

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Application à l'étude de la catalyse hétérogène *

par J. P. Contour

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale de l'Université de Paris VII, 2, place Jussieu, 75005 Paris)

Ce mémoire présente une technique d'analyse récente : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. La première partie est consacrée à la description de cette méthode : principes, mesure des énergies de liaison des électrons, étude des déplacements chimiques, appareillage. Dans la seconde, nous avons examiné les principaux travaux relatifs à la catalyse hétérogène, publiés au cours des dernières années, afin de dégager les possibilités de cette technique pour des recherches se rapportant soit à l'étude des solides utilisés comme catalyseurs, soit à l'étude des molécules absorbées.

Les premières expériences de spectroscopie de photoélectrons ont été présentées par Siegbahn et Svartholm (1) en 1946; depuis cette date l'équipe de recherche, dirigée par le Professeur K. Siegbahn à l'Institut de Physique de l'Université d'Uppsala (2), a travaillé pour perfectionner cette technique et en faire une méthode d'étude de haute précision de la structure électronique des atomes, des molécules et des corps solides. La spectroscopie de photoélectrons est basée sur la mesure à haute résolution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X mous.

A partir de la mesure de l'énergie cinétique il est possible de calculer l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon en appliquant la relation d'Einstein. Si l'on porte en abscisses la valeur de cette énergie de liaison et en ordonnées le flux de photoélectrons, on observe un diagramme constitué par des pics qui correspondent à chaque niveau d'énergie de l'atome considéré. Outre la détection des éléments, l'intérêt de la méthode réside dans le fait que suivant l'état de valence d'une part et l'environnement de l'atome dans la molécule d'autre part, la position de ces pics est susceptible de subir un déplacement chimique. Plusieurs articles ont déjà été publiés sur ce sujet et notre but est d'essayer de faire le point sur les possibilités de cette technique en ce qui concerne la catalyse hétérogène (3-9).

* Les prochains articles de cette rubrique traiteront de la photochimie.

De plus, nous nous limiterons à la présentation des applications de la spectroscopie des photoélectrons induits par des rayons X, qui est généralement désignée par des sigles dérivés des appellations anglo-saxonnes (E.S.C.A. = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X.P.S. = X ray Photoelectron Spectroscopy, I.E.E. = Induced Electron Emission Spectroscopy).

I. Principes et théorie de la spectroscopie de photoélectrons

I.1. Introduction : interaction de la matière et des rayons X

Avant d'exposer les bases théoriques de la spectroscopie photoélectronique il est nécessaire de préciser quelques points sur l'interaction de la matière et des rayons X. Dans l'étude du phénomène qui nous préoccupe, deux types de processus sont à envisager : l'excitation et la relaxation (fig. 1). Le premier correspond à l'émission d'un photoélectron et à l'absorption du rayonnement X, le second à la fluorescence X et à l'émission d'un électron Auger (2, 4, 6).

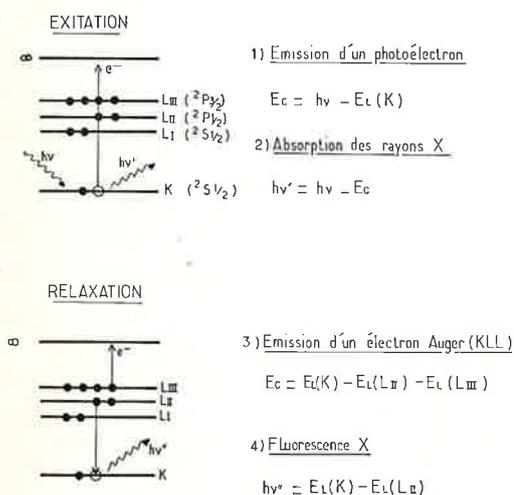


Figure 1. Processus d'excitation et de relaxation.

Ces quatre phénomènes sont indissociables et l'idée de leur déroulement simultané doit être présente à l'asprit de celui qui se préoccupe de spectroscopie photoélectronique. La figure 2 montre la correspondance qui existe entre les deux processus d'excitation; on voit

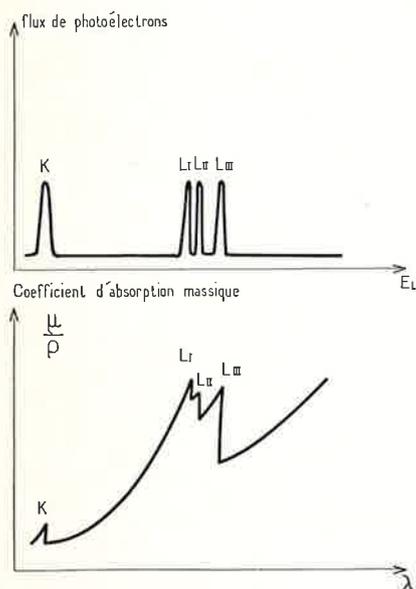


Figure 2. Comparaison entre le diagramme des discontinuités d'absorption des rayons X et le spectre de photoélectrons.

qu'à l'éjection d'un protoélectron depuis le niveau K correspond la discontinuité K sur le diagramme des discontinuités d'absorption X et il en est de même pour les niveaux L_I , L_{II} et L_{III} . Les processus de relaxation peuvent avoir lieu simultanément, mais leur rendement varie d'une manière inverse avec le numéro atomique des éléments (2) (fig. 3).

