



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**“ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIARES
DO OZÔNIO E DO CCl₄”**

Helder Couto

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientadora: **Profa. Dra. Maria Cristina A. Lopes**

Agosto de 2008

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIARES DO OZÔNIO E DO CCl_4

por

HELDER COUTO

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de
Fora como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de
Doutor em Física

Aprovada por:

Prof. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

Prof. Dr. Sukarno Olavo Ferreira

Prof. Dr. José Rachid Mohallem

Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza

Prof. Dr. Wilson de Souza Melo

Juiz de Fora , MG – Brasil
15 de Agosto de 2008.

À minha esposa,
Elisângela,
que mudou minha vida.

Agradecimentos

Sinto-me profundamente grato à minha orientadora, Dra. Maria Cristina A. Lopes, cuja força e determinação tornaram possíveis as bem sucedidas existências do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular e da Oficina Mecânica do Departamento de Física da UFJF.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que ajudaram na construção do espectrômetro de fotoelétrons de limiar usado em nossos experimentos:

- ◇ Os alunos de Iniciação Científica do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular;
- ◇ Ao Cléber D. Moreira e Helen Silva;
- ◇ Ao técnico da Oficina Mecânica, Ricardo Roth, de saudosa memória, sem cuja habilidade e dedicação este projeto não teria se concretizado.

Ao pessoal do grupo VUV do LNLS, particularmente a Paulo de Tarso, pelo apoio dado durante as medidas na linha TGM.

Ao pessoal do grupo de vácuo do LNLS.

Aos nossos colaboradores no trabalho com o ozônio, Dr. Arnaldo Naves de Brito e Dra. Alexandra Mocellin, cuja habilidade na manipulação desta substância determinaram o sucesso da experiência.

Ao Dr. Humberto Rojas, colaborador no trabalho com o CCl_4 .

Ao Dr. Eduardo do Nascimento pela leitura cuidadosa do manuscrito e por suas boas sugestões.

Ao LNLS, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foi aplicada pela primeira vez a Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiar – TPES, no estudo da camada de valência do ozônio e do CCl₄. No espectro do O₃, adquirido na região de energia entre 12 eV a 21 eV, registramos uma progressão vibracional de espaçamento regular para o sistema de banda 1 ²A₁, em contraste com resultados anteriores publicados na literatura. Verificamos ainda que a formação dos estados iônicos 2 ²B₁, 3 ²A₁, 4 ²B₂, é claramente favorecida por processos de ionização indireta devidos à forte contribuição de acoplamentos vibrônicos, resultando em um comportamento não adiabático. Extensas estruturas vibracionais adicionais foram observadas no estado iônico 2 ²B₁ do ozônio.

No estudo da molécula do CCl₄, na região de 12 a 25 eV, observamos importantes diferenças entre o espectro TPE e espectros PE registrados por outros autores. A presença de bandas adicionais no espectro TPE foi interpretada como ressonâncias entre um estado neutro excitado da molécula CCl₄ com os estados iônicos dos fragmentos. Com base nesta interpretação, calculamos a energia cinética de alguns fragmentos.

Abstract

This work registered for the first time the valence shell threshold photoelectron spectrum of ozone and CCl_4 . In the O_3 spectrum, acquired in the energy range from 12 eV to 21 eV, we observed, in contrast with previous published PE spectra from literature, a vibrational progression of regular spacing to the band system $1\ ^2\text{A}_1$. Furthermore, we noted that the formation of the ionic states $2\ ^2\text{B}_1$, $3\ ^2\text{A}_1$, $4\ ^2\text{B}_2$ is favored by indirect ionization processes due to the strong contribution of vibronic coupling, resulting in a non-adiabatic behavior. Extensive vibrational structures were observed in the ionic state $2\ ^2\text{B}_1$ of ozone.

In the study of CCl_4 molecule between 12 to 25 eV, important differences were observed between the obtained TPE spectrum and early registered PE spectra from other authors. The presence of additional bands in TPE spectrum was interpreted as resonances between a neutral excited state of CCl_4 molecule with ionic states of fragments. With basis on this interpretation the kinetic energy of some fragments were calculated.

