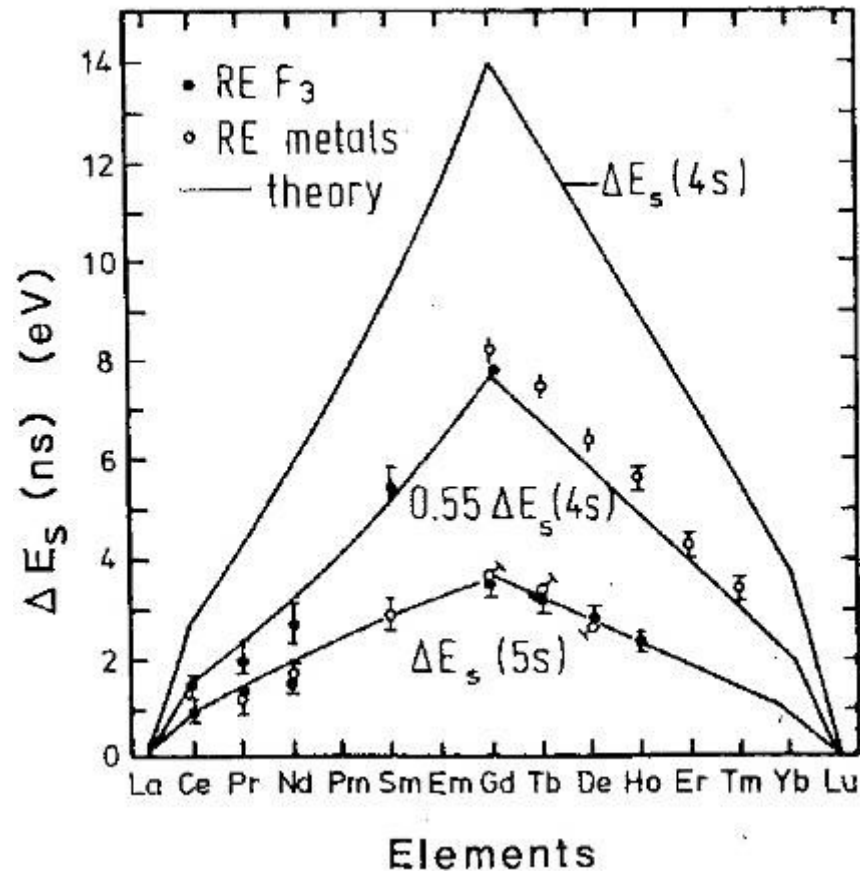


Desdobramento (ΔE_s) da linha 4s no espectro de fotoemissão do Gd^{3+} no GdF_3 .

