

TEMPO

Photoémission à pression proche de l'ambiante et sciences de l'environnement

Où vont les ions à l'interface vapeur-solution ?

Grâce à un équipement développé sur la ligne TEMPO par l'équipe « Surfaces fonctionnelles et environnementales » du Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (UPMC, Paris), il est possible de faire des mesures de photoémission induite par rayons X à des pressions beaucoup plus élevées que celles de l'ultra vide (10^{-10} mbar), et pouvant atteindre 20 mbar. De quoi se rapprocher des conditions de la « vie réelle », et permettre par exemple des applications en sciences de l'environnement.

Lorsque des rayons X monochromatiques sont envoyés sur un échantillon, des électrons sont émis dans le vide. La mesure de leur énergie cinétique permet, par conservation de l'énergie, de mesurer l'énergie d'ionisation des niveaux électroniques dont ils proviennent. La distribution en énergie des photoélectrons, mesurée à haute résolution (< 1 eV), fournit de précieuses informations sur les espèces atomiques présentes mais aussi sur leur environnement chimique. Cette découverte a valu à Kai Siegbahn le prix Nobel de Physique en 1981. La technique, appelée X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS), est devenue l'un des outils majeurs d'étude des surfaces. En effet, dans la matière condensée, le parcours moyen inélastique des photoélectrons λ , qui détermine la profondeur sondée, peut être très court (pour une énergie cinétique entre 50 et 100 eV, λ est de quelques couches atomiques). Le caractère accordable du rayonnement synchrotron, joint à son intensité, en font la source de choix des études de photoémission. Jusqu'à une date récente, la XPS a été limitée à des études de surface en conditions d'ultra vide ($< 10^{-8}$ mbar)

rendant impossible l'étude des interfaces gaz/matière condensée. Toutefois, une véritable percée technologique a permis de porter la pression maximale d'utilisation dans la gamme des 20 mbars (\sim pression de vapeur de l'eau, à t° ambiante). Ainsi le fossé de pression entre l'ultravide et les surfaces de la « vie réelle », celles de la catalyse ou de la chimie environnementale, peut-il être enfin franchi.

Pour que la pression monte...

Dans les nouveaux spectromètres fonctionnant à pression proche de l'ambiante (near ambient pressure XPS, NAP-XPS), la distance entre la surface à étudier et l'analyseur est de l'ordre de 1 mm seulement, afin de minimiser la diffusion inélastique des électrons par la phase gazeuse. Il faut aussi assurer un pompage très efficace des lentilles d'entrée de l'analyseur, pour passer très rapidement de 20 mbar dans la chambre d'analyse à 10^{-8} mbar au niveau de la détection. Une exploitation ingénieuse de l'optique électronique, c'est-à-dire de ses points focaux, permet de diviser la lentille en trois compartiments de pompage. Les



Figure 1. Gouttelettes d'eau formées sur une surface d'or dans la chambre d'analyse pendant l'acquisition ($P = 8$ mbar, $T = 278$ K). Les rayons X mous de la ligne TEMPO arrivent par la droite. La buse conique, percée d'un orifice de 0,3 mm et pointant sur la gouttelette, est approchée à une distance de 1 mm [réf.1].

photoélectrons émis depuis la surface de l'échantillon sont récoltés à travers un orifice d'environ 0,3 mm de diamètre percé dans une « buse » conique (Fig. 1). Les contraintes géométriques (distance surface/échantillon, diamètre de l'orifice) imposent que le spot X soit de petite taille pour que le maximum d'électrons soit récolté : le diamètre de faisceau de 0,1 mm, obtenu sur la 2^e branche de la ligne TEMPO, répond à cette demande. En outre, le grand flux de photons compense l'atténuation du signal par la phase gazeuse. Le fonctionnement de la NAP-XPS est donc optimisé sur synchrotron et la ligne TEMPO, par sa stabilité positionnelle, sa gamme énergétique (50 à 1500 eV) et son flux, est parfaitement adaptée à ce type d'expérience.

Un équipement spécifique et unique

L'une des spécificités de l'équipement du Laboratoire de Chimie Physique, Matière et Rayonnement (LCPMR) installé sur TEMPO réside dans un dispositif d'introduction du faisceau dit « sans-fenêtre » isolant la chambre d'analyse de la ligne de lumière, qui doit rester sous ultra-haut vide. En effet, le faisceau X de la ligne passe par une série de compartiments pompés de façon différentielle. Le flux de photons incident n'est alors pas atténué par les seuils d'absorption des éléments constitutifs des membranes de nitrure de silicium ou d'aluminium. L'optique électronique de la détection, spécialement conçue pour la NAP-XPS, est caractérisée par des résolutions en angle et en énergie comparables à celles d'un dispositif ultra-vide « classique ». L'une des applications principales de l'équipement est l'étude de réactions catalytiques à des pressions comparables à celles utilisées dans les réacteurs réels. Toutefois, l'exemple décrit ci-dessous correspond à une application originale en chimie environnementale.