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Diagrama dos principais elementos do experimento TPES, mostrando o analisador dispersivo 127°24
- Figura 2.2:** (a) No espectro PES a energia dos fótons é fixa e varia-se a energia de detecção dos elétrons. (b) No espectro TPES varia-se a energia dos fótons e detectam-se os fotoelétrons de energia cinética zero.....25
- Figura 2.3:** Em (a) a ilustração dos processos diretos de ionização e como são registrados em um espectro, podendo gerar bandas com progressões vibracionais ou bandas contínuas, de acordo se o estado iônico é ligado ou dissociativo. Em (b) o processo indireto de ionização vibracional, e seu efeito em um espectro TPES.....26
- Figura 2.4:** O orbital 2s é simétrico em relação ao plano yz, enquanto $2p_x$ é anti-simétrico. A superposição destes dois orbitais se cancela.....30
- Figura 2.5:** Dois orbitais atômicos idênticos, cada qual com energia α , formam dois orbitais moleculares cujas energias são dispostas simetricamente, acima e abaixo de α 32
- Figura 2.6:** Orbitais mais comuns de uma molécula diatômica homonuclear. Cada orbital atômico (OA) à esquerda dá origem a dois orbitais moleculares (OM) à direita, cujas funções de onda foram obtidas somando (ψ_+) ou subtraindo (ψ_-) as funções de onda dos OA. À direita de cada OM encontra-se o símbolo correspondente.....33
- Figura 2.7:** Identificação dos elementos de simetria da molécula diatômica homonuclear.....35

Figura 2.8: Identificação dos elementos do símbolo do OM de uma molécula diatômica.....	36
Figura 2.9: Espectro TPE do nitrogênio, mostrando os três primeiros estados iônicos.....	42
Figura 2.10: Curvas de energia potencial do estado fundamental da molécula de H_2 e do íon H_2^+ , mostrando as transições do estado vibracional fundamental da molécula para vários estados vibracionais do íon. É mostrada também na figura a progressão vibracional correspondente, tal como é observada no espectro de fotoelétrons.....	45
Figura 2.11: A transição eletrônica é cerca de 100 vezes mais rápida que o movimento dos núcleos e assim durante a transição os núcleos não mudam sua distância. Logo, haverá maior probabilidade de transição para o nível vibracional do estado eletrônico excitado cujo ponto de retorno estiver mais próximo do ponto de equilíbrio do nível eletrônico fundamental.....	47
Figura 2.12: Um estado que não é diretamente acessível por estar fora da região Franck-Condon, pode ser acessado através de um estado autoionizante, em um processo de dois passos.....	51
Figura 3.1: Diagrama de um acelerador linear de elétrons (LINAC). Os elétrons são produzidos em um canhão de elétrons e acelerados por meio de microondas.....	54
Figura 3.2: Diagrama das instalações de um síncrotron.....	55
Figura 3.3: Perfil da emissão de radiação emitida por elétrons viajando em uma órbita circular, a velocidades moderadas (a) e relativísticas (b).....	56

Figura 3.4: A aceleração a que são submetidos os elétrons pelo campo magnético dos dipolos de deflexão induz a emissão de radiação (luz síncrotrônica).....57

Figura 3.5: Em cada deflexão da trajetória dos elétrons no anel de armazenamento, um feixe de luz é produzido. A deflexão é provocada por magnetos de deflexão (bending magnets) que produzem um campo magnético uniforme.....57

Figura 3.6: Os wigglers são dispositivos que produzem campos magnéticos multipolares, como ilustra o sentido das setas na figura. Os elétrons, sob a influência destes campos movem-se em uma trajetória sinuosa e em cada pico da onda produzida na trajetória, luz é emitida. Os feixes de luz produzidos reforçam-se e aparecem como um feixe largo e plano de luz síncrotron incoerente.....57

Figura 3.7: Os onduladores (undulators) produzem uma deflexão menor no feixe de elétrons do que a produzida pelos wigglers. Isto resulta em um feixe estreito e coerente de luz síncrotron, e a intensidade da luz produzida em certas frequências é ampliada em até 10000 vezes.....57

Figura 3.8: Visão panorâmica do hall experimental do LNLS. Em primeiro plano aparece uma das linhas de luz com sua estação experimental. Pode-se ver o anel de armazenamento do síncrotron mais ao centro, protegido por placas grossas de concreto.....58

Figura 3.9: Intensidade do fluxo de fótons em função da energia na linha de luz TGM. Em nosso experimento, a intensidade do sinal de fotoelétrons é corrigida

pela intensidade da luz incidente, monitorada com um fotodiodo de Al_2O_359

Figura 3.10: Diagrama da linha TGM no LNLS. Esta é a configuração da linha após serem inseridos dois filtros para harmônicos superiores.60

Figura 3.11: Espectro do argônio usando a técnica TPES, mostrando os estados iônicos $^2\text{P}_{3/2,1/2}$. Em 15,75 eV, o poder de resolução da linha TGM situa-se em torno de 700.....61

Figura 3.12: Arranjo experimental empregado na Espectroscopia de Fotoelétron de Limiares.....63

Figura 3.13: Analisador de fotoelétrons limiares.....64

Figura 3.14: Representação do sistema de aquisição de dados utilizado em nosso experimento.....65