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 Elétrons de Carço

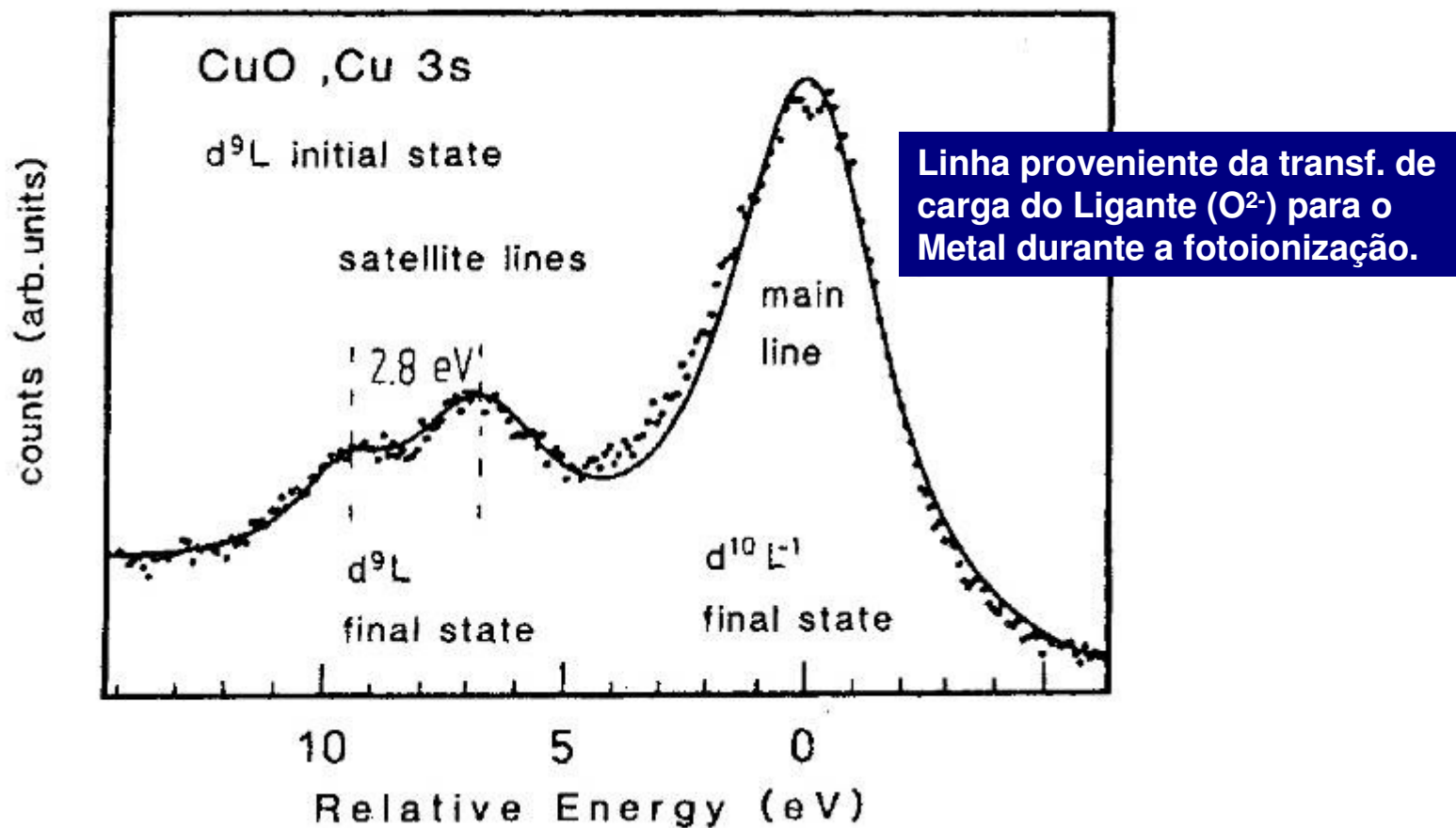
Efeito de S sobre o ΔE_s



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.

Multipletes

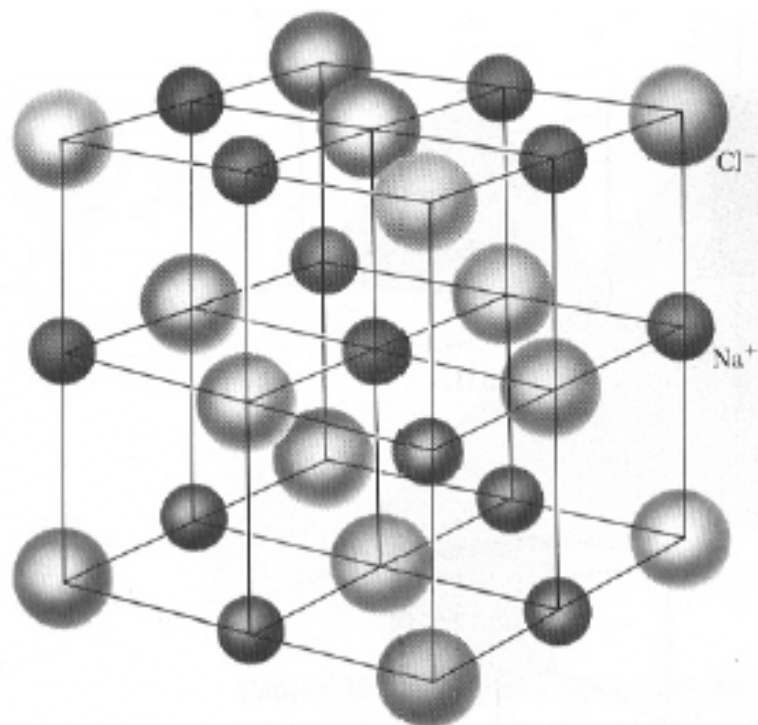
Efeito de Transferência de Carga do Ligante para o Metal