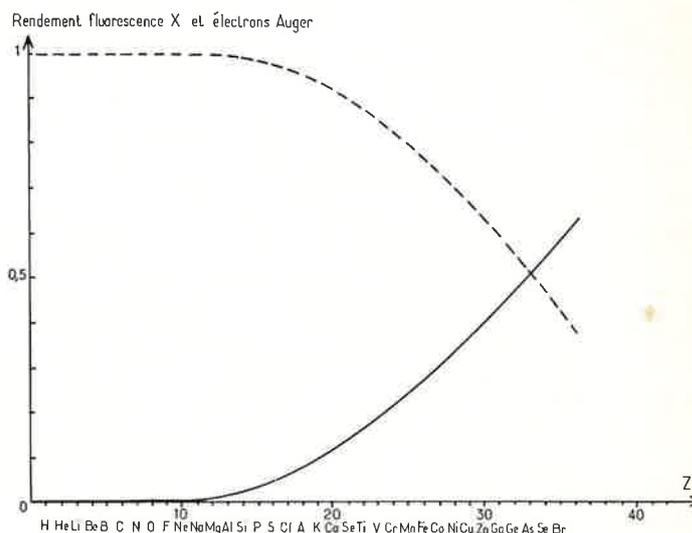


Figure 3. Rendement en électrons Auger et de fluorescence X en fonction du numéro atomique de l'élément (2).

Dans le cas de la fluorescence, lorsqu'un électron de l'une des couches internes est éjecté hors de l'atome, la vacance ainsi créée est comblée par des transitions successives provenant des couches extérieures. Il en résulte une émission de rayons X dont la longueur d'onde est définie par la relation (4) dans le cas d'une transition du niveau L_{II} au niveau K (fig. 1).

$$h\nu = E_L(h) - E_L(L_{II}) \quad (4)$$

L'autre possibilité de relaxation correspond à l'émission d'électron Auger par des transitions sans radiation dans lesquelles un électron d'un niveau supérieur opère une transition pour remplir une vacance dans un niveau inférieur et simultanément un autre électron est éjecté de l'atome. La figure 1 illustre une transition de ce type, dans le cas de la transition Auger KLL un électron $2p$ va combler une vacance primaire du niveau K alors qu'un autre électron $2p$ est émis. Le sigle KLL indique que la vacance primaire se situe dans la couche K, qu'un électron de la couche L comble la vacance primaire et qu'un second électron de la couche L est émis.

De même pour une transition KLM, un électron $2p$ va combler la vacance primaire du niveau K tandis qu'un électron $3p$ est éjecté. En fait dans un processus de ce type l'énergie de la fluorescence est consommée par l'atome pour émettre un photoélectron, dont l'énergie cinétique sera indépendante de l'énergie de l'excitation primaire (10).

$$E_c = E_L(K) - E_L(L_{II}) - E_L(L_{III}) \quad (3)$$

I.2. Détermination de l'énergie de liaison des électrons

Ainsi que nous l'avons signalé au début de ce mémoire la spectroscopie de photoélectrons est basée sur la mesure de l'énergie cinétique de ces électrons. Dans le cas de photons X d'énergie $h\nu$, l'énergie cinétique des électrons émis vérifie la relation d'Einstein (2, 4).

$$E_c = h\nu - E_L - E_R \quad (5)$$

E_L étant l'énergie de liaison de l'électron émis et E_R l'énergie de recul. L'application des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement indique que ce dernier terme peut être généralement négligé devant les deux autres (2).

Dans le cas des solides il est habituel de mesurer l'énergie de liaison des électrons en prenant pour origine le niveau de Fermi. La figure 4 représente le diagramme d'un échantillon métallique placé dans le spectromètre; un contact électrique est établi entre l'appareil et l'échantillon de sorte que leur niveau de Fermi est en coïncidence (2).

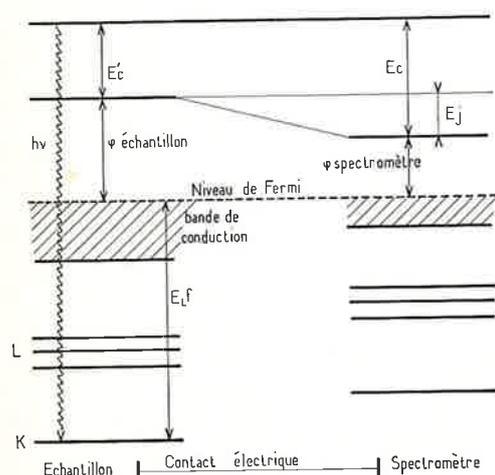


Figure 4. Diagramme d'énergie d'un échantillon et du spectromètre.

L'énergie cinétique E_c mesurée dans l'analyseur d'énergie diffère légèrement de l'énergie avec laquelle les électrons quittent l'échantillon, car se crée un faible champ électrique entre le spectromètre et l'échantillon, dû au potentiel de contact, E_J , entre ces deux éléments. Ce potentiel de contact est égal à la différence des travaux d'extraction des électrons du spectromètre et de l'échantillon. Lorsque le niveau de Fermi est choisi comme zéro dans l'échelle des énergies, le potentiel de contact n'est pas pris en considération et l'énergie cinétique E_c mesurée est donnée par la relation (6) :

$$E_c = h\nu - E_L^f - \varphi_{sp} \quad (6)$$

E_L^f est l'énergie de liaison des électrons mesurée par rapport au niveau de Fermi et φ_{sp} , le travail d'extraction du spectromètre est une constante instrumentale. Nous voyons qu'il n'est pas nécessaire de connaître le travail d'extraction de l'échantillon et qu'il suffit de déterminer celui du spectromètre pour mesurer l'énergie de liaisons des électrons.

