



ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

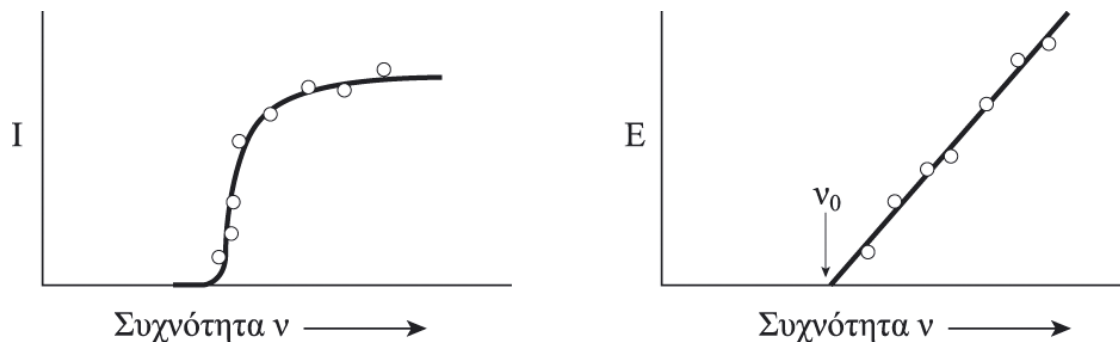
- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία

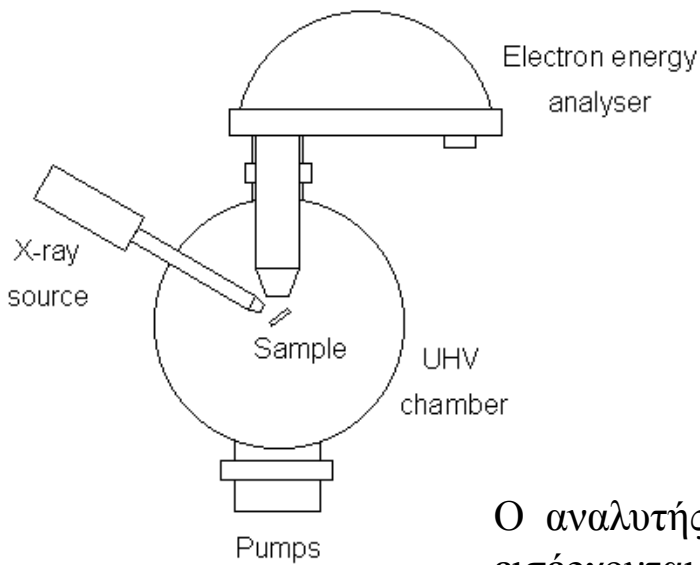
Κάνει χρήση του φωτοηλεκτρονικού φαινομένου, που η λύση του έδωσε στον Αϊνστάιν το βραβείο Νομπέλ.

Το φωτοηλεκτρονικό φαινόμενο είχε παρατηρηθεί κατά την έκθεση επιφανειών αλκαλιμετάλλων ή ημιαγωγών σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η επίδραση αυτή είχε ως αποτέλεσμα την «εξαγωγή» ηλεκτρονίων από την επιφάνεια (φωτοηλεκτρονίων). Όμως, ούτε η ένταση της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων, ούτε η κινητική τους ενέργεια είχαν γραμμική σχέση με την συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Η ελάχιστη απαιτούμενη συχνότητα για την παραγωγή φωτοηλεκτρονίων, αντιστοιχούσε στο λεγόμενο «έργο εξόδου» και ήταν χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε υλικό.

Η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με οποιοδήποτε χημικό είδος ως «στόχο» αρκεί να υπάρχει διαθέσιμη πηγή σταθερής ακτινοβολίας και τρόπος καταγραφής της ταχύτητας των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.