Figura 3.15: Ilustração da estabilidade do espectrômetro de Fotoelétrons de Limiares e da ação dos filtros metálicos de harmônicos superiores de AlMgAl e de Yb , sobre a intensidade do fluxo de fótons entregue na região de colisão com o alvo.....67

Figura 3.16: Comparação das intensidades do sinal detectado e resoluções energéticas registrados pela TPES em função do tamanho de fendas de entrada e saída do monocromador da linha TGM.....69

Figura 3.17: Espectro de Fotoelétrons de Limiares do O_2 na faixa de energia de 12,0 a 22,0 eV, adquirido com passos de 10 meV por canal. Picos adicionais foram registrados devido à contaminação da câmara de amostras com N_2 e H_2O .

A razão de contagem do pico mais intenso do estado $X^2\Pi_g$ foi de 11,0 kHz.....70

Figura 3.18: Espectro de Fotoelétrons Limiares do N_2 sobre a faixa de energia de 15,2 a 18,0 eV, adquirido com passos de 5 meV por canal. A razão de contagem do pico correspondendo ao estado $\nu=0$, $X^2\Sigma_g^+$ foi de 7,0 kHz. O pequeno pico registrado logo acima deste estado deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador.....71

Figura 4.1. Espectro de absorção do DNA e α -cristalino, uma molécula dos olhos dos mamíferos. A intensidade da seção de choque de absorção é medida como uma densidade óptica. A linha contínua indica o espectro solar atingindo o solo após transmissão através da camada de ozônio que envolve a Terra.....74

Figura 4.2: Ozônio na atmosfera. A maior parte do ozônio concentra-se na estratosfera. Próximo à superfície da terra há um aumento devido à poluição provocada por atividade humana.....75

Figura 4.3: Esquema da produção e purificação por destilação da amostra de ozônio.....80

Figura 4.4: Espectro de fotoelétrons de limiares do ozônio obtido na linha TGM no LNLS. O painel inferior mostra o espectro TPE do O_3 contaminado por O_2 e N_2 , e os respectivos espectros dos contaminantes. O painel superior apresenta o espectro TPE do O_3 obtido após subtração da contaminação de oxigênio e nitrogênio.....81

Figura 4.5: Escala expandida do espectro dos três primeiros estados iônicos do ozônio, 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 . A resolução do espectro nesta região de energia dos fótons é ~ 21 meV.....87

Figura 4.6: Escala expandida do espectro TPE dos estados iônicos 2^2B_1 , 3^2A_1 e 4^2B_2 do ozônio.....	89
Figura 5.1: No painel superior, espectro TPE do CCl_4 registrado no presente trabalho. No painel inferior, o espectro PE obtido por J.H. D. Eland. A comparação dos dois espectros mostra claramente que a técnica TPES revela processos de ionização não registrados pela PES.....	94
Figura 5.2: Diagrama da molécula de CCl_4	95
Figura 5.3: Representação do papel do orbital virtual $7a_1$ no processo de fragmentação molecular da molécula CCl_4 nos fragmentos CCl_{4-n}^+ e Cl_n	105
Figura 5.4: Proporção relativa de fragmentos ionizados do CCl_4 . Note-se que mesmo para as energias mais baixas, próximas ao primeiro potencial de ionização, não aparece o íon CCl_4^+	107
Figura A1: A fragmentação de uma molécula diatômica.....	120

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Caracteres do grupo ponto $D_{\infty h}$	39
Tabela 4.1: Potenciais de ionização encontrados no espectro TPE do O_3 e sua atribuição, na região de energia dos fótons de 11.50-21.00 eV comparados com dados da espectroscopia de fotoelétrons.....	82
Tabela 4.2: Energias vibracionais de cabeça de banda, energia vibracional, separações de cabeça de banda ΔE baseadas na análise dos sistemas de bandas eletrônicas 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 do O_3^+ no espectro TPE.....	86
Tabela 4.3: Energias vibracionais de cabeça de banda, energias vibracionais e separações de cabeça de banda ΔE baseadas na análise nos sistemas de bandas eletrônicas 2^2B_1 e 3^2A_1 , 4 do O_3^+ no espectro TPE.....	90
Tabela 5.1: Energias de ionização do CCl_4	96
Tabela 5.2: Orbitais moleculares do CCl_4	96
Tabela 5.3: Orbitais moleculares do CCl_4 . A energias exibidas são resultado de um cálculo SCF RHF 6-31G, que realizamos com o conjunto de programas PC Gamess e os orbitais foram renderizados com o software Molekel.....	98
Tabela 5.4: Tabela do grupo de simetria ponto T_d	101
Tabela 5.5: Energias dos estados iônicos do CCl_4 e dos possíveis canais de dissociação.....	106
Tabela 5.6 – Energias cinéticas médias de fragmentos ionizados do CCl_4^+	109