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

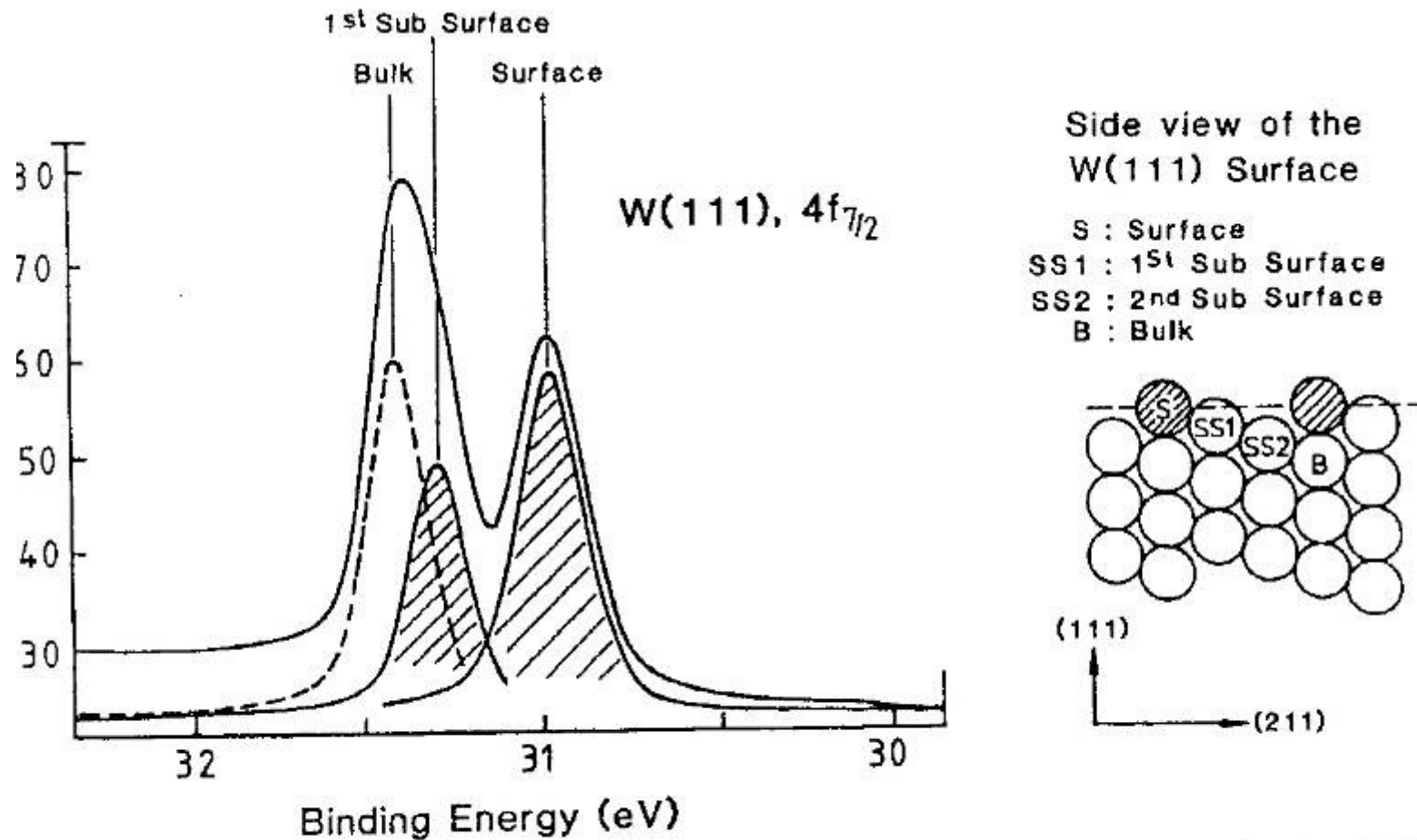
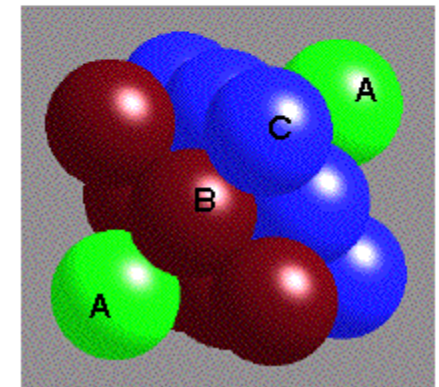