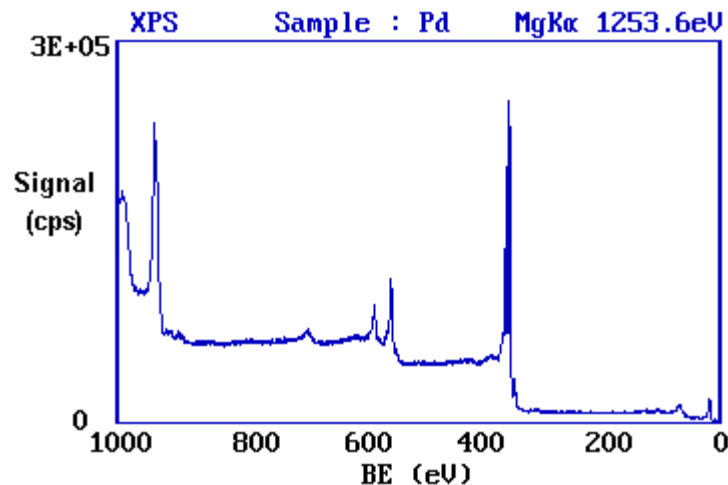
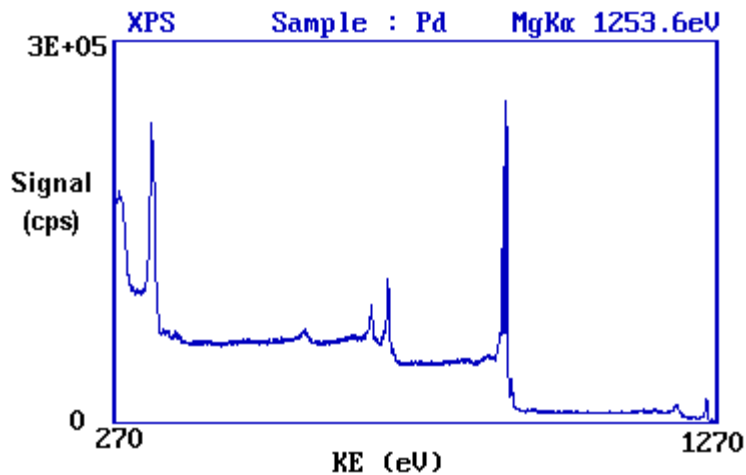
Τυπική διάταξη για την λήψη ενός φωτοηλεκτρονιακού φάσματος. Ο χώρος της μέτρησης βρίσκεται σε συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε να καταγράφονται οι ενεργειακές καταστάσεις του συστήματος που εξετάζεται κι όχι των συστημάτων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των μορίων μεταξύ τους ή τις αλληλεπιδράσεις με άλλα μόρια του περιβάλλοντος.

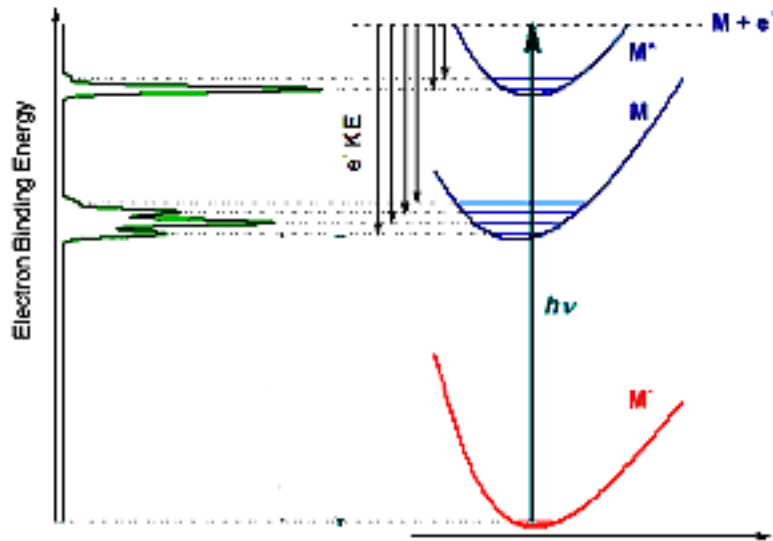
Ο αναλυτής καταγράφει τις **κινητικές ενέργειες** των ηλεκτρονίων που εισέρχονται σ' αυτόν και με γνωστή την ενέργεια των ακτίνων της πηγής, «εξάγεται» η λεγόμενη **ενέργεια δέσμευσης** (binding energy) κάθε φωτοηλεκτρονίου.

