

## Méthodes et techniques

### La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et ses applications en chimie organique

par Michèle Dessolin \*

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale, Université Paris VII, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05)



La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, que nous désignons par le sigle S.P.X. (et qui est aussi appelée X.P.S. : X ray Photoelectron Spectroscopy ou E.S.C.A. : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à l'origine par l'équipe de K. Siegbahn à l'Institut de Physique de l'Université d'Uppsala (1). La mesure à haute résolution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X nous permet de déterminer l'énergie de liaison de l'électron pour chaque couche des divers atomes d'une molécule.

Par le domaine d'énergie mis en jeu, c'est une technique complémentaire des autres méthodes physiques.

Divers ouvrages décrivent le principe, le dispositif expérimental et les applications de cette technique à l'étude des problèmes chimiques (2-7). Deux articles de revue contenant respectivement 166 et 545 références regroupent toute la littérature publiée sur la S.P.X. qui figure dans les « Chemical Abstracts » pendant la période 1968-1973 (8-9). Bien que ce soit dans le domaine de l'analyse des surfaces que cette technique s'avère particulièrement appropriée, elle a été largement testée en chimie organique (10-16).

Dans ce mémoire, nous souhaitons donner un aperçu des possibilités offertes par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X pour résoudre certains problèmes de la chimie organique, et mettre en évidence les limites actuelles de cette méthode. Nous n'aborderons pas deux aspects souvent fructueux de la S.P.X. : l'exploitation des pics Auger et l'étude des bandes de valence.

#### I. Problèmes particuliers aux composés organiques dans l'application de la méthode E.S.C.A.

Le problème de l'étalonnage du spectromètre est particulièrement difficile à résoudre dans le cas de l'étude des composés organiques et la méthode adoptée dépend de l'état physique de l'échantillon. Peu d'exemples d'étude de liquides ou de solutions en phase liquide sont actuellement rapportés dans la littérature (17). Les composés gazeux ou liquides à température ordinaire sont étudiés à l'état gazeux ou bien ils sont congelés sur un support refroidi. La valeur de l'énergie

Adresse actuelle : Laboratoire de chimie organique biologique, Université de Paris-Sud, Bât. 420, 91405 Orsay,

de liaison déterminée pour l'état solide est proche de celle caractérisant le même composé à l'état gazeux (18). Les échantillons gazeux présentent l'avantage d'une calibration facile du spectromètre par mélange

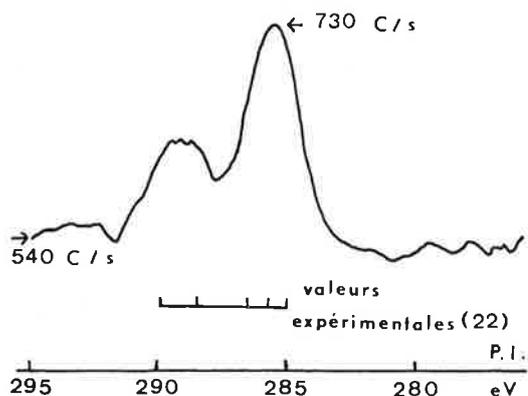


Figure 1.  
Spectre C 1s de la thymine, Brundle (21).

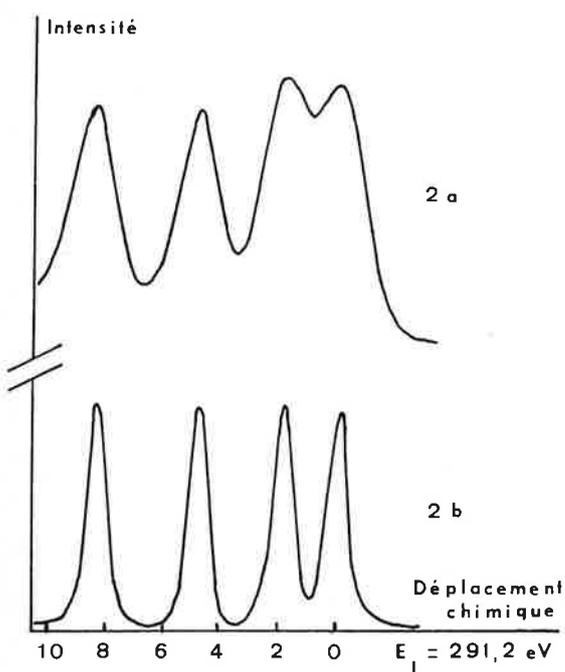


Figure 2.  
Spectre C 1s du trifluoroacétate d'éthyle, Siegbahn (24) :  
a. sans monochromateur,  
b. avec monochromateur.

## II. Application à l'étude des composés organiques

### 1. Analyse quantitative

L'énergie de liaison d'un électron étant caractéristique de l'atome, la S.P.X. permet de faire rapidement l'analyse qualitative des éléments présents et même de préciser leur degré d'oxydation dans la molécule. La sensibilité de cette méthode généralement moyenne peut être grande pour certains éléments (25) et Siegbahn a détecté la présence d'un atome de cobalt parmi les 180 atomes de la vitamine B<sub>12</sub> (2). La surface du pic obtenu pour un niveau électronique d'un élément est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément caractérisés par cette énergie dans la molécule (cf. figure 4, 2 pics d'intensité relative 1 : 2 sur le spectre C 1s de l'acétone; 2 pics d'égale intensité sur le spectre N 1s du nitro-3 benzène-sulfonamide) : l'analyse quantitative est donc possible. Comme d'autres facteurs que la concentration de l'élément interviennent (section efficace de photoionisation, atténuation du flux de photoélectrons au cours du trajet parcouru dans la matière, efficacité du détecteur en fonction de l'énergie du photoélectron...), il est nécessaire de calibrer le spectromètre avant de procéder à des mesures quantitatives. Enfin, seule la surface de

d'un gaz (CF<sub>4</sub> par exemple pour l'étude du carbone). Dans le cas des solides isolants ou semi-conducteurs, l'émission de photoélectrons provoque l'apparition d'une charge positive à la surface de l'échantillon, ce qui peut amener un déplacement des pics du spectre. Plusieurs méthodes ont été proposées pour corriger cet effet de charge (19). Un étalon d'énergie peut être ajouté à l'échantillon (mélange mécanique de graphite, évaporation sous vide d'une mince couche d'or); le pic de carbone de contamination provenant d'un léger dépôt d'huile de pompe à vide sur la surface de l'échantillon, souvent utilisé comme étalon pour les échantillons minéraux (20) est généralement confondu avec l'un des pics de carbone des produits organiques. Dans la mesure du possible, il est donc souhaitable de repérer les énergies de liaison des électrons par rapport à celle connue caractérisant l'un des atomes de la molécule étudiée.