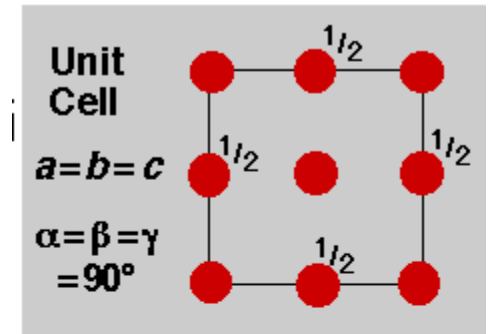
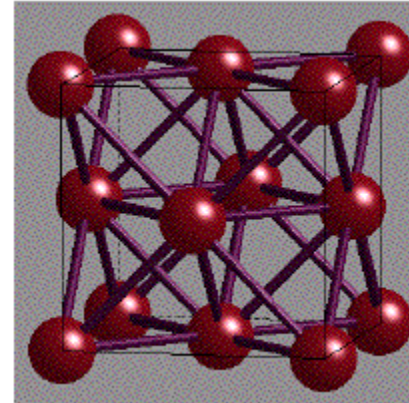
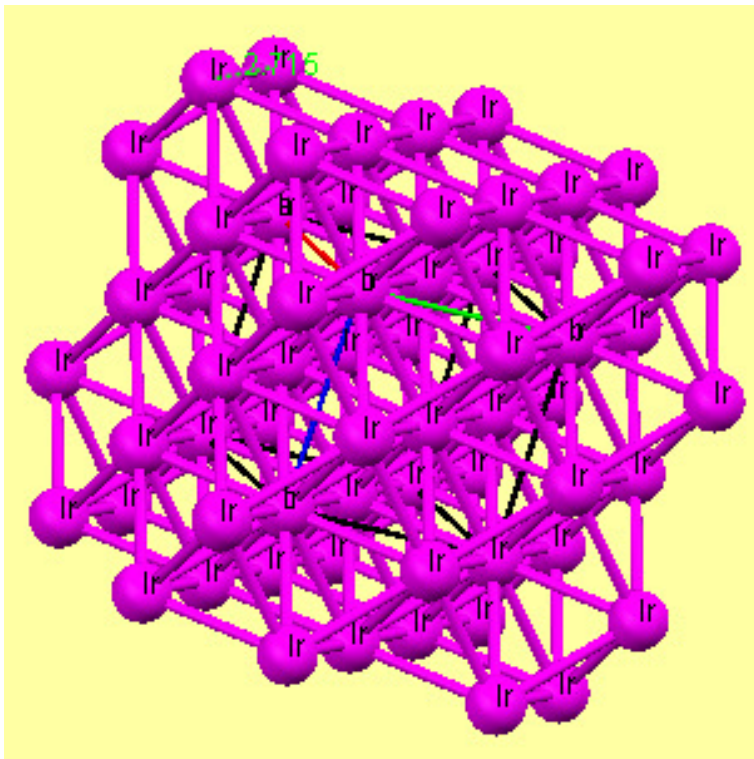


