

# Photoemissive-Spektroskopie an Molekülen

photoemission molecules.jnt

Mit geeigneten Spektrometern (z.B. HMA: Hemispherical Mirror Analyzer) kann nach Kalibrierung die kinetische Energie der Photoelektronen gemessen werden.

Primäre Meßgröße in einem Photoemissionsexperiment ist die Elektronenergieverteilung. (EDC: Energy Distribution Curve).

Bei Atomen besteht die EDC aus einzelnen "Peaks" bei den Bindungsenergien der entsprechenden Atomorbitale.

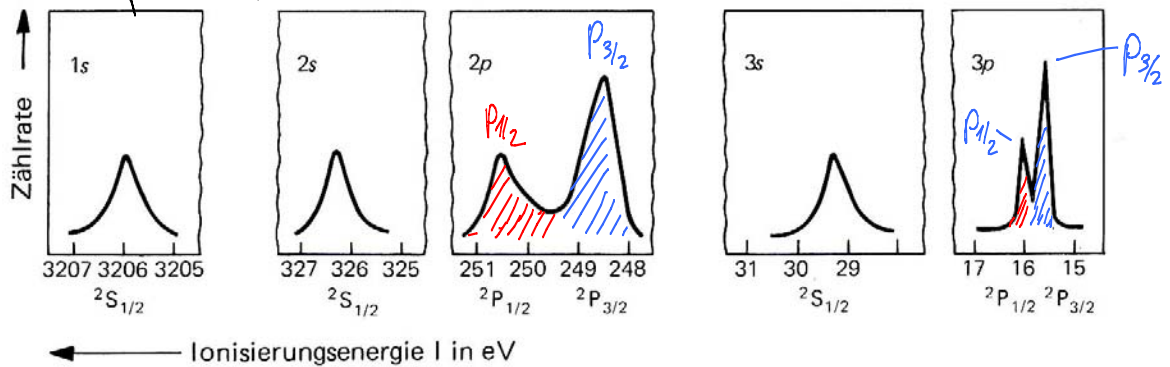
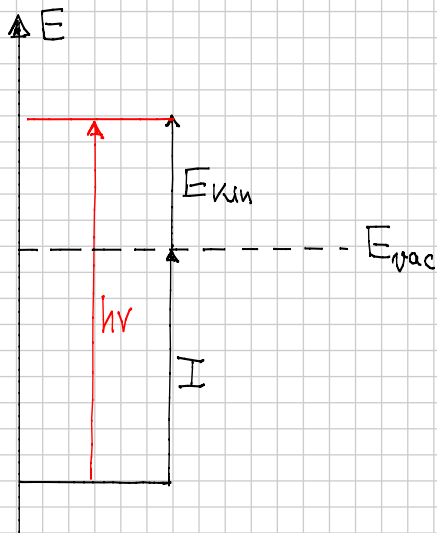


Bild 6.23 Das Photoelektronenspektrum von Argon (H. Bock, P. Mollere: J. Chem. Educ. 51 (1974) 506)

Statt der kinetischen Energie wird oft die Ionisationsenergie  $I$  aufgetragen.



$$h\nu = E_{kin} + I$$

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

Das am stärksten gebundene Niveau von Ar liegt also bei  $I \approx 3206 \text{ eV}$ .

Es ist einfach, also ein s-Niveau.

Die Erwartung nach dem wasserstoffähnlichen Atommodell ist:

$$E_{1s} = (Z - \sigma)^2 \cdot 13.6 \text{ eV} \quad \text{Ar: } Z = 18$$

Die Abschirmkonstante  $\sigma \approx 2.646$

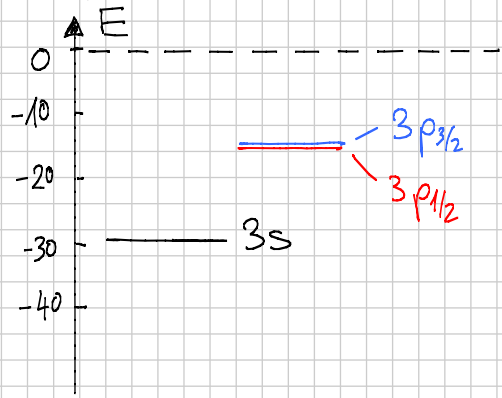
Das 2s-Niveau liegt bei  $\approx 326.6 \text{ eV}$ , die 2p-Niveaus bei  $\approx 250 \text{ eV}$ .