Συνηθισμένες πηγές στις μελέτες αυτές είναι οι:

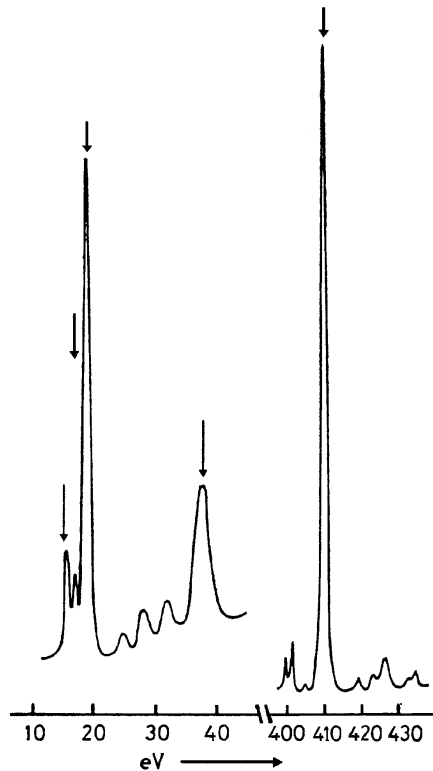
Mg K_α: $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ **Al K_α**: $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$.

Ακολουθεί καταγραφή της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων και της ενέργειας δέσμευσης των αντίστοιχων τροχιακών για το στοιχείο Pb.





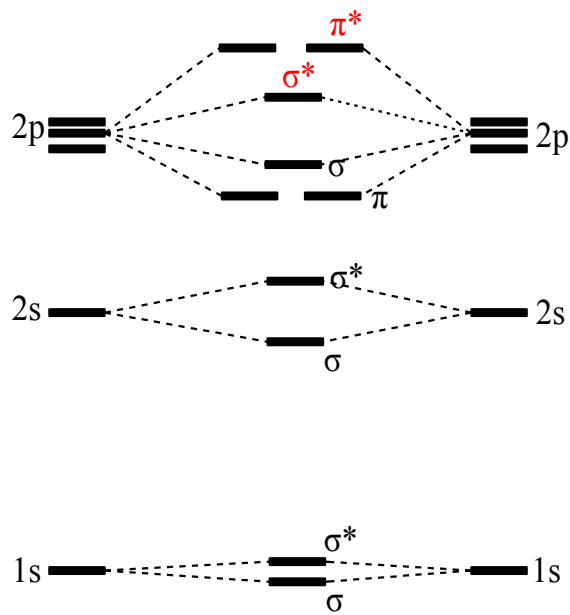
Σχηματική παράσταση της διαδικασίας λήψης φωτοηλεκτρονιακού φάσματος στην βάση των ενεργειακών επιπέδων του εξεταζόμενου χημικού είδους. Με κατακόρυφα βέλη προς τα κάτω σημειώνονται οι προβλεπόμενες αποδιεγέρσεις ενώ στο αριστερό άκρο παριστάνεται η αναμενόμενη μορφή του φάσματος με όρους ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων.



Συνολικό φωτοηλεκτρονιακό φάσμα για το μόριο του διαζώτου. Οι ενέργειες των τροχιακών του μορίου προκύπτει ότι έχουν τιμές περίπου -410 , -40 , $-18,7$, -17 και $-15,6$ eV αντίστοιχα.

Η χαμηλότερη (αλγεβρικά) τιμή ανταποκρίνεται στο συνδυασμό των σ και σ^* τροχιακών που προκύπτουν από την ασθενέστατη επικάλυψη των εσωτερικών $1s$ ατομικών τροχιακών. Κατά συνέχεια ακολουθούν τα τροχιακά σ και σ^* που προκύπτουν από την επικάλυψη των $2s$ ατομικών τροχιακών και τέλος τα π και σ τροχιακά που προκύπτουν από την επικάλυψη των $2p$ ατομικών τροχιακών και που έχουν σαφή δεσμικό χαρακτήρα.

Ούτε το εύρος ούτε η ένταση μιας ταινίας είναι ευθέως ανάλογη της καταληψιμότητας του τροχιακού με το οποίο σχετίζεται.