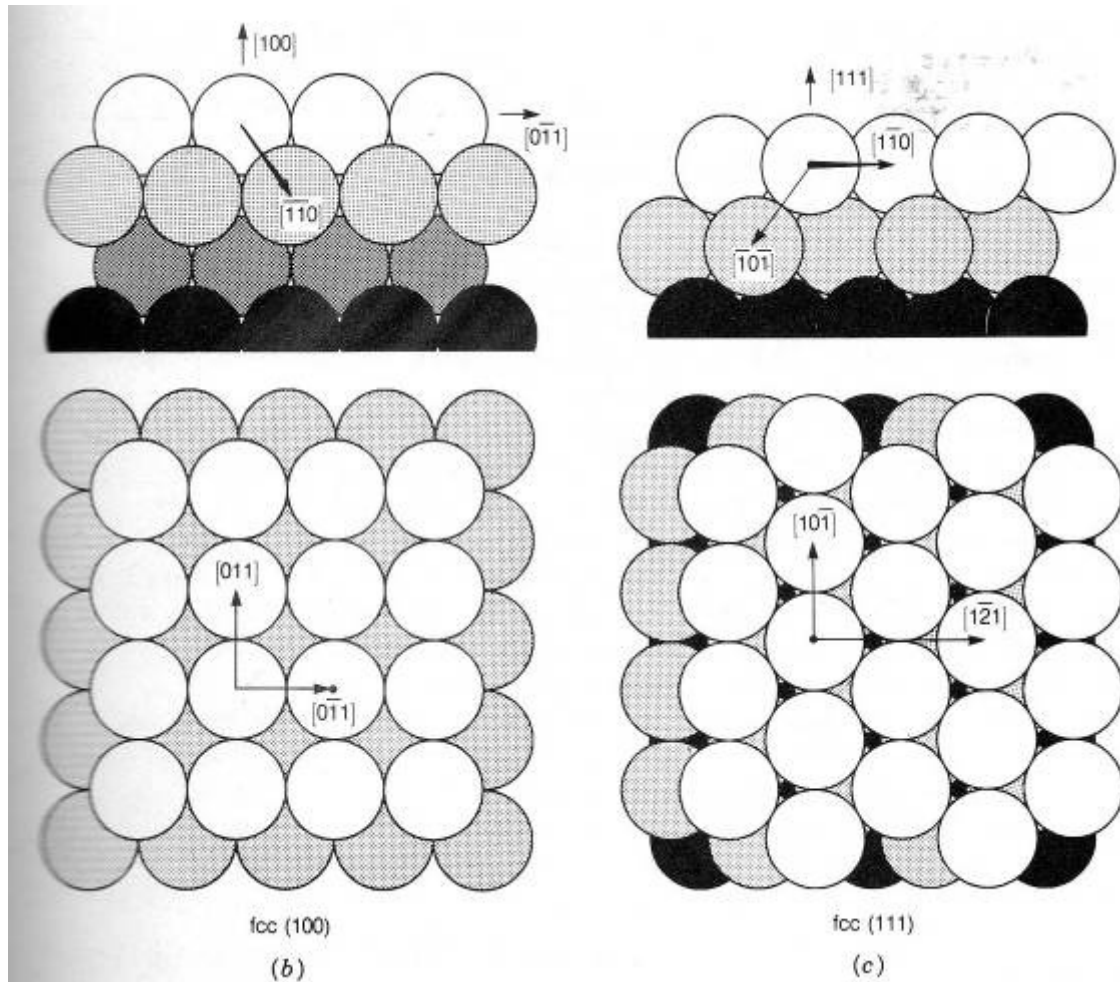
Fig.8.25. W(111) $4f_{7/2}$ core level shift [8.68]. The surface component is clearly visible, while the component originating from the first sub-surface layer can only be detected from a least-squares analysis