Le raisonnement précédent a été établi en supposant l'échantillon métallique, mais il s'appliquerait également au cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant.

1.3. Déplacement chimique

La mesure des énergies de liaison des électrons procure certains renseignements sur la structure atomique des éléments, mais pour le chimiste, l'obtention d'information sur la structure moléculaire peut être d'un plus grand intérêt. Or il apparaît que la position des pics est susceptible de subir un déplacement chimique qui est à la fois fonction de l'état de valence et de l'environnement de l'atome dans la molécule. Quatre modèles théoriques ont été proposés pour prévoir et interpréter ce phénomène (2, 8).

1.3.1. Théorie des orbitales moléculaires

La molécule et l'ion obtenus après ionisation sont considérés comme états initial et final auxquels correspondent des énergies totales E_{mol} et E_{ion} . L'énergie de liaison de l'électron est donnée par la différence :

$$E_L = E_{ion} - E_{mol} \quad (7)$$

Les énergies E_{ion} et E_{mol} sont calculées par la théorie des orbitales moléculaires avec de plus ou moins grandes simplifications. La précision de ce calcul est faible car E_L est petit et résulte de la différence entre deux valeurs importantes.

Une bonne approximation consiste à supposer que les fonctions d'onde décrivant l'ion et la molécule sont les mêmes, dans ce cas l'énergie de liaison se ramène à la valeur propre de l'énergie de l'orbite ionisée (11) (Théorème de Koopmans). On n'effectue qu'un seul calcul mais cette approximation introduit des erreurs qui peuvent devenir non négligeables.

Un modèle de ce type a été utilisé pour l'iode et l'euporium (12), l'arsenic et le brome (13) ainsi que dans différents mémoires théoriques sur l'effet de déplacement chimique pour le carbone, l'azote et l'oxygène (14, 15, 16).

1.3.2. Théories des orbitales atomiques

Dans ce deuxième modèle on suppose que les atomes existent comme des entités distinctes au sein de la molécule et que la liaison ne correspond qu'à un réarrangement des électrons de valence. Les énergies de liaison sont alors calculées comme un changement de la valeur propre de l'orbitale atomique, causé par une modification de population dans les orbitales de valence (17, 18).

Cette approche, qui est sans doute la moins utilisée, permet en particulier la comparaison des déplacements chimiques d'éléments appartenant à un même groupe de la classification périodique et étant engagés dans une configuration moléculaire du même type : par exemple la comparaison des déplacements chimiques de

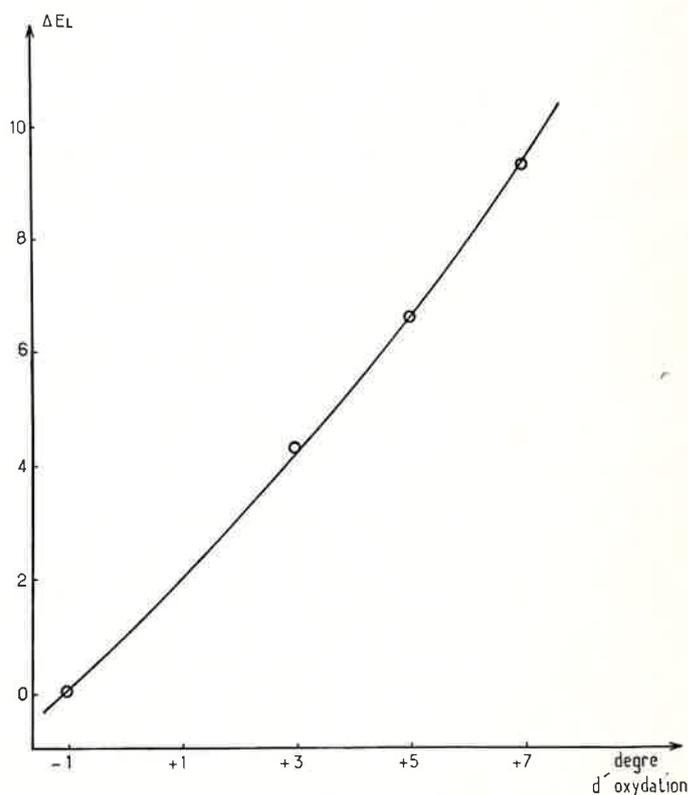


Figure 5. Déplacements chimiques du pic des électrons 1s du chlore avec le degré d'oxydation dans NaCl , NaCl_2 , NaClO_3 et NaClO_4 .

l'arsenic et du phosphore entre $KAsF_6$ et $Na_4As_2O_7$ d'une part et KPF_6 et $Na_4P_2O_7$ d'autre part (19).

1.3.3. Théorie électrostatique

L'atome est ramené à un modèle électrostatique sphérique (2, 20); si l'on retire une charge Δq , à la couche de valence, l'énergie potentielle des électrons internes est abaissée de :

$$\Delta E_L = K\Delta q \quad (8)$$

ou plus exactement pour tenir compte de l'environnement de l'atome :

$$\Delta E_L = K\Delta q + \Delta V \quad (9)$$

La valeur de ΔV est obtenue en additionnant les effets de charge de la molécule ou du réseau cristallin. Dans ce cas la relation (9) peut s'écrire :

$$E_L = \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R} \right) \Delta q \quad (10)$$

α est la constante de Madelung et R la distance du plus proche voisin.