Lista de abreviaturas usadas neste trabalho

PES	Photoelectron Spectroscopy
PE	Photoelectron
TPES	Threshold Photoelectron Spectroscopy
TPE	Threshold Photoelectron
PEPICO	Phototoelectron Photoion Coincidence
TPEPICO	Threshold Phototoelectron Photoion Coincidence
PFI	Pulsed Field Ionization
ZEKE	Zero Kinetic Energy Electron
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
TGM	Toroidal Grating Monochromator
CLOA	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
OA	Orbital Atômico
OM	Orbital Molecular
FWHM	Full Width at Half Maximum
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
IC	Interação de Configuração

Sumário

Capítulo 1 INTRODUÇÃO	17
Bibliografia.....	20
Capítulo 2 FUNDAMENTOS	
2.1 Introdução.....	21
2.2 Determinação da energia dos fotoelétrons.....	23
2.3 Espectroscopia de fotoelétrons de limiares.....	25
2.4 Os espectros de fotoelétrons e sua interpretação.....	28
2.4.1 Estrutura eletrônica molecular.....	29
2.4.2 Simetria molecular.....	34
2.4.3 A geometria molecular.....	37
2.4.4 Caracterização de estados.....	40
2.4.5 Probabilidades de transição. O fator Franck-Condon. Regras de seleção.....	43
2.4.6 Autoionização.....	50
Bibliografia.....	52
Capítulo 3 INSTRUMENTAÇÃO	
3.1 Introdução.....	54
3.2 A fonte de luz síncrotron.....	54
3.3 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).....	58
3.3.1 A linha de luz TGM.....	59
3.4 O espectrômetro de fotoelétrons de limiares.....	62
3.5 Aquisição de dados.....	64
3.6 Otimização e calibração do espectrômetro.....	66
3.7 A introdução dos filtros de harmônicos superiores.....	66
3.8 O efeito da abertura das fendas do monocromador sobre a resolução do espectrômetro.....	68
3.9 Espectros TPE obtidos com o espectrômetro.....	69

Bibliografia.....	73
Capítulo 4 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIAR DO OZÔNIO	
4.1 Introdução.....	74
4.2 A produção e manipulação da amostra de ozônio.....	79
4.3 Resultados e discussão.....	81
4.3.1 Progressões Vibracionais dos Sistemas de Bandas 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 no Espectro TPE.....	85
4.3.2 Progressões Vibracionais dos Sistemas de Bandas 2^2B_1 , 3^2A_1 , 4^2B_2 no Espectro TPE.....	88
Bibliografia.....	91
Capítulo 5 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIAR DO CCl₄	
5.1 O tetracloreto de carbono.....	93
5.2 Espectro PE e TPE do CCl ₄	94
5.3 Discussão.....	99
Bibliografia.....	113
Capítulo 6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	116
Apêndice – A FRAGMENTAÇÃO $CCl_4^+ \rightarrow CCl_2^+ + Cl + Cl$	119

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os processos de interação de fótons com átomos e moléculas que resultam na ionização do alvo, ou seja, a ejeção de um ou mais de seus elétrons, são objetos de grande interesse científico e tecnológico. Do ponto de vista científico, a fotoionização permite obter informações sobre a estrutura atômica e molecular e ainda conhecer a dinâmica da interação de fótons com átomos e moléculas. Do ponto de vista tecnológico há, por exemplo, interesse nas áreas de química aplicada e de microeletrônica na produção de novos materiais.

Embora a teoria do efeito fotoelétrico seja conhecida desde 1906, pelo trabalho de A. Einstein, a Espectroscopia de Fotoelétrons (Photoelectron Spectroscopy – PES) só veio a ser desenvolvida nas décadas de 50 e 60 do século passado, principalmente com os trabalhos pioneiros de K. Siegbahn [1], com o desenvolvimento da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS – X-Ray Spectroscopy). A espectroscopia de fotoelétrons de ultravioleta (PES) foi desenvolvida principalmente por D. W. Turner [2] e Price [3]. A PES abriu uma nova perspectiva no estudo da estrutura eletrônica da camada de valência de átomos e moléculas, permitindo determinar com precisão a energia de orbitais. Isto favoreceu o desenvolvimento da teoria e de métodos de cálculos sofisticados que permitem hoje determinar a estrutura e o comportamento de moléculas orgânicas de interesse, por exemplo, para a medicina.