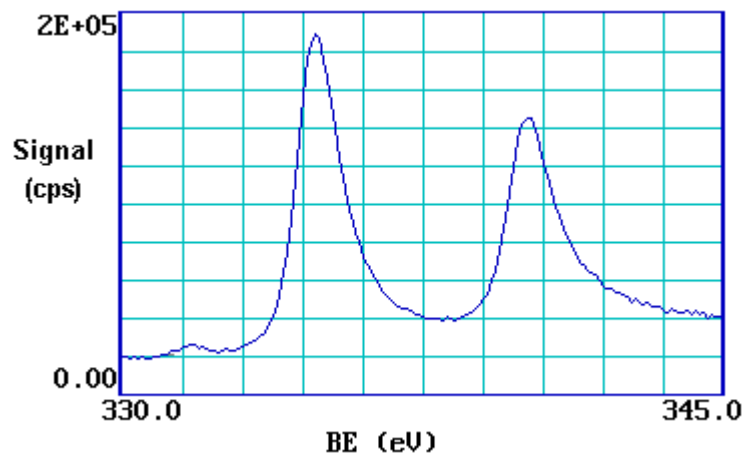
Απλοποιημένο διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το μόριο του αζώτου. Τα κενά μοριακά τροχιακά συμβολίζονται με κόκκινο. Προφανώς αναμένονται 6 κορυφές στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα με τις δύο που αντιστοιχούν στην χαμηλότερη αλγεβρικά ενέργεια (μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης) να είναι σχεδόν εκφυλισμένες.

Η μορφή της ταινίας γύρω στα 17 eV είναι πολλαπλή και ευρεία, υποδεικνύοντας τον διάχυτο χαρακτήρα του συγκεκριμένου τροχιακού (π -μοριακό τροχιακό), ενώ και οι σχάσεις των ταινιών είναι χαρακτηριστικές του είδους του τροχιακού από το οποίο προέρχονται οι συγκεκριμένες ταινίες.

Συγκεκριμένα, από μικρότερες προς μεγαλύτερες τιμές σχάσης (υπολογιζόμενες σε cm^{-1}) απαντούν τα ισχυρά δεσμικά, ασθενή δεσμικά, ασθενή αντιδεσμικά και ισχυρά αντιδεσμικά τροχιακά αντίστοιχα. Η ταινία στα 18,7 eV εμφανίζει σχάση 2390 cm^{-1} και αντιστοιχεί στο αντιδεσμικό σ_{2s}^* τροχιακό. Αντίστοιχα, η ταινία στα 15,6 eV με σχάση 2150 cm^{-1} αντιστοιχεί σε ένα ασθενώς δεσμικό τροχιακό ενώ αυτή στα 17 eV με σχάση 1810 cm^{-1} αντιστοιχεί σε καθαρά δεσμικό τροχιακό.

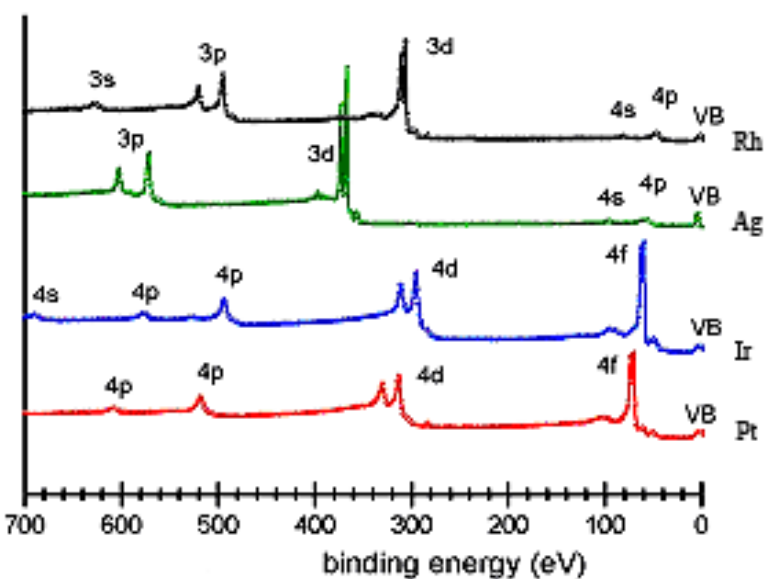
Περιπλοκές στην φασματική γραμμή προκύπτουν και από διαδικασίες σύζευξης τροχιάς-σπιν. Συγκεκριμένα, οι ταινίες που οφείλονται σε τροχιακά p ή d τύπου, συνήθως εμφανίζονται σε ζεύγη, καθώς η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από μια συμπληρωμένη p ή d στιβάδα θα αφήσει εκεί μονήρες ηλεκτρόνιο με δυνατότητα αλληλεπίδρασης γωνιακής τροχιακής ορμής και σπιν.