Une autre difficulté inhérente aux composés organiques est que les déplacements chimiques peuvent être faibles et la déconvolution des spectres souvent nécessaire peut conduire à des résultats peu sûrs. A titre d'exemple, nous pouvons citer le cas de la thymine (21) : à partir du spectre du carbone 1s (figure 1), cinq valeurs d'énergies de liaison des électrons (ou potentiels d'ionisation) ont été déterminées entre 284,7 et 287,8 eV (22).

L'utilisation d'un monochromateur permet néanmoins d'améliorer la résolution des spectres de photoélectrons (23) (figure 2). La largeur naturelle à mi-hauteur de la bande résultant de la superposition des raies K $\alpha_1$  et K $\alpha_2$  qui est de 0,95 eV pour l'aluminium (figure 3) (soit de 1,10 eV environ sur le spectre photoélectronique) est réduite à 0,20 eV par l'utilisation du monochromateur (soit 0,50 eV environ sur le spectre de photoélectrons).

Malgré les difficultés techniques qui viennent d'être exposées, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X peut être un outil précieux pour les chimistes organiciens.

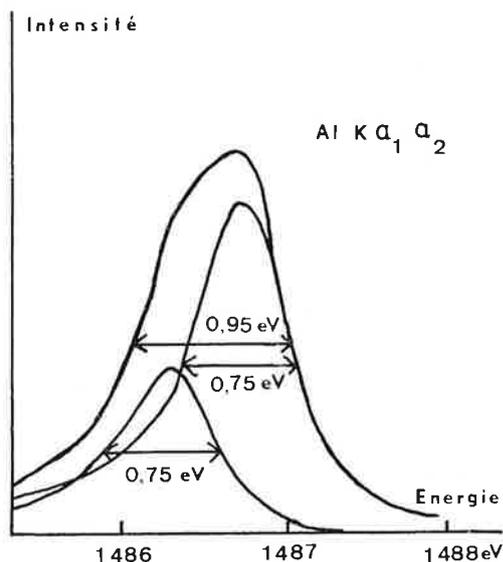


Figure 3.  
Doublet K $\alpha_1\alpha_2$  de l'aluminium, Siegbahn (2).

l'échantillon est analysée par cette technique (les électrons éjectés proviennent d'une profondeur inférieure à 100 Å (2)) et les résultats obtenus ne concordent avec ceux de l'analyse pondérale que dans la mesure où la composition de la surface reflète celle du cœur de l'échantillon.

### 2. Corrélation entre les déplacements chimiques expérimentaux et les charges calculées pour différents atomes

Les études systématiques effectuées sur les composés organiques ont montré comment les déplacements chimiques observés pour les atomes de carbone, azote, oxygène, phosphore, soufre, ..., dépendaient de l'environnement de l'atome considéré.

#### Carbone

Parmi les travaux portant sur l'étude du spectre du carbone de différentes fonctions chimiques, nous citerons ceux de Siegbahn et coll. (18) pour l'état d'hybridation sp<sup>3</sup> dans les composés saturés (amines, alcools, éthers, dérivés halogénés), l'état d'hybridation sp<sup>2</sup> dans le

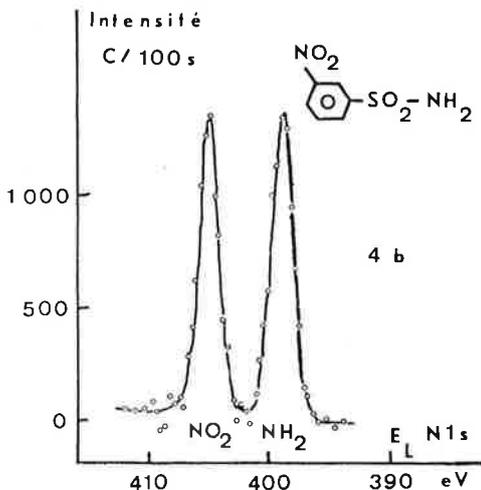
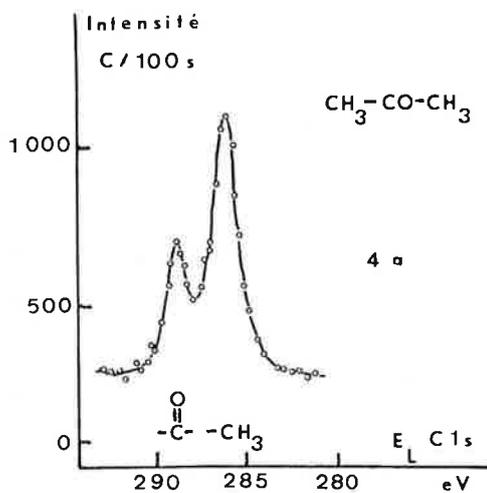


Figure 4.  
 a. Spectre C 1s de l'acétone, Siegbahn (3).  
 b. Spectre N 1s du nitro-3 benzènesulfonamide, Siegbahn (35).