Na década de 70 os primeiros laboratórios de luz síncrotron começaram a funcionar, disponibilizando luz monocromática de alta intensidade com comprimento de onda variável, o que possibilitou o desenvolvimento de uma nova técnica, a Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiar (Threshold Photoelectron Spectroscopy – TPES). A TPES foi originalmente desenvolvida por S. Cvejanovic e F. R. Read [4] para medições com impacto de elétrons em espectrômetros de elétrons limiares usando a técnica de campo penetrante.

Posteriormente os espectrômetros foram adaptados por King e cols. [5] para serem usados com a luz síncrotron. A TPES mostrou um caráter complementar à técnica PES, pois muitas informações relevantes a respeito da dinâmica de fotoionização podem ser extraídas pela comparação de espectros usando as duas técnicas [6]. A TPES permite a obtenção de espectros de altíssima resolução, livres de efeito Doppler, tendo sido reportadas resoluções da ordem de 1 meV [7]. A TPES é também especialmente adequada para investigação de transições de dois elétrons, como a excitação de estados satélites e a dupla fotoionização [8].

A TPES foi introduzida no Brasil pelo grupo de M. C. A. Lopes, da Universidade Federal de Juiz de Fora, com a construção de um espectrômetro baseado na proposta de Hall *et al.* [8]. O espectrômetro, instalado pela primeira vez em 2002 na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, produziu espectros de alta qualidade [9], com resolução de 17 meV a 12 eV. O aparelho foi calibrado com a obtenção dos espectros do argônio, oxigênio e nitrogênio. Outras moléculas tiveram seu espectro registrado: ozônio, CCl₄, 1,3-butadieno, 1,2-butadieno, tolueno e metacrilato de metila.

Neste trabalho realizamos o estudo do ozônio e do CCl₄. Tanto o ozônio quanto o CCl₄ são substâncias de grande importância ambiental e tecnológica. O ozônio atmosférico, por exercer um papel fundamental na proteção da vida na superfície terrestre contra o efeito danoso dos raios ultravioletas da luz solar, já foi extensivamente estudado por muitas técnicas espectroscópicas. Entretanto, o espectro TPE do ozônio foi obtido pela primeira vez neste trabalho [10]. O CCl₄ desperta também grande interesse, por se tratar de uma substância de grande efeito agressor à camada de ozônio terrestre. Também este composto, apesar de ter sido muito bem estudado por outras técnicas, foi investigado pela TPES pela primeira vez neste trabalho.

A Tese foi redigida conforme se segue: No Capítulo 2 são apresentadas algumas considerações sobre relação entre a fotoionização, que é a interação da luz com a matéria que determina a ionização, e a energia dos elétrons que são arrancados de moléculas inicialmente neutras (os fotoelétrons). Comparam-se dois métodos distintos de determinação de espectros de ionização, através da espectroscopia de fotoelétrons convencional (conhecida pela sigla PES – *Photoelectron Spectroscopy*) e através da espectroscopia de fotoelétrons de limiar (ou TPES – *Threshold Photoelectron Spectroscopy*). A seguir é abordada a estrutura eletrônica de um ponto de vista teórico, com o objetivo de fundamentar as discussões que são apresentadas em capítulos posteriores. São ainda tratados no Capítulo 2 alguns aspectos mais relevantes da simetria molecular e a caracterização de estados eletrônicos moleculares e iônicos. Mostramos a relação dos estados iônicos com as estruturas observadas em espectros de fotoelétrons. Ainda no Capítulo 2 discute-se a transição eletrônica determinada por interação de dipolo e as regras de seleção eletrônica, spin e o fator Franck-Condon. No final do Capítulo 2 apresentamos uma breve discussão sobre processos de autoionização.

O Capítulo 3 trata dos aspectos experimentais do trabalho. Inicialmente é mostrado o que é uma fonte de luz síncrotron e depois o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP, onde foram realizados os experimentos. A linha de luz TGM (de *Toroidal Grating Monochromator*), na qual foi adaptada nossa câmara de vácuo contendo o analisador de energias de fotoelétrons de limiares, recebe uma descrição mais detalhada. O espectrômetro de fotoelétrons de limiares é descrito detalhadamente, sendo apresentados diagramas e fotos ilustrativas. O desempenho do instrumento é discutido, e espectros obtidos com o aparelho são apresentados para ilustrar o poder de resolução. Relata-se um experimento que foi realizado com o objetivo de caracterizar a introdução de filtros de harmônicos superiores na linha de luz. Ainda no Capítulo 3 é descrito o sistema computadorizado de aquisição de dados e apresenta-se um fragmento de um arquivo de dados típico, de onde é extraído o espectro.