La charge atomique peut être évaluée d'après la méthode de Pauling en faisant intervenir l'électronégativité des atomes voisins (2) :

$$q = Q + \sum_n \ln \quad (11)$$

Dans cette relation, Q représente la charge formelle de l'atome et $\sum_n \ln$ la somme des caractères ioniques partiels

des liaisons qui font intervenir l'atome considéré. La charge q peut aussi être calculée à partir des approximations habituelles HMO, EHMO, SCF, CNDO, etc...

La charge de l'atome se trouve arbitrairement définie et ne peut être mesurée, ce modèle ne permet donc que des interprétations limitées. Cependant sa grande simplicité a fait qu'il a souvent été utilisé pour prévoir des déplacements chimiques en particulier dans l'étude des composés du soufre (21), de l'azote (20, 22, 23) ou du carbone (24, 25, 44).

La figure 6 reproduit les corrélations obtenues dans le cas de l'azote en utilisant trois méthodes de calcul de la charge atomique. La corrélation est satisfaisante bien qu'il ne soit pas tenu compte de l'effet des charges voisines (26).

1.3.4. Modèle thermodynamique

Un modèle thermodynamique a été proposé par Jolly, il présente l'avantage de pouvoir relier les déplacements chimiques à des grandeurs thermodynamiques définies et mesurables. L'effet photoélectrique est inséré dans un cycle de Born-Haber et l'énergie correspondant au processus d'ionisation est déterminée à partir de données thermochimiques (27, 29). On définit alors une réaction équivalente au processus de photoionisation, et l'énergie de cette réaction appelée « énergie thermochimique » peut être corrélée à l'énergie de liaison des électrons. Cependant, pour définir cette réaction équivalente, Jolly a dû supposer que deux entités dont le cortège électronique possède la même charge interne sont chimiquement équivalentes. Cette hypothèse constitue le point faible de ce modèle théorique car on est amené à supposer que l'ion H_3O^+ est chimiquement équivalent à la molécule d'ammoniac ionisée par le départ d'un électron interne $NH_3^+ *$ (* indique que l'électron émis est un électron interne), de même l'ionisation de l'ion NO_2^- produit une entité $NO_2^+ *$ qui est équivalente à O_3 .

1.4. Dédoublément des pics

Un dédoublement des pics correspondant aux électrons P 3/2 a été observé sur certains éléments lourds (U — Th) (30) et des molécules paramagnétiques (NO et O_2) étudiées à l'état gazeux (31, 32). Cette structure fine peut s'expliquer de la manière suivante : si l'élément ionisé possède une couche d'électrons de valence non appariés (c'est le cas à partir de la 4^e période de la classification périodique), l'ionisation d'une couche inférieure conduit à un système dans lequel il existe un électron célibataire de spin + 1/2 ou - 1/2 qui par interaction d'échange peut se coupler aux électrons appariés. Ce couplage qui est différent pour le spin + 1/2 ou - 1/2 amène une différence d'énergie qui provoque le dédoublement de la raie du spectre.

II. Appareillage

Plusieurs types d'appareils ont déjà été décrits (2), nous avons représenté sur la figure 7 le schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons. L'excitation est le plus souvent assurée par le rayonnement X d'un des

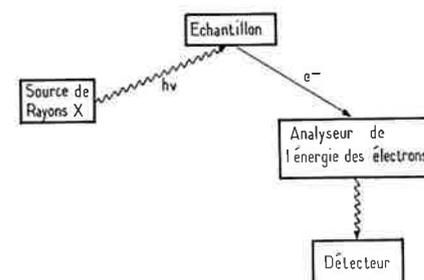


Figure 7. Schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons

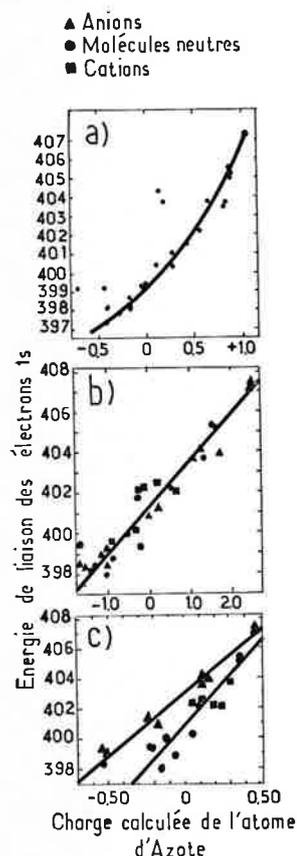


Figure 6. Corrélation entre l'énergie de liaison et la charge atomique de l'atome d'azote calculée par trois méthodes : a) Pauling, b) EHMO, c) CNDO d'après la référence 26.

quatre éléments suivants : Cu (8 048 eV), Cr (5 415 eV), Al (1 487 eV) ou Mg (1 254 eV). Le faisceau de rayons X pénètre dans le spectromètre par une fenêtre en béryllium ou en aluminium, il frappe l'échantillon sur une surface de plusieurs millimètres carrés, assurant ainsi un échantillonnage moyen de la surface. Les échantillons solides doivent être réduits en poudre puis collés sur un ruban adhésif conducteur. Les gaz sont étudiés à basse pression sous un pompage différentiel et les liquides sont congelés ou vaporisés. Le spectromètre est maintenu sous un bon vide pour diminuer les pertes d'électrons par diffusion. De plus dans le cas des solides, ces conditions de travail permettent l'élimination d'une grande partie des espèces adsorbées. Il est préférable d'utiliser une pompe à sublimation de titane, avec laquelle on atteint une pression limite de 10^{-9} sans contaminer l'échantillon.