groupement carbonyle (aldéhydes, cétones, acides, esters, amides) et les composés aromatiques, puis l'état d'hybridation  $sp$ . La figure 5 donne l'énergie de liaison de l'électron 1s du carbone de différentes

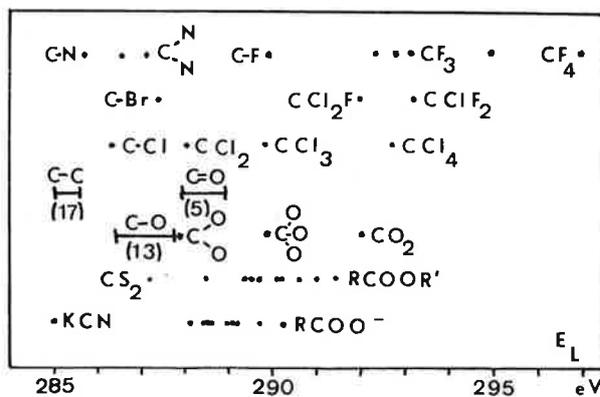


Figure 5.  
 Énergies de liaison C 1s pour divers groupements fonctionnels. Valeurs de Siegbahn (18) rassemblées par Hercules (11). Le nombre de composés utilisés pour les corrélations est indiqué entre parenthèses.

fonctions et la figure 6 montre que les déplacements chimiques se corrént sur la même droite en fonction de la charge  $q_p$  (calculée par la méthode de Pauling) quel que soit l'état d'hybridation du carbone.

Il en est de même pour la relation entre le déplacement chimique expérimental et le déplacement chimique calculé à partir des charges obtenues par la méthode CNDO et en tenant compte du potentiel moléculaire. Siegbahn (18) montre qu'il y a additivité de l'effet des substituants et que le déplacement chimique peut être évalué empiriquement, sans avoir recours à des calculs compliqués, en faisant la somme des déplacements chimiques induits par les différents groupes substituant le carbone. Ceci est valable lorsque les substituants peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres. Des hydrocarbures simples ont également été étudiés (26) ainsi que des hétérocycles à 5 atomes saturés (27) ou non (28), des composés aromatiques et leurs dérivés perfluorés (29), des pseudohalogènes (30), les dérivés fluorés de petites molécules (31), des fluorobenzènes (32), ... et récemment les chlorobenzènes (33).

#### Azote

Diverses corrélations entre l'énergie de liaison de l'électron 1s de l'azote et la charge calculée ont été rapportées. Pour Hollander (34), la répartition des anions et des molécules neutres sur 2 droites est un artefact de la méthode de calcul des charges (CNDO). Siegbahn et coll. (35) obtiennent une corrélation non linéaire pour une série de 27 composés organiques (figure 7). Les déviations observées pour 4 composés sont expliquées par l'incertitude sur le calcul de la charge (méthode de Pauling).

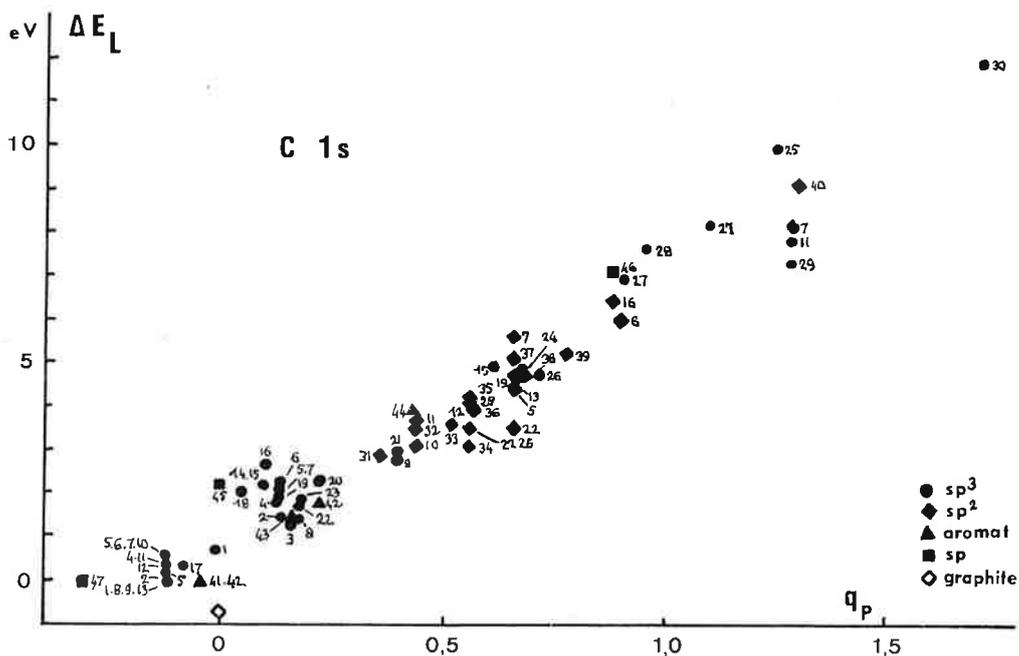


Figure 6.  
 Déplacement chimique pour C 1s en fonction du paramètre de charge calculé suivant la méthode de Pauling, Siegbahn (18).