Η σύζευξη αυτή περιγράφεται ως σύζευξη Russell-Saunders και για μια p τροχιά ($l=1, S=1/2$) δίνει δύο καταστάσεις με τιμές για τον νέο κβαντικό αριθμό J ίσες με $3/2$ και $1/2$ αντίστοιχα. Για τροχιά d τύπου οι αντίστοιχες καταστάσεις έχουν αριθμούς J ίσους με $5/2$ και $3/2$ αντίστοιχα.



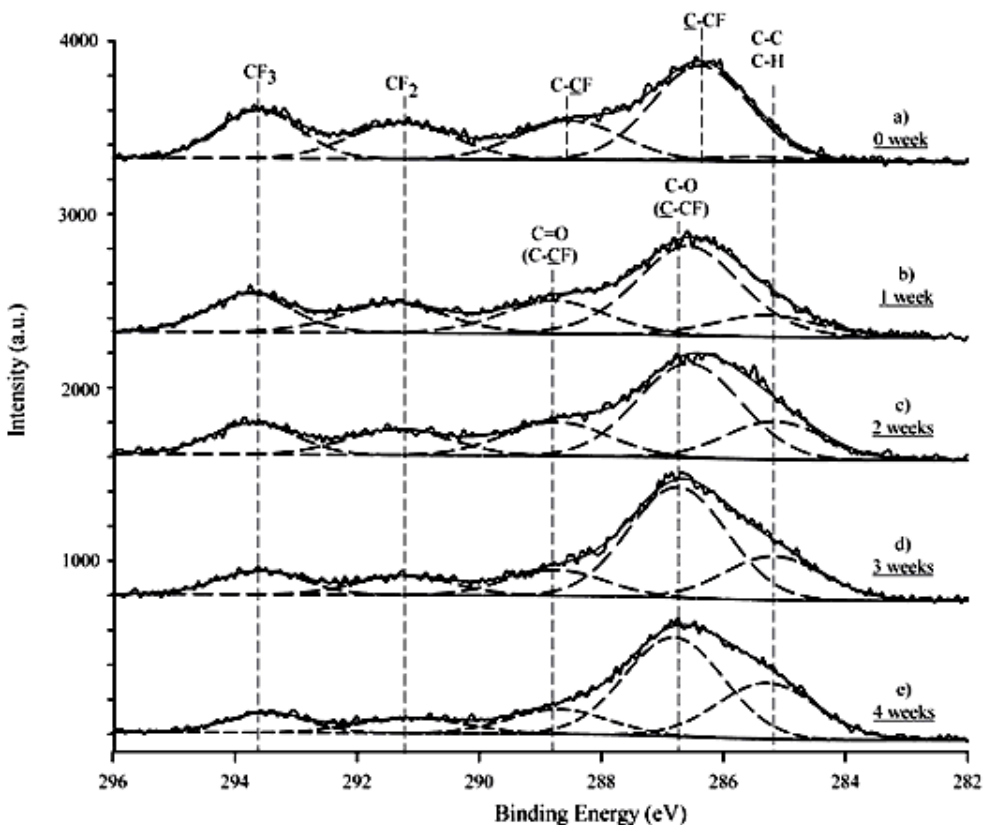
Λεπτομερής μορφή της ενεργειακής ταινίας του Pb στην περιοχή των 330-345 eV που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 3d φωτοηλεκτρονίου. Οι δύο καταστάσεις έχουν πολλαπλότητα $2J+1$ ίση με 6 και 4 αντίστοιχα.

Συνεπώς ο χαρακτηρισμός τους είναι $^2D_{5/2}$ για την χαμηλότερη ενέργεια και $^2D_{3/2}$ για την υψηλότερη.