L'analyseur de l'énergie des électrons est magnétique ou électrostatique et le champ magnétique terrestre est compensé par un système de bobine de Helmholtz. Un potentiel retardateur variable est souvent appliqué à l'entrée de l'analyseur car on obtient une meilleure résolution si les électrons pénètrent dans l'analyseur avec une énergie constante.

Le spectre est obtenu en faisant varier le champ de l'analyseur ou le potentiel retardateur d'une manière continue ou point par point. L'adjonction d'un ordinateur pour commander le fonctionnement de l'appareil permet aussi l'amélioration du rapport signal/bruit par accumulation des spectres; l'ordinateur couplé à un traceur de courbe effectue ensuite le lissage des spectres. Enfin, il existe des accessoires qui permettent de travailler à température variable ou de transférer un échantillon depuis une enceinte réactionnelle jusque dans le spectromètre sans le remettre en contact avec l'air.

III. Application à la catalyse hétérogène

La spectroscopie de photoélectrons trouve des applications dans de nombreux secteurs de la chimie (2, 6, 58) : analyse qualitative (tous les éléments à l'exception de l'hydrogène peuvent être détectés), détermination des structures, du degré d'oxydation, analyse quantitative; mais c'est sans doute dans le domaine de l'étude physico-chimique des surfaces qu'elle est susceptible de présenter le plus grand intérêt (3, 9). En effet, la profondeur maximale soumise à l'analyse est de l'ordre de 100 Å et diminue lorsque la masse atomique augmente, si bien que pour des éléments lourds, cette profondeur n'excède pas une dizaine d'angströms (34). Cette technique apparaît donc comme une méthode d'étude particulièrement bien adaptée à la chimie des surfaces et à la catalyse hétérogène; malgré cela le nombre de travaux, se rapportant à ce sujet est assez restreint. Ceux qui ont été portés à notre connaissance traitent, soit de l'analyse physico-chimique de la surface des catalyseurs, soit de l'étude des molécules adsorbées (9, 35).

III.1. Analyse physico-chimique de la surface des catalyseurs

III.1.1. Oxydes cristallins

Delgas, Hughes et Fadley ont présenté une étude sur deux oxydes cristallisés : le spinelle FeV_2O_4 et une zéolithe de type Y (9).

Le spinelle FeV_2O_4 est un catalyseur de déshydrogénation du cyclohexane et les spectres de photoélectrons enregistrés sur des échantillons de catalyseur neuf et usagé présentent des différences importantes (fig. 8). Au cours

du fonctionnement, l'activité catalytique décroît et simultanément les pics correspondant au vanadium sont déplacés vers les plus hautes énergies, celui du fer ne l'est pas et le pic de l'oxygène se dédouble tout en étant déplacé vers les plus basses énergies de liaison. L'interprétation de tels résultats est délicate mais on peut supposer qu'une corrélation entre l'activité catalytique et les résultats de spectroscopie photoélectronique pourrait être établie en approfondissant cette étude.

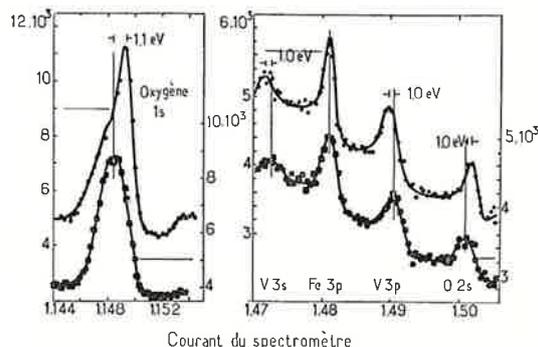


Figure 8. Spectre de photoélectron de FeV_2O_4 avant (□) et après (○) déshydrogénation du cyclohexane à 425 °C d'après la référence 9.

Dans le cas d'une zéolithe de type Y, échangée avec de l'euporium, il est possible de mettre en évidence un effet de la zéolithe sur la stabilité de la valence + 3 de l'euporium. L'oxyde d'euporium Eu_2O_3 n'est pas réduit par l'hydrogène à 450 °C, et après un tel traitement aucun déplacement n'est enregistré sur le spectre de photoélectrons. Mais lorsque la zéolithe permutée avec des ions Eu^{+++} subit le même traitement, on observe un déplacement du doublet $4d\ 3/2 - 4d\ 5/2$ de l'euporium, correspondant au passage de Eu^{+++} à Eu^{++} . Cette transformation est réversible, car l'oxygène réoxyde les ions Eu^{++} à 80 °C.

En conclusion, nous voyons que la spectroscopie de photoélectrons peut révéler l'existence de sites particuliers, elle permettrait aussi leur dénombrement et à partir de ces évaluations des relations intéressantes pourraient être établies entre l'activité catalytique et la concentration de ces sites.