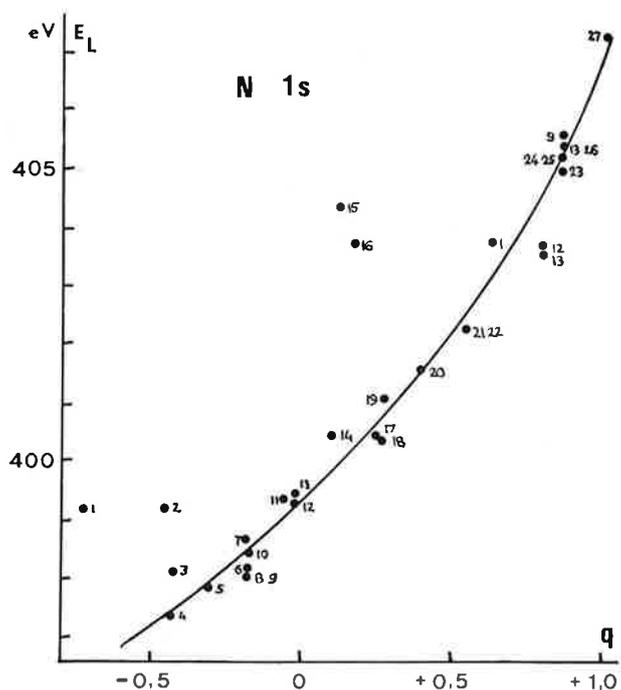


Figure 7.  
Énergie de liaison N 1s en fonction de la charge calculée, Siegbahn (35).

Pour certains composés tels que la *p*-nitroaniline, un 2<sup>e</sup> pic est obtenu à côté de celui attendu pour le groupement —NO<sub>2</sub> et le produit se décolore : ce sont des exemples de décomposition sous l'influence du rayonnement X.

Hercules (10) a corrélé les données de Siegbahn (35) pour l'énergie de liaison 1s de l'azote avec la fonction azotée présente dans la molécule (figure 8). Il a également étudié systématiquement une soixantaine de composés à ammonium quaternaire, de façon à mettre en évidence l'influence de divers facteurs (substituants, contre-ion, basicité, ...) (36).

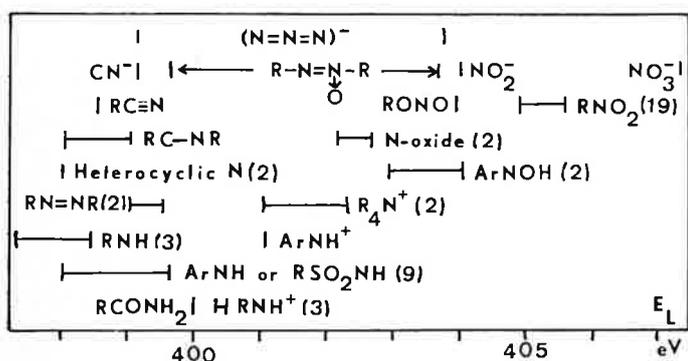


Figure 8.  
Énergies de liaison N 1s pour diverses fonctions azotées. Valeurs de Siegbahn (35) rassemblées par Hercules (10). Le nombre de composés utilisés pour la corrélation est indiqué entre parenthèses.

#### Phosphore

Pelavin (37) n'obtient pas de corrélation entre l'énergie de liaison de l'électron 2p du phosphore et la charge calculée par différentes variantes de la méthode de Hückel étendue : il en conclut que la méthode de calcul, satisfaisante pour l'atome d'azote, n'est pas utilisable pour le phosphore. De même, l'étude des sels de phosphonium quaternaires effectuée par Hercules (38) montre l'absence de corrélation entre le déplacement chimique et l'électronégativité du substituant, même lorsque des corrections sont faites pour tenir compte de l'influence du contre-ion. Cependant, une relation linéaire existe entre le déplacement chimique observé et la somme des déplacements partiels caractéristiques des groupes substituant le phosphore pour une série de 49 composés organophosphorés (39) (figure 9).

#### Soufre

C'est probablement l'élément qui a été le plus étudié dans les composés organiques par spectrométrie de photoélectrons. Siegbahn et coll. (40)

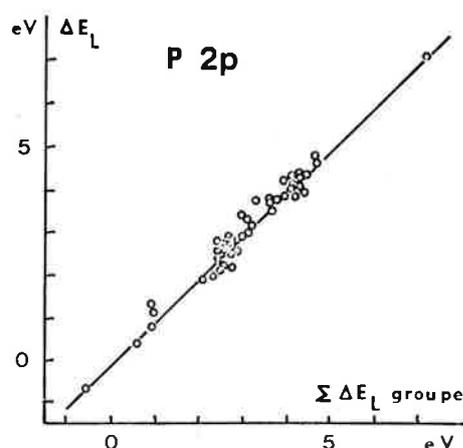


Figure 9.  
Déplacement chimique global observé en fonction de la somme des déplacements chimiques des groupes pour P 2p, Hedman (39).

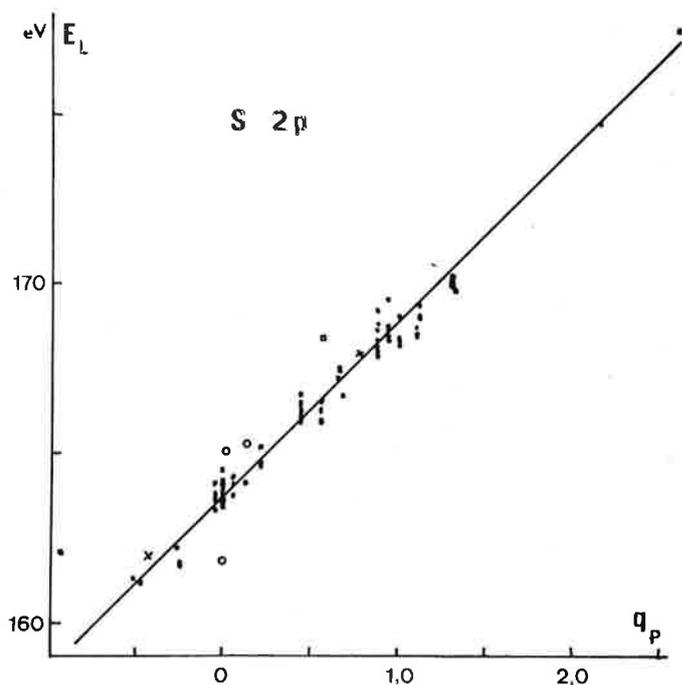


Figure 10.  
Énergie de liaison S 2p en fonction du paramètre de charge, Siegbahn (40).