No Capítulo 4 relatamos o experimento realizado para a obtenção de espectros TPE da camada de valência do ozônio e a discussão dos espectros obtidos. O Capítulo 5 trata do experimento realizado para a obtenção de espectros TPE entre 12 e 25 eV do CCl₄. Os espectros TPE obtidos em ambos os experimentos são comparados com espectros PE obtidos anteriormente e são comentadas as semelhanças e diferenças entre os dois espectros. Através desta comparação tem-se a perspectiva real das possibilidades oferecidas pela TPES e seu caráter complementar em relação à espectroscopia de fotoelétrons convencional.

No Capítulo 6 apresentamos as conclusões e perspectivas de trabalho futuro utilizando a técnica TPES.

Bibliografia

- [1] C. Nordling E. Sokolowski and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **105**, 1676 (1957)
- [2] D. W. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, 1970)
- [3] Price, W. C., *Advances in Spectroscopy* **1**, 56 (Thompson, H. W., Ed., Interscience Publishers Inc., New York, N. Y., 1959)
- [4] S. Cvejanovic, F. H. Read, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **7**, 1180 (1974)
- [5] G. C. King, M. Zubek, P. M. Rutter, F. R. Read, *J. Phys. E* **20**, 440 (1987)
- [6] A. J. Yenchá, M. C. A. Lopes, G. C. King, *Chem. Phys.* **279**, 55 (2002)
- [7] A.J. Yenchá, M.C.A. Lopes, G.C. King, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 559 (2000).
- [8] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, M. Zubek, K. Ellis, G. C. King, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **24**, 115 (1991)
- [9] M. C. A. Lopes, H. Couto, C. D. Moreira e H. Silva, *Quim. Nova*, **29**, 1, 156, (2006)
- [10] H. Couto, A. Mocellin, C. D. Moreira, M. P. Gomes, A. N. Brito, M. C. A. Lopes, *J. Chem. Phys.*, **124**, 20, 43111 (2006)

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

2.1 Introdução

A fotoionização de um átomo ou molécula em um espectrômetro de fotoelétrons é conseguida fazendo-se incidir luz ultravioleta monocromática de alta intensidade em uma amostra gasosa. Os elétrons arrancados do alvo pela luz ultravioleta passam por um analisador de energia e são detectados, produzindo uma corrente elétrica. A intensidade do sinal obtido é proporcional à contagem de elétrons. Quando a intensidade do sinal versus energia é colocada em forma de um gráfico, tem-se o espectro de fotoelétrons da substância investigada.

O processo de ionização simples pode ser esquematizado como



onde a molécula M absorve a energia $h\nu$ do fóton e é ionizada emitindo um elétron. A conservação da energia exige que a energia da molécula neutra $E(M)$ acrescida da energia do fóton seja igual à energia da molécula ionizada $E(M^+)$ mais a energia cinética K_e do elétron emitido:

$$E(M) + h\nu = E(M^+) + K_e. \quad (2.2)$$

No processo de excitação do elétron, que resulta na ionização da molécula, parte da energia do fóton é convertida em excitação de modos vibracionais e rotacionais do íon e a energia que resta é fornecida ao elétron sob a forma de energia cinética. Podemos então escrever

$$E(M^+) - E(M) = I_j + E_{vib+rot}^*(M^+), \quad (2.3)$$

onde I_j é a *energia de ionização* do orbital j onde se encontrava o elétron antes da ionização e $E_{vib+rot}^*(M^+)$ é a energia de excitação vibracional e

rotacional do íon. Assim, a energia cinética K_e adquirida pelo elétron ejetado na ionização é

$$K_e = h\nu - I_j - E_{vib+rot}^*(M^+) \quad (2.4)$$

Átomos isolados não apresentam a possibilidade de adquirir energia de rotação ou vibração, e então se a substância alvo escolhida for constituída de átomos isolados, como os gases nobres, a equação (2.4) reduz-se a

$$K_e = h\nu - I_j \quad (2.5)$$

Os espectros de fotoelétrons são discutidos em termos da estrutura eletrônica e ligações de estados fundamentais de moléculas neutras. Assim, a interpretação dos espectros é feita com o objetivo de identificar se a ionização ocorreu através da remoção de elétrons de orbitais moleculares ligantes ou antiligantes, pares solitários, ou dos caroços atômicos. As energias de ionização são relacionadas diretamente às energias dos orbitais moleculares pelo teorema de Koopmans [1].

O teorema de Koopmans pode ser enunciado como: *“Para uma molécula de camada fechada, a energia de ionização de um elétron em um orbital particular é aproximadamente igual ao negativo da energia do orbital calculada pelo método do campo autoconsistente (SCF)”*.

O teorema de Koopmans é uma aproximação na qual se considera que a energia de ionização I_j , que se observa no espectro de fotoelétrons, é igual em módulo à energia do orbital ionizado. Assim, o espectro de fotoelétrons é interpretado como uma representação direta das energias dos orbitais moleculares. Embora haja muitas limitações ao teorema de Koopmans, como aproximação de primeira ordem admite-se que cada ionização de uma molécula corresponde à retirada de um elétron de um orbital individual.