III.1.2. Catalyseurs déposés sur un support

Les études concernant les catalyseurs déposés sont plus nombreuses, mais dans ce cas un phénomène supplémentaire peut perturber les spectres de photoélectrons et rendre l'interprétation des résultats expérimentaux plus complexes. En effet il apparaît que l'intensité du signal est une fonction de la dimension des particules et de la profondeur depuis laquelle s'échappent les électrons. Or dans le cas des métaux déposés, par exemple, la dimension des particules métalliques très petite (< 50 Å dans de nombreux cas), l'affaiblissement du signal pourrait alors être assez important. T. L. James (4) a proposé une relation entre l'intensité (I), la profondeur depuis laquelle s'échappent les électrons (Z_0) et le rayon des particules (R) :

$$I = I_0 \left(1 - \frac{Z_0^2}{12 R^2} \right) \quad (12)$$

Cependant, cette relation se rapporte à la dimension primaire des particules et non pas à celle d'un grain déposé sur une surface.

La plupart des travaux publiés concernent des métaux de transition déposés sur un oxyde métallique. Delgass,

Hughes et Fadley ont étudié le cuivre déposé sur magnésie, le nickel sur silice-alumine, le platine sur silice et charbon actif; dans ce dernier cas, ils ont observé la coexistence du platine métallique, et d'une forme plus ou moins oxydée (9). Des résultats analogues ont été rapportés par Kim et coll. à propos d'électrode; de platine, ces derniers ont réussi à décomposer le spectre obtenu en quatre spectres correspondant au platine; au platine ayant chimisorbé de l'oxygène et aux deux oxydes PtO et PtO₂ (36). Dans le cas du rhodium déposé sur charbon actif Brinen et Melera (37) ont de plus établi une relation entre la teneur en oxyde Rh₂O₃ et l'activité de catalyseur dans des réactions de déshydrogénation.

Le système oxyde de cuivre-alumine a donné lieu à un travail plus intéressant car il avait été étudié précédemment par d'autres techniques expérimentales. Ainsi Wolberg, Olgive et Roth ont pu montrer que l'utilisation d'une alumine de grande surface favorisait la formation d'aluminate de cuivre à basse température; confirmant aussi les résultats qu'ils avaient obtenus par diffraction des rayons X (38).

Dans le cas du molybdène (39) et du molybdène hexacarbonyle (40) déposé sur alumine Barber et coll. ont observé des déplacements chimiques sur les pics du molybdène qu'ils attribuent à la formation d'un complexe de transfert de charges entre l'alumine, accepteur d'électrons, et le molybdène, donneur d'électrons. Nous avons enregistré des déplacements analogues pour un catalyseur iridium-alumine et proposé une interprétation semblable (41, 42).

III.2. Étude des molécules adsorbées

Les travaux se rapportant à cet aspect de la catalyse hétérogène sont moins nombreux (35-48). Ces études semblent se heurter à deux difficultés, l'une est technologique, l'autre théorique. Tout d'abord il est nécessaire de mettre au point une cellule qui permette soit de préparer les échantillons *in situ* soit de les transférer d'un milieu réactionnel au spectromètre sans les mettre au contact de l'air ambiant; ensuite l'interprétation des résultats expérimentaux est aussi délicate que dans l'étude d'un catalyseur.

Delgass et coll. ont travaillé sur l'oxyde de carbone adsorbé par le platine déposé sur silice (9), mais la pollution de la surface de l'échantillon par le carbone et l'oxygène a fait échouer cette tentative. Ils ont ensuite étudié l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des zéolithes Y et des zéolithes Y échangées à 80 % par des cations ammonium. S'il n'est pas possible de distinguer entre l'azote de l'ammoniac et celui de l'ion ammonium, en revanche le pic correspondant aux électrons 1s de l'azote de la pyridine adsorbée est déplacé de 5,5 eV par rapport à celui de NH₄⁺.

Dans le cas d'un catalyseur iridium-alumine, utilisé comme catalyseur de décomposition de l'hydrazine, nous avons observé, sur un échantillon prélevé après 10 mn de fonctionnement, l'apparition d'un pic à 398,6 eV, attribué aux électrons 1s de l'azote. En nous référant aux travaux de Hollander et coll. (22-45), nous pouvons supposer qu'il s'agit d'ammoniac chimisorbé sur le catalyseur, ce qui a d'ailleurs été confirmé par les expériences de désorption entreprises sur le catalyseur usagé (53).

L'adsorption de l'oxygène sur un film de nickel, et l'oxydation de ce film peuvent aussi être suivies par spectroscopie de photoélectrons (46-47).

Schon et Lundin (47) ont observé deux pics correspondant aux électrons 1s de l'oxygène après oxydation d'une feuille de nickel, l'un est attribué à l'oxygène chimisorbé, l'autre à l'oxygène de l'oxyde. Le dédoublement des pics du nickel confirme la présence d'un mélange du métal et de son oxyde.