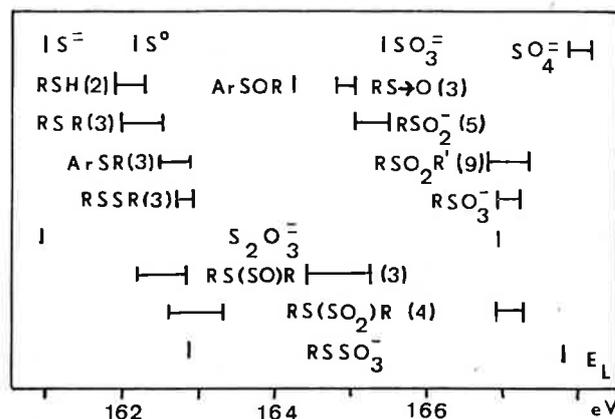


Figure 11.  
Énergie de liaison S 2p pour différentes fonctions. Valeurs de Siegbahn (2) rassemblées par Hercules (10). Le nombre de composés utilisés pour les corrélations est indiqué entre parenthèses.

ont corrélé l'énergie de liaison de l'électron  $2p$  du soufre et la structure de 136 composés organiques contenant du soufre. L'influence de la structure est discutée en terme de charge atomique calculée d'après la méthode de Pauling : une relation linéaire est obtenue entre l'énergie de liaison et le paramètre de charge  $q_p$  (figure 10).

La figure 11 montre comment l'énergie de liaison de l'électron  $2p$  du soufre dépend du degré d'oxydation de cet atome pour différentes fonctions.

### Oxygène

Pour l'atome d'oxygène, une corrélation entre l'énergie de liaison de l'électron  $1s$  et la charge calculée existe (2), mais le déplacement chimique maximal observé est faible (4 eV seulement, tandis qu'il est de 8 eV pour le soufre et le phosphore, 12 eV pour l'azote et le carbone). Un pic correspondant à des composés oxygénés adsorbés (probablement  $H_2O$ ) est toujours présent dans les spectres des solides étudiés en S.P.X.

### 3. Étude des liaisons chimiques

L'énergie de liaison d'un électron d'une couche profonde d'un atome étant reliée à la charge portée par cet atome, la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est utilisée pour l'étude des liaisons chimiques.

Siegbahn et coll. (40) ont fait une étude approfondie de la liaison entre le soufre et l'oxygène. En comparant l'énergie de liaison  $O 1s$  dans le groupement sulfoxyde à celle de  $O 1s$  dans un groupement  $X = O$  de référence contenu dans la même molécule ( $\text{>C=O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COO}^-$ ), ils trouvent pour le groupement sulfoxyde une polarité comparable à celle du carbonyle. De l'étude des énergies de liaison  $O 1s$  et  $S 2p$  dans les dérivés plus ou moins oxydés du soufre, ils déduisent que les sulfones sont plus polaires que les sulfoxydes. Le spectre  $O 1s$  des sulfinates et des sulfonates ressemble à celui des carboxylates. Dans les esters sulfureux et les sulfates d'alcoyle, deux types d'oxygène se distinguent. L'obtention d'énergies de liaison  $S 2p$  voisines dans les sulfoxydes et les sulfonium est expliquée par l'influence du contre-ion associé au sulfonium. La polarité de la liaison entre le soufre et l'azote a été étudiée dans les sulfimides (41).

La délocalisation d'une charge peut être également mise en évidence par S.P.X. La corrélation obtenue par Siegbahn et coll. (35) entre l'énergie de liaison de l'électron  $1s$  et la charge calculée pour l'atome d'azote (figure 7) leur a permis d'évaluer le pourcentage de conjugaison dans diverses molécules. Pour l'aniline, par exemple, les charges calculées pour les deux formes limites sont  $-0,42$  et  $+0,10$ ; la charge qui correspond sur la courbe à l'énergie de liaison expérimentale ( $E_L = 398,6$  eV) est  $-0,14$ ; le pourcentage de conjugaison est donc de 54%. L'influence de la conjugaison sur le spectre « E.S.C.A. » a été étudiée dans des dérivés sulfurés du nitrobenzène (42). D'après les travaux de Mateescu (43), le spectre  $C 1s$  présente deux pics ( $E_L = 285,2$  et  $288,6$  eV) d'intensité relative 3 : 1 pour le cation *t*-butyle et un pic seulement ( $E_L = 284,7$  eV) pour les cations trityle et propylum, ce qui montre la délocalisation de la charge positive dans ces derniers. Le même auteur a apporté un argument en faveur de la structure non classique pour le cation norbornyle en comparant les spectres  $C 1s$  des cations cyclopentyle, méthyl-cyclopentyle, *z*-butyle, méthyl-2 norbornyle et norbornyle (44).

Le caractère zwitterionique d'hétérocycles peut être évalué par interpolation entre les déplacements chimiques calculés pour différentes structures limites ou entre les déplacements obtenus pour des composés modèles. A titre d'exemple cf. (13) et (45).

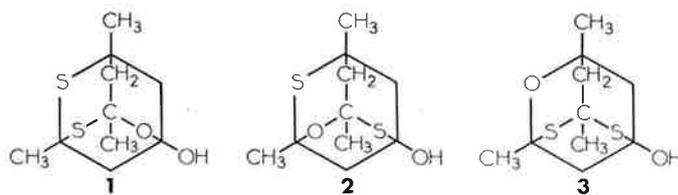
La liaison hydrogène dans les acides carboxyliques à l'état solide est facilement mise en évidence en comparant le spectre  $O 1s$  de l'acide en phase solide (1 pic) à celui obtenu en phase gazeuse (2 pics) (3). Le spectre  $N 1s$  du bis-diméthyl-amino-1,8 naphthalène monoprotoné étudié à l'état solide montre la non équivalence des deux atomes d'azote (46).