As razões para que o teorema de Koopmans seja apenas uma aproximação estão relacionadas com as dificuldades enfrentadas ao se calcular as energias dos orbitais. Podemos citar três dessas dificuldades: 1) As energias

dos orbitais na molécula ionizada não são exatamente as mesmas da molécula neutra, porque ocorre uma reorganização dos orbitais ao se extrair um elétron da molécula. 2) A correlação eletrônica é freqüentemente desprezada nos cálculos SCF. 3) Efeitos relativísticos sobre as energias dos orbitais são desprezados nos cálculos SCF, e afetam principalmente a energia dos orbitais de caroço.

A ionização direta não é restrita por regras de seleção porque o elétron que é retirado da molécula pode carregar qualquer momento angular necessário para fazer o processo permitido numa transição de dipolo. Assim, é possível observar a ionização de qualquer orbital ocupado e a única limitação é a energia dos fótons utilizados. Contudo, as regras de seleção para a absorção de fótons pelas moléculas desempenham um papel fundamental na ionização indireta, em que antes de sofrer a ionização, a molécula é excitada para um estado de Rydberg e só então decai para um estado iônico.

2.2 Determinação da energia dos fotoelétrons

Existem várias técnicas para a determinação da energia dos fotoelétrons emitidos no processo de ionização [2, 3]. Os instrumentos usados para a determinação da energia dos fotoelétrons são os *analísadores de energia de elétrons*, que podem ser baseados (a) no princípio de um campo retardador, em que apenas os elétrons cuja energia é maior que um potencial retardador atingem o detector ou (b) no princípio da deflexão da trajetória dos elétrons por campos elétricos ou magnéticos [2]. Os analisadores de fotoelétrons de baixa energia aplicam preferencialmente campos elétricos na deflexão, pois os campos magnéticos são mais difíceis de blindar e, mesmo em baixa intensidade, podem afetar outras partes do equipamento. Na figura 2.1 é ilustrado esquematicamente um analisador dispersivo 127º, do tipo que foi usado em nosso experimento. O procedimento experimental é descrito em detalhes na Seção 3.5. Este analisador é composto por duas placas cilíndricas, entre as quais se estabelece uma diferença de potencial. Os elétrons de baixa

velocidade são capturados pela placa interna do aparelho enquanto os elétrons com velocidade alta são capturados pela placa externa. Apenas os elétrons com a velocidade correta, ou energia de passagem E_0 , conseguem atravessar todo o aparelho e chegar ao detector. A seleção da velocidade dos elétrons que chegam ao detector é feita variando a diferença de potencial entre as placas do analisador. Este analisador pode ser usado tanto para estudos de espectroscopia de fotoelétrons convencional (*Photoelectron Spectroscopy*, PES) como para os estudos de espectroscopia de fotoelétrons de limiar (*Threshold Photoelectron Spectroscopy*, TPES).

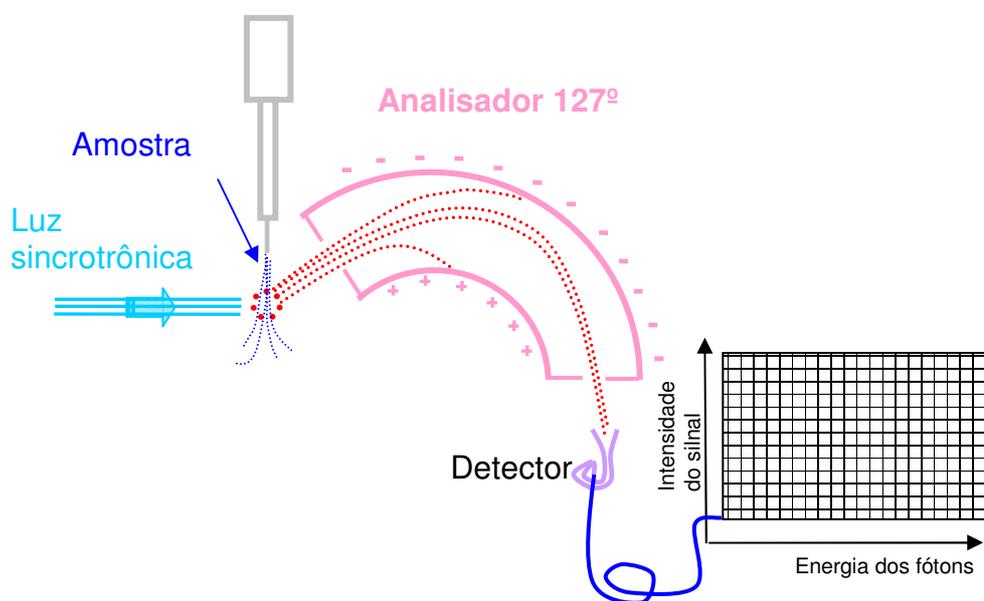


Figura 2.1: Diagrama dos principais elementos do experimento TPES, mostrando o analisador dispersivo 127°.