Enfin il faut signaler des travaux particuliers dont la principale préoccupation n'est pas la catalyse hétérogène mais la pollution atmosphérique car la spectroscopie de photoélectrons a été utilisée pour analyser les poussières dans des atmosphères polluées. Ainsi Hulett et coll. ont étudié le soufre présent dans des particules solides de différentes origines (49): lorsque ces particules proviennent d'un foyer où la combustion est imparfaite, le soufre se trouve à l'état de sulfures et de sulfites; par contre lorsqu'elles sont prélevées dans des fumées résultant d'une combustion complète, seuls les sulfates sont détectés. Enfin, le spectre de photoélectrons de particules de MnO₂, Fe₂O₃, MgO et CaO, enregistré après adsorption de dioxyde de soufre, révèle la présence de sulfates sur MnO₂ et Fe₂O₃ et d'un mélange de sulfites et de sulfates sur les deux autres oxydes, mettant aussi en évidence le rôle catalytique que peuvent jouer certains oxydes dans la transformation des sulfites en sulfates (fig. 9). Un travail du même type a été

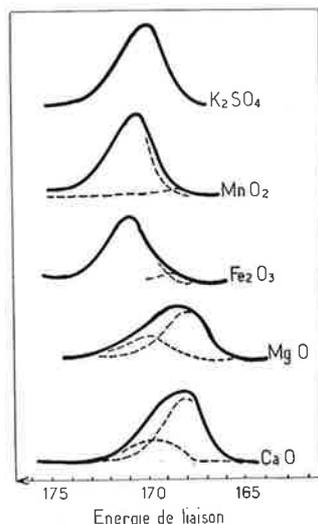


Figure 9. Spectre de photoélectrons enregistrés après adsorption de SO₂ sur MnO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, d'après la référence 49.

présenté par Novakov et coll. qui ont analysé les particules des aérosols de Pasadena et suivi l'évolution,

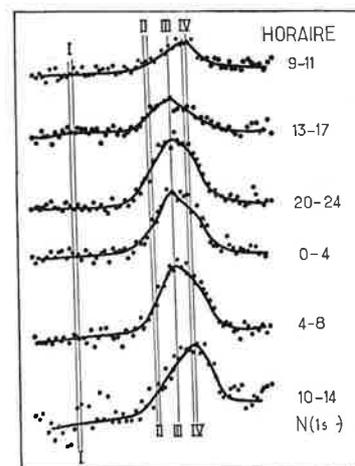


Figure 10. Spectre de photoélectrons enregistrés sur les aérosols de Pasadena (prélèvement à différentes heures du jour et de la nuit), d'après la référence 50. Azoïte — I — NO₃⁻, II — NH₄⁺, III — dérivés aminés IV, dérivés pyridiniques.

au cours d'une journée, des composés azotés ou soufrés adsorbés sur ces particules (50). L'azote y a été détecté sous la forme d'ions nitrate et ammonium, de dérivés aminés et pyridiniques, le soufre sous la forme de sulfites et de sulfates. Sur le spectre de photoélectrons les pics correspondant aux dérivés aminés et pyridiniques, qui sont utilisés comme additifs dans les carburants, permettent la mesure du degré de pollution par l'échappement des automobiles. Dans le cas du soufre il est possible de suivre l'oxydation des sulfites en sulfates au cours de la journée ou de la nuit (fig. 10 et 11).

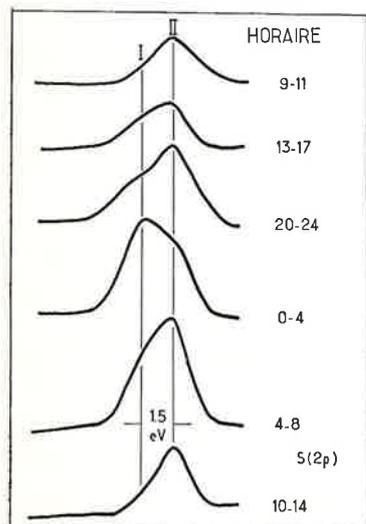


Figure 11. Spectre de photoélectrons enregistrés sur les aérosols de Pasadena (prélèvement à différentes heures du jour et de la nuit), d'après la référence 50.
Soufre I — SO_4^- , II — SO_3^- .

Dans une troisième étude, des composés du plomb (PbCl_2 , PbO_2 et Pb) ont été décelés, à côté du soufre à l'état de sulfate et de l'azote sous différentes formes chimiques (51).

Conclusion

Les informations que la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est susceptible de fournir sur un échantillon solide montrent que cette technique semble être particulièrement adaptée aux études sur la catalyse hétérogène. Il faut cependant remarquer que la résolution de la plupart des appareils n'est pas inférieure à 0,8 eV (33) (distribution de l'énergie de liaison des électrons, absence de monochromateur sur le faisceau de rayons X), de sorte que les phénomènes produisant des perturbations énergétiques inférieures à une vingtaine de kcal/mole, ne pourront pas être décelés. Or les études de catalyse ou d'adsorption nous amènent souvent à prendre en considération des phénomènes entraînant des variations d'énergies inférieures à cette valeur. Nous voyons donc apparaître une première limitation en ce qui concerne l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons dans ce domaine de recherche. Une seconde pourrait être dans les difficultés que l'on rencontre dans les essais d'interprétation des données expérimentales, mais il est possible que dans un proche avenir de plus nombreux mémoires concernant l'aspect théorique de cette technique soient publiés, constituant ainsi les fondements nécessaires pour permettre une meilleure exploitation des résultats.

Néanmoins les travaux que nous avons cités montrent que la spectroscopie de photoélectrons apporte une aide appréciable dans les études relatives à la catalyse hétérogène en permettant, non seulement une

détermination précise de la nature et de l'état de la surface des catalyseurs solides, mais aussi de l'état des molécules adsorbées.