Enfin, la S.P.X. a été utilisée pour l'étude des liaisons dans les complexes. Blackburn et coll. (47) ont trouvé que l'énergie de liaison  $P 2p$  dans des complexes du platine contenant le groupement triphénylphosphine comme ligand est proche de celle déterminée dans la triphénylphosphine libre. Ils en déduisent que le «  $\pi$  back donation » d'électrons du métal compense le déplacement d'électrons qui se fait du phosphore vers le métal par la liaison. Siegbahn et coll. (48) ont également mis en évidence le transfert de charge entre le métal et les ligands et déterminé le degré d'oxydation du métal dans des complexes organophosphorés du platine.

### 4. Détermination des structures

La spectrométrie de photoélectrons est un outil complémentaire des autres méthodes physiques (R.M.N., I.R., ...) pour la détermination des structures des molécules.

L'un des premiers problèmes de structure résolu par « l'E.S.C.A. » est celui discuté par Hedman (49). Le produit de la réaction de la pentanedione-2,4 avec  $H_2S$  dans HCl concentré peut *a priori*, avoir les structures suivantes :



La R.M.N. et la spectrométrie de masse permettent de retenir les formules 1 et 3. A partir de composés modèles, le spectre  $C 1s$  a été calculé pour 1 et 3. La comparaison du spectre observé avec les spectres calculés permet de retenir la structure 1 pour le produit de la réaction (figure 12).

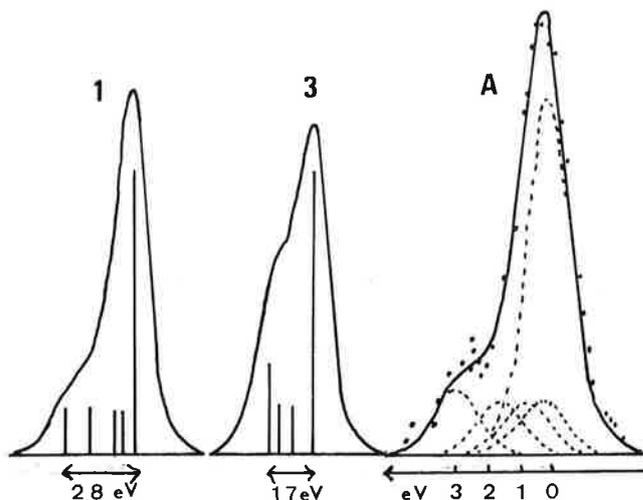


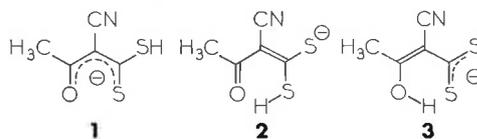
Figure 12.

Spectres  $C 1s$  calculés pour les structures 1 et 3 et spectre observé (A).

L'étude du cation azonium montre que la structure classique est à retenir (50). Le spectre de R.M.N. du tétraméthyl-2,4,2',4' azobenzène protoné présente un pic attribué aux protons du groupement *o*-méthyle. Si les groupements méthyle sont remplacés par des groupements méthoxy, deux pics sont attribuables aux protons du groupement *o*-méthoxy, ce qui prouve la dissymétrie du cation; or dans ce cas, une liaison hydrogène ralentit le passage du proton d'un atome d'azote sur l'autre. La S.P.X., méthode d'ionisation très rapide ( $10^{-16}$  s), a permis, après déconvolution du spectre  $N 1s$ , de mettre en évidence la présence de deux atomes d'azote différents dans l'azobenzène protoné.

La S.P.X. a été utilisée pour confirmer les résultats de la spectroscopie I.R. dans l'identification des produits obtenus par action du sulfure de carbone sur des composés à méthylène actif (51). Par exemple,

le spectre  $S 2p$  du composé  $\left[ \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(\text{NC}) = \text{C}(\text{SH}) \right]^{\ominus} \text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}$  pour lequel trois structures sont possibles :



montre la présence de deux atomes de soufre portant une même charge. La structure 1 est à exclure, ainsi que la structure 2, même si la charge négative était localisée sur l'oxygène car l'énergie de liaison observée est très différente de celle déterminée pour  $S 2p$  dans

La structure 3 est à retenir, en accord avec les données I.R. qui révèlent la présence d'un énol.

L'étude d'une série de 8 isocoumarines, thioisocoumarines et isoquinoléines a montré que l'atome d'azote (ou de soufre) du cycle se différencie de l'atome d'azote (ou de soufre) doublement lié à la

fois par l'énergie de liaison de l'électron 1s (ou 2p) et par l'intensité du pic (52).

La structure de polymères fluorés a été étudiée par S.P.X. (53), ainsi que les modifications de la surface du Téflon après que celui-ci ait subi différents traitements (54).

## 5. Corrélation des énergies de liaison avec d'autres grandeurs physiques

### Corrélation entre déplacements chimiques dans les énergies de liaison des électrons des couches profondes et déplacements chimiques en R.M.N.

Ce type de relation a été observé dans certains cas (55), en particulier entre l'énergie de liaison C 1s et le déplacement chimique en R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  pour des composés de structure très voisine : carbocations (56), halométhane (57-58) (1 corrélation par halogène). Une relation linéaire existe entre l'énergie de liaison P 2p et le déplacement chimique en R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  pour les sels de phosphonium (38). Basch a montré qu'il y a une relation théorique entre l'énergie de liaison des électrons des couches profondes d'un atome et la contribution diamagnétique au déplacement chimique en R.M.N. (59).