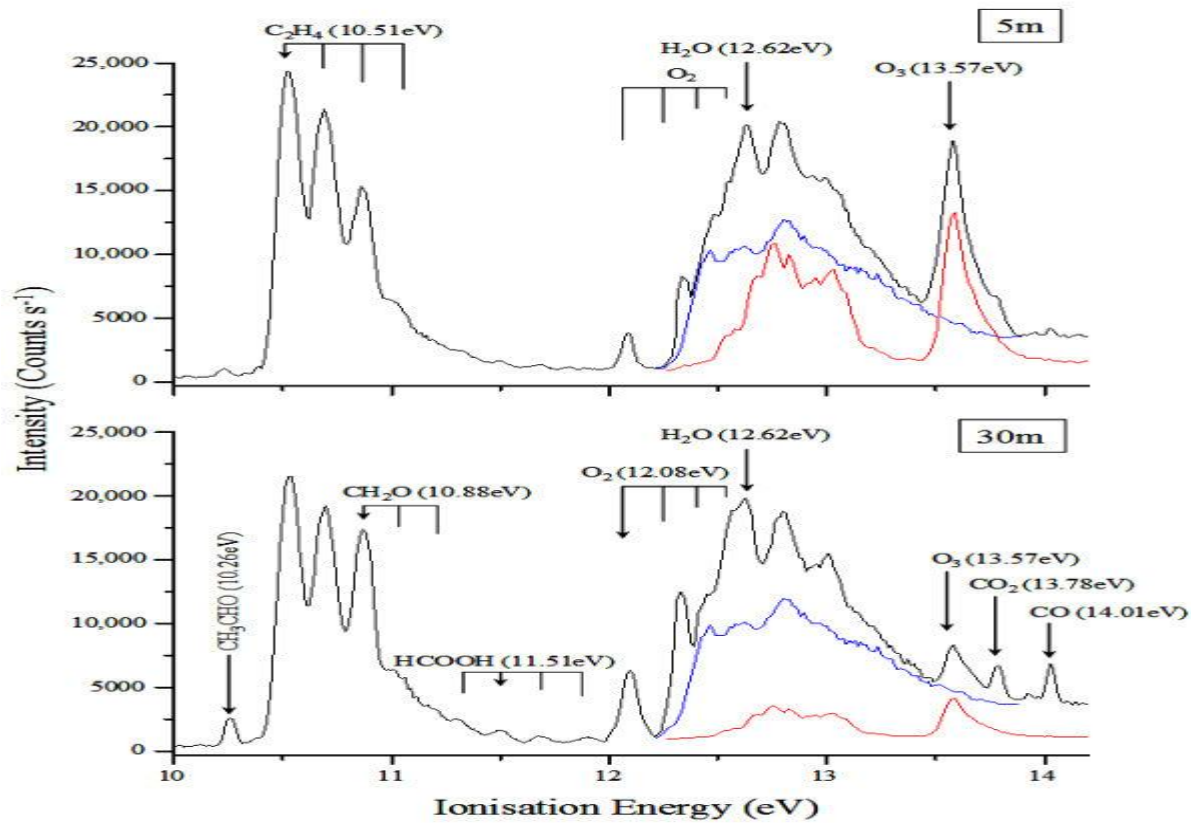
Δυνατότητα χαρακτηρισμού κραμάτων ή στερεών διαλυμάτων.

Οι περιοχές όπου εντοπίζονται τα σήματα των εσωτερικών φωτοηλεκτρονίων είναι σημαντικά διαφορετικές από μέταλλο σε μέταλλο.



Δυνατότητα παρακολούθησης κινητικής αντιδράσεων. Εδώ πρόκειται για την υδρόλυση ενός μονωτικού υλικού που περιέχει φθοριωμένους υδρογονάνθρακες.

Παρακολουθείται η περιοχή όπου εμφανίζεται το 1s φωτοηλεκτρόνιο του ατόμου του C. Παρατηρείται σε περίοδο εβδομάδων, ότι πραγματοποιείται σταδιακή υδρόλυση καθώς τα σήματα για τους CF₃ και CF₂ μειώνονται.



Φυσικά δεν λείπουν και οι περιβαλλοντικές εφαρμογές. Εδώ, καταγραφή του φωτοηλεκτρονιακού φάσματος δείγματος ατμοσφαιρικού αέρα σε συγκεκριμένες αποστάσεις (5 και 30 μέτρα αντίστοιχα) από καμινάδα εξαερισμού υπόγειας μονάδας. Είναι εμφανής η αύξηση του οξυγόνου σε σχέση με το όζον, καθώς και οξυγονωμένων παραγώγων σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες στο πιο απομακρυσμένο σημείο. Η υγρασία της ατμόσφαιρας, όπως αναμένεται, παραμένει περίπου σταθερή.



Τέλος ενότητας

Θεσσαλονίκη, <Ιανουάριος 2016>



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