Superfícies do Irídio



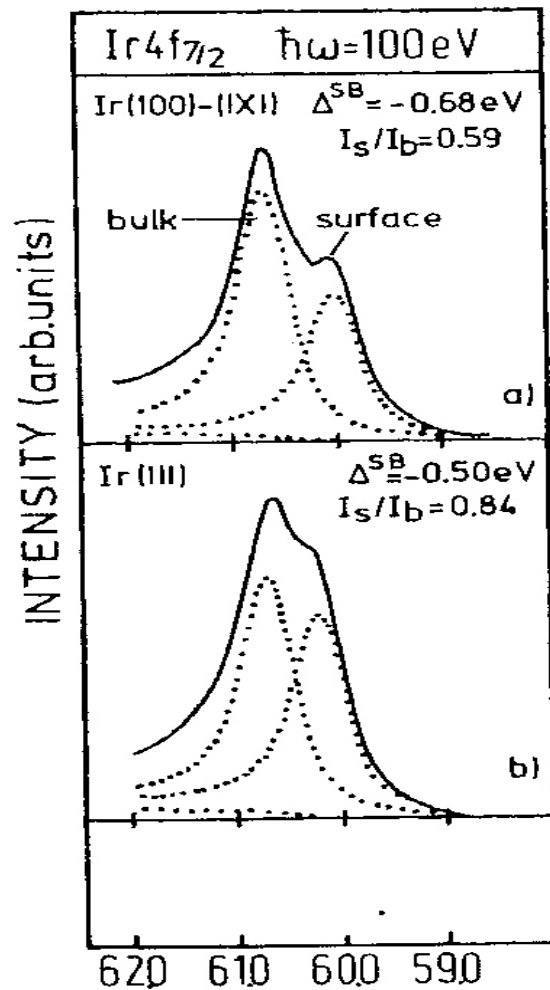
Estrutura CCP
Grupo espacial
F m3m
 $a=b=c= 3,8394 \text{ \AA}$

Ir(111) vs (100)



Deslocamento Químico

Átomos na Extrema Superfície



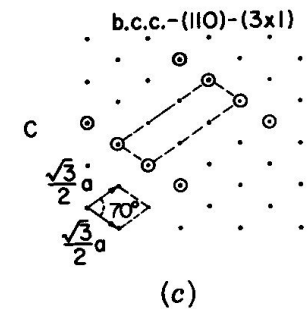
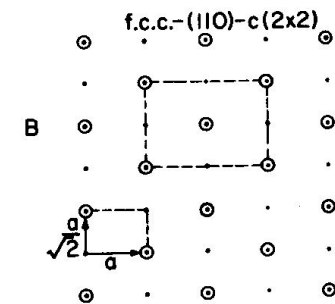
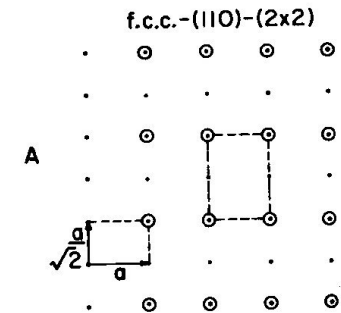
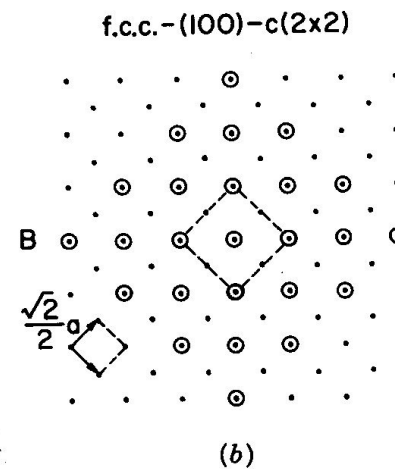
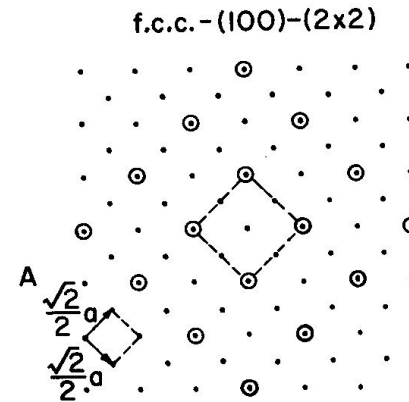
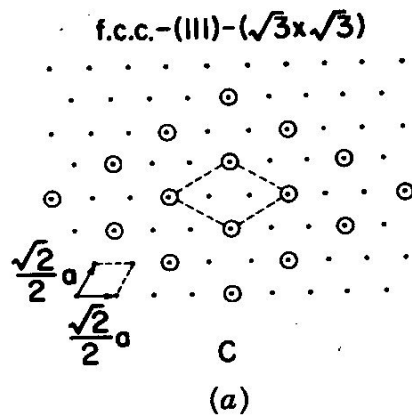
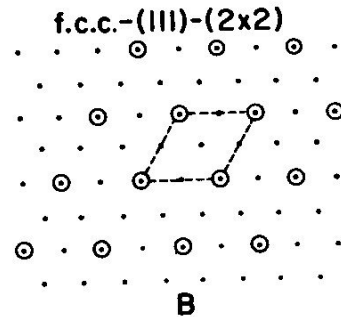
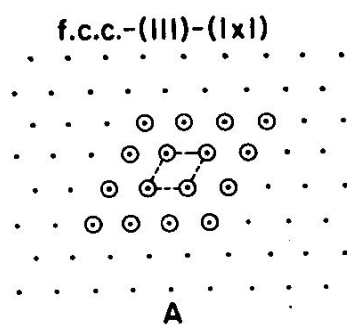
Nos espectros ao lado pode-se observar um desdobramento da linha de fotoemissão Ir $4f_{7/2}$ em função da diferença de energia das bandas (funções de Bloch) da superfície e do volume (bulk).