Die p-Niveaus sind durch die Spinbahnkopplung in  $P_{3/2}$ ,  $P_{1/2}$  aufgespalten.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt  $\approx 2 \text{ eV}$  für das 2p-Niveau &  $\approx 0.5 \text{ eV}$  für das 3p-Niveau.

Alle wichtigen Kenngrößen des Ar-Atoms sind aus der EDC erkenntlich:

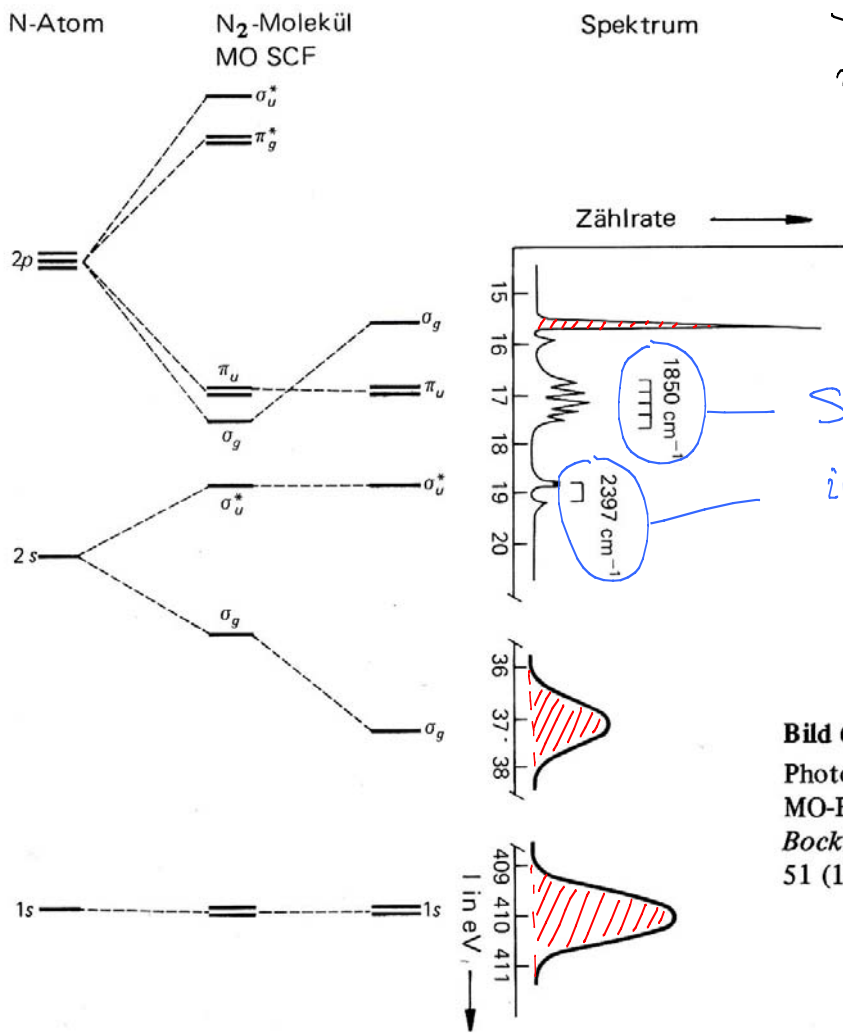
- Die s-Niveaus sind stärker gebunden als die jeweiligen p-Niveaus. Dies liegt an der geringeren Abschirmung der s-Niveaus durch die inneren Niveaus.
- Die  $j=1/2$  Niveaus sind stärker gebunden als die  $j=3/2$  Niveaus. Die Intensität der  $j=3/2$  Niveaus ist doppelt so groß wie die der  $j=1/2$  Niveaus. Dies liegt an der Entartung:  $4 \times j=3/2$ ,  $2 \times j=1/2$ .