Reproduction d'aérosols marins sur TEMPO

Pendant longtemps, les surfaces des solutions électrolytiques ont été vues comme des surfaces appauvries en ions, proches de celle de l'eau pure (modèle d'Onsager-Samaras). Cependant, ces dix dernières années la théorie et les expériences en ont donné une image très différente, avec une séparation des ions à la surface de l'eau, les « gros » ions halogènes tendant à s'accumuler à l'interface liquide/vapeur. Cette observation est très pertinente dans les systèmes environnementaux : la ségrégation des ions à la surface des aérosols marins a un impact très fort en chimie atmosphérique. Comme il s'agit d'étudier la surface de solutions salines, de l'eau liquide est condensée à la surface d'un substrat d'or sur lequel un sel est déposé. L'échantillon est refroidi à 8°C. Lorsque la vapeur d'eau est introduite dans la station expérimentale sous une pression de 8 mbar, on observe une déliquescence des cristaux de sels jusqu'à ce que des gouttelettes liquides se forment (fig 1). La solution est prête à être étudiée. Il est alors possible d'obtenir des informations sur le profil de distribution des ions, depuis la surface de l'eau jusqu'aux couches plus profondes, en jouant avec l'énergie cinétique des électrons (déterminée par l'énergie d'excitation $h\nu$ des photons), et donc avec leur libre parcours moyen inélastique λ . Ce procédé, utilisé classiquement pour déterminer un profil atomique dans un solide, peut ainsi être facilement appliqué aux solutions. La figure 2 présente la fenêtre énergétique des orbitales Na 2p / O 2s. Il est ainsi possible d'identifier les électrons provenant des atomes de sodium et ceux provenant de l'oxygène de l'eau. Une série de mesures est faite en changeant l'énergie des photons (l'énergie cinétique des électrons émis). Plus l'énergie cinétique des photoélectrons est élevée, plus la profondeur sondée est grande. On observe alors que le rapport d'intensité des niveaux Na 2p et O 2s varie avec l'augmentation de l'énergie cinétique des photoélectrons. Après avoir pris en compte les variations de section efficace de photoémission, les données montrent que ce changement d'intensité relative résulte essentiellement de l'accumulation d'ions

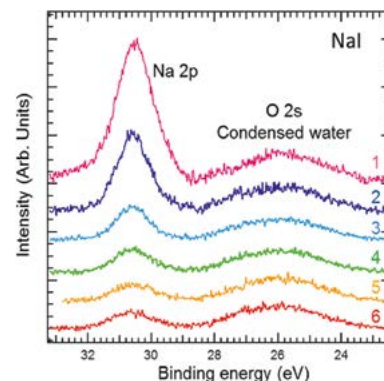


Figure 2. Spectres XPS Na 2p and O 2s d'une solution de NaI saturée, mesurés à différentes énergies de photons. Le substrat d'or est polarisé à -40 V (pour éliminer la composante O 2s de l'eau vapeur). L'humidité relative est de 95% ($P = 8$ mbar, $T = 278$ K). Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic O 2s, et un déplacement vertical (en intensité) est ajouté pour rendre la figure plus lisible. L'énergie de liaison est rapportée au niveau de Fermi du substrat d'or. (1) $h\nu = 200$ eV, $\lambda \approx 13$ Å; (2) $h\nu = 400$ eV, $\lambda \approx 17$ Å; (3) $h\nu = 600$ eV, $\lambda \approx 20$ Å; (4) $h\nu = 800$ eV, $\lambda \approx 23$ Å; (5) $h\nu = 1000$ eV, $\lambda \approx 33$ Å; et (6) $h\nu = 1200$ eV, $\lambda \approx 50$ Å. Les valeurs de λ sont déterminées théoriquement pour l'eau liquide pure.

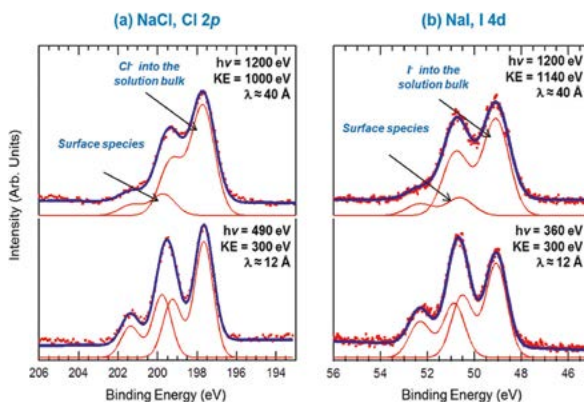


Figure 3. (a) spectres Cl 2p d'une surface de solution saturée de NaCl (6M); (b) spectres d'une surface de solution saturée de NaI (11M), mesurés pour 2 énergies de photon, à un taux d'humidité de 95% ($P = 8$ mbar, $T = 278$ K). L'énergie de liaison est indiquée en référence au niveau de Fermi mesuré sur le substrat d'or. Les parcours inélastiques moyens (λ) sont déterminés théoriquement pour l'eau liquide pure.

Na^+ à proximité de la surface de la solution NaI. Cette observation est également vraie pour la solution NaBr, mais pas pour la solution NaCl. Les résultats de dynamique moléculaire montrent que, pour des anions très polarisables (comme les « gros » anions brome et iode), un plan de cations vient se former derrière celui de l'anion, près de la surface du liquide, afin de recréer l'électronneutralité de la solution. Ceci est en excellent accord avec l'expérience qui montre qu'une double couche d'anions/cations ne se forme que pour NaI et NaBr. C'est la première fois qu'une mesure de XPS démontre la validité des calculs de dynamique moléculaire. Si l'on s'intéresse maintenant aux orbitales de cœur des ions halogènes Cl^- et I^- (fig. 3), on observe clairement deux environnements chimiques différents. La composante dite de surface (à énergie de liaison plus grande) voit son poids spectral augmenter en condition de grande « sensibilité » à la surface. Ceci prouve que les anions à la surface ont une couche de coordination aqueuse différente de celle qu'ils ont à l'intérieur de la solution.

→ **Contacts:**
francois.rochet@upmc.fr
jean-jacques.gallet@upmc.fr

Référence :
Tissot, H. et al.
(2015)
Journal of
Physical
Chemistry C,
119 (17), 9253.

http://www.
synchrotron-
soleil.fr/
Recherche/
LignesLumiere/
TEMPO