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.

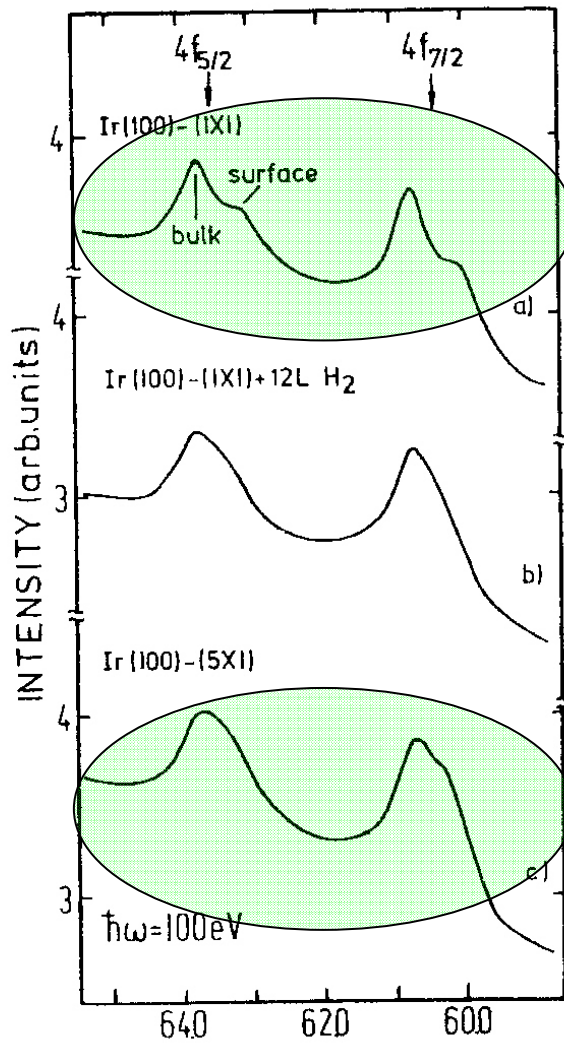
A maior razão de intensidade entre os picos da superfície (I_s) e do volume (I_b) na superfície (111) é reflexo da maior densidade de empacotamento desse plano da superfície do Ir.