### Corrélation entre le potentiel d'ionisation d'une couche profonde et le potentiel d'ionisation d'une couche de valence

Pour les iodures d'alcoyle, Shirley et coll. (60) obtiennent une relation linéaire entre l'énergie de liaison de l'électron  $3d_{5/2}$  de l'iode et le potentiel d'ionisation d'un doublet libre de l'iode (couche  $5p_{1/2}$ ) déterminé par spectrométrie de photoélectrons induits par U.V. La déviation observée pour l'acide iodhydrique mesure l'hyperconjugaison dans les iodures d'alcoyle (déstabilisation de 0,14 eV pour la couche  $5p_{1/2}$  de l'iode). La pente de la droite ( $p = 1,22$ ) a été initialement interprétée par une plus grande sensibilité des électrons des couches profondes aux effets inductifs des substituants à cause de la plus faible distance qui les sépare des électrons de liaison. Récemment, une autre interprétation de la variation de l'énergie

de liaison des électrons  $3d_{5/2}$  de l'iode a été donnée (61). Shirley décompose la photoionisation en deux étapes virtuelles. La première étape consiste en la formation d'un cation dans lequel la charge est très localisée; la variation de l'énergie pour ce processus lorsqu'on passe d'un composé à un autre est due à la variation de l'effet inductif. La deuxième étape est la relaxation de la charge sur l'ensemble de la molécule, conduisant l'ion à l'état final; la différence d'énergie associée à ce processus dans deux composés est due à une polarisation interne différente pour chacune des molécules. Dans le cas des iodures d'alcoyle, ce sont les effets de polarisation interne qui seraient dominants.

### Corrélation des énergies de liaison avec l'affinité pour le proton

Shirley et coll. (61) en faisant l'analogie entre le processus d'ionisation d'une couche profonde :



et le processus de protonation :



prévoient que le déplacement chimique pour O 1s dans les alcools ou N 1s dans les amines est égal, au signe près, à la différence d'affinité pour le proton entre les deux composés considérés. Ils obtiennent effectivement une relation linéaire, de pente égale à un, entre l'affinité pour le proton et l'énergie de liaison O 1s des alcools ou N 1s des amines déterminées en phase gazeuse. Le déplacement chimique en S.P.X. est donc une mesure relative des basicités selon Brønsted. La corrélation affinité pour le proton-énergie de liaison O 1s a été étendue à des composés autres que les alcools : aldéhydes, cétones, acides, esters,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  (62). Le spectre O 1s des esters permet de déterminer deux énergies de liaison. C'est la valeur la plus faible, attribuée à l'oxygène cétonique par comparaison avec les valeurs obtenues pour d'autres composés, qui se corrèle avec l'affinité pour le proton. On peut donc prévoir que la protonation d'un ester se fera sur l'oxygène cétonique.

## Conclusion

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X permet l'analyse élémentaire qualitative; elle permet, de plus, de préciser le degré d'oxydation des atomes. Dans certaines conditions, l'analyse quantitative est possible. Cette technique apporte des informations précieuses sur les liaisons chimiques et se révèle complémentaire des autres méthodes physiques dans la détermination de la structure d'un composé organique.

Cependant, il est nécessaire d'insister sur le fait que seule la surface plus ou moins contaminée (carbone et oxygène de contamination) de l'échantillon solide est analysée et les informations recueillies ne reflètent pas obligatoirement les propriétés de cœur de l'échantillon. De plus, les produits peuvent se décomposer sous l'influence des rayons X. Enfin, l'utilisation de cette technique en chimie organique est limitée par la résolution qui est actuellement souvent insuffisante pour mettre en évidence de faibles déplacements chimiques.

## Bibliographie

- (1) N. Svartholm et K. Siegbahn, *Arkiv. Mat. Astrom. Fys.*, 1946, 33 A, 21.
- (2) K. Siegbahn et al., Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Almquist and Wiksells. Uppsala, 1967.
- (3) K. Siegbahn et al., E.S.C.A. applied to Free Molecules, North Holland/American Elsevier, Amsterdam, New York, 1969.
- (4) D. A. Shirley, *Advances in Chemical Physics*, 1973, 23, 85.
- (5) a) Proceedings of the International Conference held at Asilomar, Pacific Grove, Sept. 7-10, 1971, D. A. Shirley (ed.), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972.  
b) Proceeding of the International Conference held in Namur, Belgium, April 16-19, 1974, R. Caudano and J. Verbist (ed.), Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, 1974.
- (6) J. P. Contour, *L'actualité chimique*, 1973, 4, 8.
- (7) a) P. Abelard et V. Gabis, *L'actualité chimique*, 1975, 8, 24.  
b) G. Hollinger et Tran Minh Dic, *L'actualité chimique*, 1975, 9, 15.  
c) J. Grimblot, *L'actualité chimique*, 1975, 10, 10.
- (8) D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1972, 44 (5), 106 R.
- (9) D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1974, 46 (5), 133 R.
- (10) D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1970, 42 (1), 20 A.
- (11) S. H. Hercules et D. M. Hercules, *Rec. Chem. Progr.*, 1971, 32 (4), 183.
- (12) D. T. Clark, *Ann. Rep. Progr. Chem. section B*, 1971, 68 (43), 91.

Néanmoins, l'utilisation de monochromateurs pour réduire la largeur du rayonnement X, donc améliorer la résolution (23), le perfectionnement de diverses parties du spectromètre (source, analyseur, détecteur) (63) et des méthodes de déconvolution (64), le développement des mesures en solution (17) permettent d'entrevoir un élargissement de champ d'application de l'« E.S.C.A. » aux problèmes chimiques (24), en particulier l'étude des mécanismes réactionnels par la mise en évidence d'intermédiaires réactionnels de très courte durée de vie.

Je remercie M. le Professeur G. Mouvier de m'avoir accueillie dans le Laboratoire de physico-chimie instrumentale pour un stage. Je remercie également ses collaborateurs qui m'ont initiée à la spectrométrie de photoélectrons et, tout particulièrement, M. J. P. Contour qui m'a encouragée à rédiger ce mémoire et a bien voulu, ainsi que M. P. Carlier, relire et critiquer le manuscrit.