Vergleich der X-ray energy levels mit den EDC-Werten:

	EDC
K (1s):	3202.9 eV
L <sub>I</sub> (2s):	320 eV
L <sub>II</sub> (2p <sub>1/2</sub> ):	247.3 eV
L <sub>III</sub> (2p <sub>3/2</sub> ):	245.2 eV
M <sub>I</sub> (3s):	25.3 eV
M <sub>II,III</sub> (3p):	12. eV
	≈ 16.0

Werte der X-ray levels:  
Handbook of Chem. & Physics, 56<sup>th</sup> ed.  
E-184,



Bei Molekülen (& Festkörpern) ist die Photoelektronenspektroskopie besonders ergiebig:

- Man erhält direkt die energetische Lage der Molekülorbitale.

Schwingungsaufspaltung im ionisierten Endzustand  $N_2^+$ .

**Bild 6.24**  
Photoelektronenspektrum und MO-Energieschema von  $N_2$  (H. Bock, P. D. Mollere: J. Chem. Ed. 51 (1974) 506)

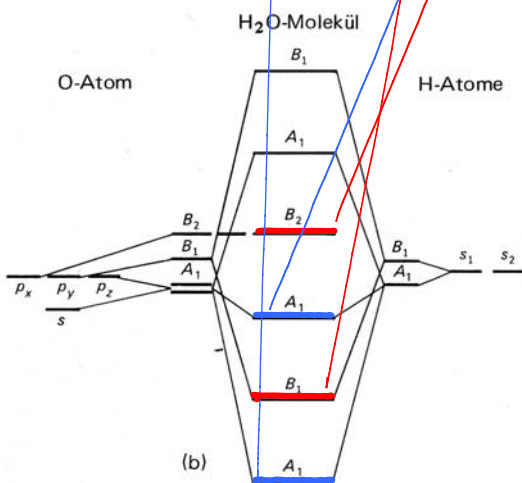
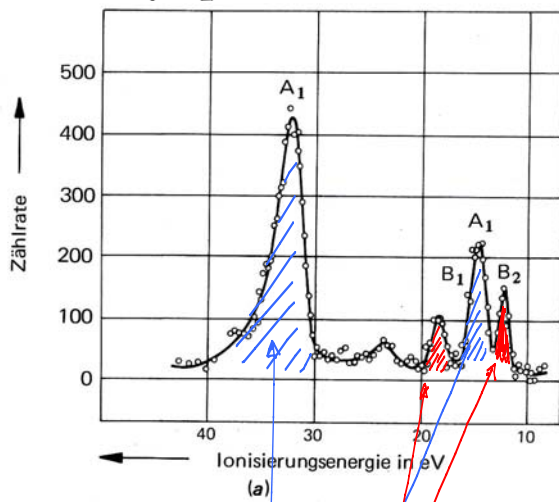
Eine genaue Analyse der gemessenen EDCs und vor allem der Vergleich mit berechneten Termenschemata (z.B. SCF-MO Rechnung für  $N_2$ ) erlaubt, die energetische Lage der Molekülorbitale direkt zu bestimmen.

z.B. sind die bindenden  $\sigma_g$ -MOs relativ stark gegenüber der Rechnung verschoben, während die Lage der (nicht-bindenden)  $1s$ -Niveaus und die Lage der  $\pi$ -Niveaus durch die Rechnung recht gut wiedergegeben wird.

Die Anregung von Photoelektronenspektren kann zwar prinzipiell mit jeder Photonenenergie  $h\nu > \text{Bindungsenergie}$  erfolgen,

jedoch ist die Interpretation der Spektren relativ einfach, wenn die Photonenenergie genügend groß gegen die Bindungsenergie ist.

Die  $Mg K_\alpha$ -Röntgenlinie mit  $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$  ist eine beliebte "Labor-Lichtquelle" im "weichen" Röntgenbereich.



**Bild 6.25**  
Photoelektronenspektrum von  $H_2O$  mit  $MgK_\alpha$ -Anregung (a) (K. Siegbahn et al.: ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Pub. Co., Amsterdam 1969) und MO-Term-schemata von  $H_2O$  (b)