Rearranjos na Superfície de sistema fcc



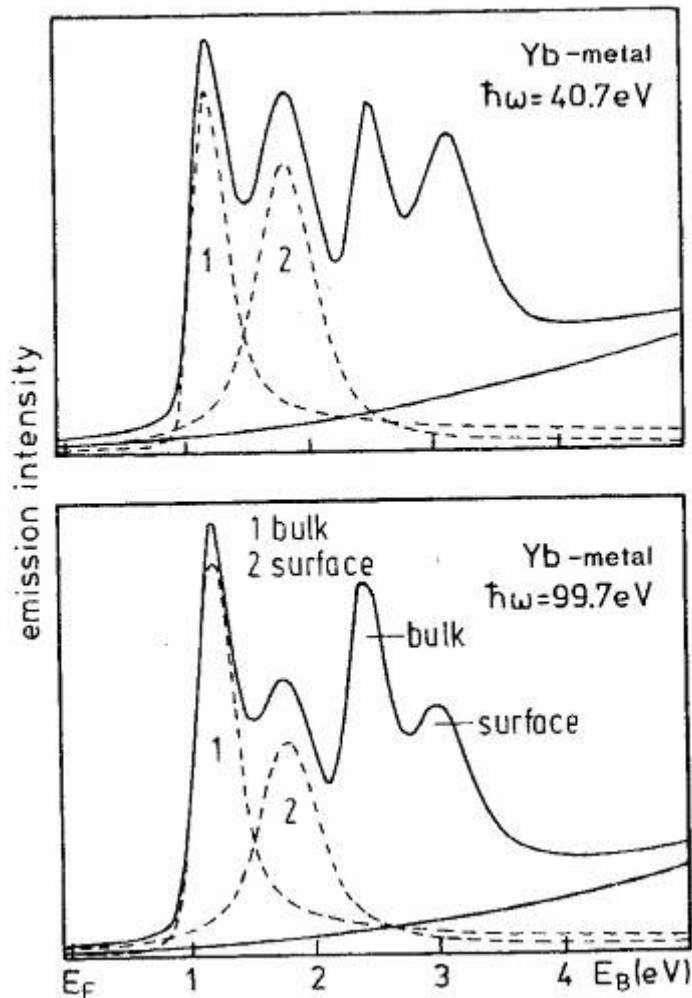
Deslocamento Químico

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.

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

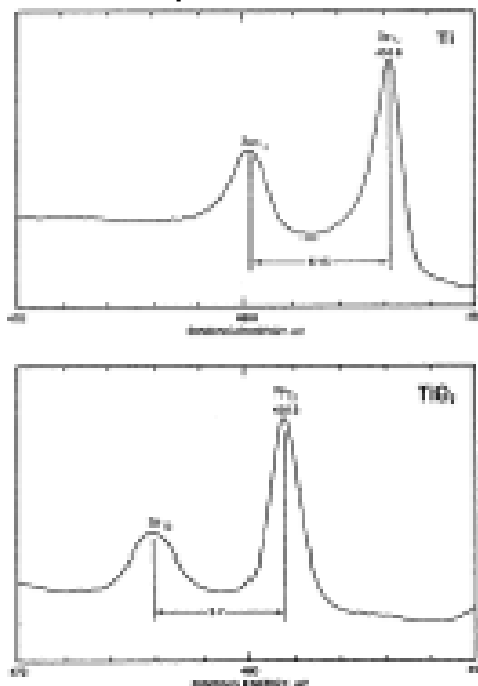
a = espessura de uma monocamada do composto inorgânico

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.



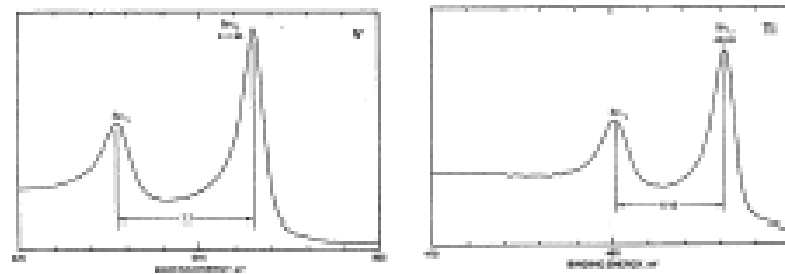
À esquerda mostramos os espectros de XP 2p do Ti no titânio metálico e no TiO₂ (semicondutor de banda larga), é fácil notar que no espectro do metal há uma grande assimetria enquanto no óxido os picos são simétricos.

1970 J. Phys. C: Solid State Phys. 3 285

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.

Caracterização de Ambiente Químico