Bibliographie

- (1) N. Svartholm et K. Siegbahn, *Arkiv. Mat. Astron. Fys.*, 1946, **33 A**, 21.
- (2) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, A. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johnson, T. Bergmark, S. E. Karlson, J. Lindgren et B. Lindberg, « *E.S.C.A.* », *Atomic Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- (3) D. M. Hercules, *Ann. Chem.*, 1970, **42** (1), 20 A.
- (4) T. L. James, *J. Chem. Educ.*, 1971, **48** (11), 712.
- (5) G. Mavel, *Chimie et Industrie*, 1971, **104** (16), 2001.
- (6) J. M. Hercules, *Ann. Chem.*, 1972, **44** (5), 106 R.
- (7) J. M. Hollander et W. L. Jolly, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 193.
- (8) R. G. Albridge, International Symposium on Future Applications of Inner-Shell Ionisation Phenomena, Atlanta, Georgia U.S.A., 1972.
- (9) W. N. Delgass, T. R. Hughes et C. S. Fadley, *Catalysis Reviews*, 1971, **4**, 199.
- (10) L. A. Harris, *Ann. Chem.*, 1968, **40** (14), 24 A.
- (11) T. Koopmans, *Physica*, 1933, **1**, 104.
- (12) C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein et D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 3779.
- (13) L. D. Hulett et T. A. Carlson, *Appl. Spectrosc.*, 1971, **25** (1), 33.
- (14) D. A. Shirley, D. W. Davis, T. D. Thomas et J. M. Hollander, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 3295.
- (15) C. K. Joergensen, *J. Phys. (Paris)*, 1971, p. 274.
- (16) C. K. Joergensen, *Colloq. Int. C.N.R.S.*, 1971, **196**, 274.
- (17) F. O. Ellison et L. L. Larcom, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **10** (5), 180.
- (18) F. O. Ellison et L. L. Larcom, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13** (4), 399.
- (19) R. G. Albridge, W. E. Morgan, J. R. Van Wazer et W. J. Stec, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 219.
- (20) R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, V. E. Erickson, J. Hedman, V. Erickson, J. Hedman, C. Nordling, B. J. Lindberg et K. Siegbahn, *Arkiv. Kemi.*, 1967, **28**, 257.
- (21) U. Gelius, B. Roos et K. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **4**, 471.
- (22) D. M. Hendrickson, W. L. Jolly et J. M. Hollander, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3315.
- (23) D. M. Hendrickson, W. L. Jolly et J. M. Hollander, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2642.
- (24) A. van der Avoird, *J. Chem. Soc. D.*, 1970, p. 727.
- (25) J. Wyatt, I. Hillier, J. Connor, M. Barber et W. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 1970, **54**, 5311.
- (26) J. M. Hollander et D. A. Shirley, *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, 1970, **20**.
- (27) W. L. Jolly et D. H. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1823.
- (28) W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3260.
- (29) D. C. Frost, C. A. McDowell, I. S. Woolsey et F. G. Herring, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13** (4), 391.
- (30) J. Novakov et J. M. Hollander, *Phys. Rev. Letters*, 1968, **21**, 1133.
- (31) J. Hedman, P. F. Heden, C. Nordling et K. Siegbahn, *Phys. Lett.*, 1969, **29 A**, 178.
- (32) C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus et J. V. Mallow, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **23**, 1397.
- (33) K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellner-Feldegg et E. F. Barnett, *Science*, 1972, p. 245.
- (34) T. A. Carlson et G. E. McGuire, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenomena*, 1972, **1** (2), 161.

- (35) A. N. Terenin, *Metody Isslid. Katal. Reakts*, 1971, **4**, 56.
- (36) K. S. Kim, N. Winogaad et R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6296.
- (37) J. S. Brinen et A. Melera, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76** (18), 2525.
- (38) A. Wolberg, J. L. Ogilvie et J. F. Roth, *J. Catal.*, 1970, **19**, 86.
- (39) A. W. Miller, W. Atkinson, M. Barber et P. Swift, *J. Catal.*, 1971, **22**, 140.
- (40) P. Swift, D. A. Whan et M. Barber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, p. 198.
- (41) J. Escard, C. Leclere et J. P. Contour, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274 C**, 1645.
- (42) J. Escard, C. Leclere et J. P. Contour, *J. Catal.*, 1973, **29**, 31.
- (43) C. Naccache, D. Balivet et D. Barthomeuf, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **272 C**, 1616.
- (44) M. Barber, J. A. Connor, W. N. E. Heredith et I. H. Miller, *J. Elect. Spectrosc. Polar. Phenomena*, 1972, **1** (1), 110.
- (45) P. Finn, R. K. Pearson, J. M. Hollander et W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 378.
- (46) K. Kishi et S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1972, p. 245.
- (47) G. Schon et S. T. Lundin, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenomena*, 1972, **1** (1), 105.
- (48) W. T. Bordass et J. W. Linnett, *Nature*, 1969, **222**, 660.
- (49) L. D. Hulett, T. A. Carlson, B. R. Fish et J. L. Durham, *Determination of Air Quality*, Ed. par Manantou et W. D. Shults, Plenum Press N.Y., 1972, p. 179.
- (50) T. Novakov, R. K. Hueller, A. E. Alcocer et J. W. Otvos, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1972, **39** (1), 225.
- (51) Y. E. Araktingi, N. S. Bhacca, W. G. Proctor et J. W. Robinson, *Spectrosc. Lett.*, 1971, **4**, 365.
- (52) K. Siegbahn, C. Nordking, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. H. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Ann. Phys.*, 1968, p. 281.
- (53) J. Escard et J. P. Contour, résultats non publiés.