- (13) B. Lindberg, Colloq. Spectrosc. Int. Plenary Lect. Rep. XVI, Heidelberg, 4-9 octobre 1971, Adam Hilger Ltd, London, 1972, p. 95.
- (14) C. Nordling, *Angew. Chem. int. Edit.*, 1972, 11 (2), 83.
- (15) Photoelectron Spectroscopy of Molecules, *Discuss. Faraday Soc.*, 1972, 54.
- (16) J. M. Dereppe, R. Touillaux, A. Schanck et M. Van Meerssche, *Ind. Chem. Belg.*, 1973, 38, 247.
- (17) a) H. Siegbahn and K. Siegbahn, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1973, 2, 319.  
b) H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve and K. Siegbahn, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1975, 7, 411.  
c) H. Fellner-Feldegg, H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve and K. Siegbahn, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1975, 7, 421.
- (18) U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1970, 2, 70.
- (19) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndsson, M. Klasson et R. Nilsson, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1973, 2, 295.
- (20) J. P. Contour et G. Mouvier, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1975, 7, 85.
- (21) C. R. Brundle, *Applied Spectrosc.*, 1971, 25, 18.
- (22) M. Barber and D. T. Clark, *Chem. Comm.*, 1970, p. 24.
- (23) U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark et K. Siegbahn, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, 2, 405.

- (24) K. Siegbahn, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, **5**, 3.
- (25) C. D. Wagner, *Anal. Chem.*, 1972, **44** (6), 1050.
- (26) D. T. Thomas, *J. chem. Phys.*, 1970, **52** (3), 1373.
- (27) G. Maccagnani, A. Mangini et S. Pignataro, *Tetrahedron Letters*, 1972, **36**, 3853.
- (28) U. Gelius, C. J. Allan, G. Johansson, H. Siegbahn, D. A. Allison et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1971, **3**, 237.
- (29) D. T. Clark, D. B. Adams et D. Kilcast, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **13**, 439.
- (30) P. Baybritt, W. N. E. Meredith, M. F. Guest et V. R. Saunders, *Mol. Physics*, 1973, **25** (5), 1011.
- (31) D. W. Davis, M. S. Banna et D. A. Shirley, *J. chem. Phys.*, 1974, **60** (1), 237.
- (32) D. W. Davis, D. A. Shirley et T. D. Thomas, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 6565.
- (33) D. T. Clark, D. Kilcast, D. B. Adams et W. K. R. Musgrave, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1975, **6**, 117.
- (34) J. M. Hollander, D. N. Hendrickson et W. L. Jolly, *J. chem. Phys.*, 1968, **49**, 3315.
- (35) R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericsson, J. Hedman, C. Nordling et K. Siegbahn, *Ark. Kemi*, 1968, **28** (19), 257.
- (36) J. Jack et D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, **43** (6), 729.
- (37) M. Pelavin, D. N. Hendrickson, J. M. Hollander et W. L. Jolly, *J. phys. Chem.*, 1970, **74**, 1116.
- (38) W. E. Swartz Jr. et D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, **43** (8), 1066.
- (39) J. Hedman, M. Klasson, B. J. Lindberg et C. Nordling, Réf. 5a, p. 681.
- (40) B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1970, **1**, 286.
- (41) C. E. Mixan et J. B. Lambert, *J. org. Chem.*, 1973, **38** (7), 1350.
- (42) B. J. Lindberg et K. Hamrin, *Acta chem. scand.*, 1970, **24**, 3661.
- (43) G. A. Olah et D. G. Mateescu, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 7231.
- (44) G. A. Olah, G. D. Mateescu et J. L. Riemenschneider, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 2529.
- (45) M. Patsch et P. Thieme, *Ang. Chem. int. Edit.*, 1970, **10** (8), 569.
- (46) E. Haselback, A. Henriksson, F. Jachimowicz et J. Wirz, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55** (5), 1757.
- (47) J. R. Blackburn, N. Nordberg, F. Stevie, R. G. Albridge et M. M. Jones, *Inorg. Chemistry*, 1970, **9**, 2374.
- (48) C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling et K. Siegbahn, *J. amer. chem. Soc.*, 1971, **93**, 1904.
- (49) J. Hedman, P. F. Heden, R. Nordberg, C. Nordling et B. J. Lindberg, *Spectrochim. Acta*, 1970, **26** A, 761.
- (50) E. Haselback, A. Hendricksson, A. Schmelzen et H. Berthou, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56** (2), 705.
- (51) H. Kolind-Andersen, L. Dalgaard, L. Jensen et S. O. Lawesson, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1973, **92**, 1169.
- (52) J. Escard, G. Mavel, N. Lozac'h et L. Legrand, *Tetrahedron Letters*, 1973, **3**, 249.
- (53) D. T. Clark, D. Kilcast et D. B. Adams, Réf. 15, p. 182.
- (54) W. M. Riggs et D. W. Dwight, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, **5**, 447.
- (55) B. J. Lindberg, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, **5**, 149.
- (56) G. D. Mateescu et J. L. Riemenschneider, Réf. 5a, p. 661.
- (57) U. Gelius, G. Johansson, H. Siegbahn, C. J. Allan, D. A. Allison, J. Allison et K. Siegbahn, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1972/1973, **1**, 285.
- (58) D. Zeroka, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **14**, 471.
- (59) H. Basch, *Chem. Phys. Letters*, 1970, **5**, 337.
- (60) J. A. Hashmall, B. E. Mills, D. A. Shirley et A. Streitwieser Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 4445.
- (61) R. L. Martin et D. A. Shirley, *J. amer. chem. Soc.*, 1974, **96**, 5299.
- (62) T. X. Carroll, J. R. Smith et T. D. Thomas, *J. amer. chem. Soc.*, 1975, **97**, 659.
- (63) H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier et K. Siegbahn, *J. Electr. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, **5**, 643.
- (64) H. Ebel et N. Gurker, *J. Elect. Spectrosc. relat. Phenomena*, 1974, **5**, 799.