Na PES, a fonte de luz comumente usada é uma lâmpada de hélio, cuja linha de ressonância He I em 584 Å emite fótons com 21.22 eV [2]. Esta energia dos fótons é suficiente para provocar a ionização simples da camada de valência de átomos ou moléculas. Quando se quer estudar a ionização de camadas mais profundas é preciso usar fontes de luz que produzam fótons de maior energia, como raios-X moles monocromatizados.

2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiares

A partir dos anos 70, com a construção de um número cada vez maior de laboratórios de luz síncrotron pelo mundo, foi se tornando cada vez mais disponível a utilização de luz síncrotrônica monocromatizada. Esta possibilidade permitiu o desenvolvimento de uma nova técnica de espectroscopia de fotoelétrons, a Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiares (*Threshold Photoelectrons Spectroscopy*, TPES) [4 – 7].

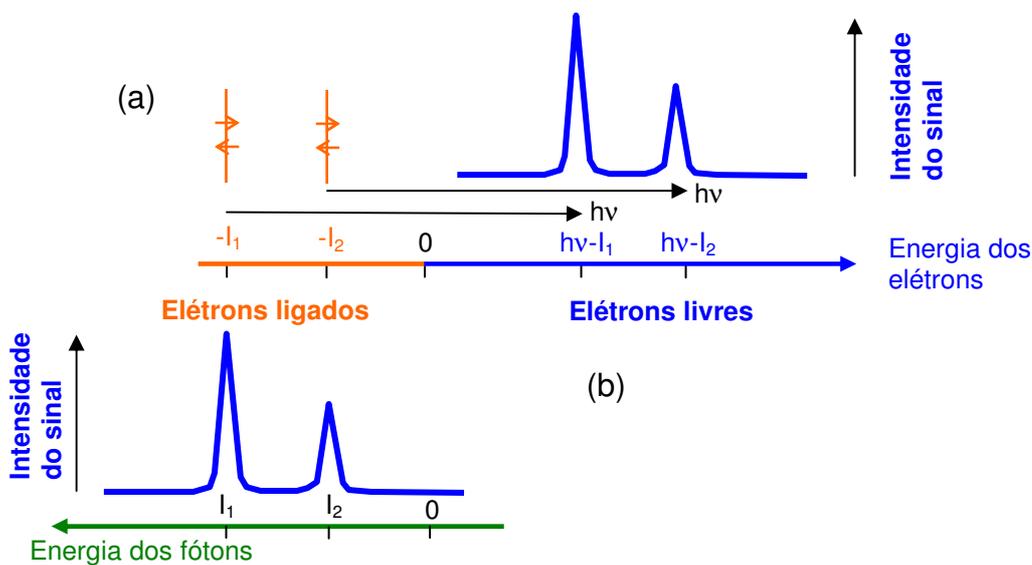


Figura 2.2: (a) No espectro PES a energia dos fótons é fixa e varia-se a energia de detecção dos elétrons. (b) No espectro TPES varia-se a energia dos fótons e detectam-se os fotoelétrons de energia cinética zero.

Na TPES a fonte de luz utilizada é a luz síncrotrônica, onde é possível variar continuamente a energia dos fótons. A principal diferença entre as duas técnicas é ilustrada pela figura 2.2. A PES usa uma energia fixa para os fótons, e o analisador de fotoelétrons varia continuamente a energia de detecção, produzindo um espectro da intensidade do sinal em função da energia cinética dos elétrons detectados. Na TPES a energia dos fótons é variada continuamente, enquanto o analisador é sintonizado para detectar fotoelétrons com energia nominal zero. À medida em que a energia dos fótons cruza os limiares de ionização, são ejetados elétrons com energias muito próximas de

zero, mapeando diretamente os níveis de energia dos estados iônicos produzidos por rotas diretas e indiretas. O espectro produzido é então a intensidade do sinal em função da energia dos fótons usados para a excitação da amostra. A TPES tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo de estados eletrônicos de íons atômicos e moleculares. Através da TPES pode-se obter, além das informações geralmente acessíveis pela PES, dados sobre estados populados por rotas indiretas de excitação, envolvendo estados neutros altamente excitados que decaem por autoionização para um estado iônico degenerado próximo, produzindo um elétron de baixa energia.

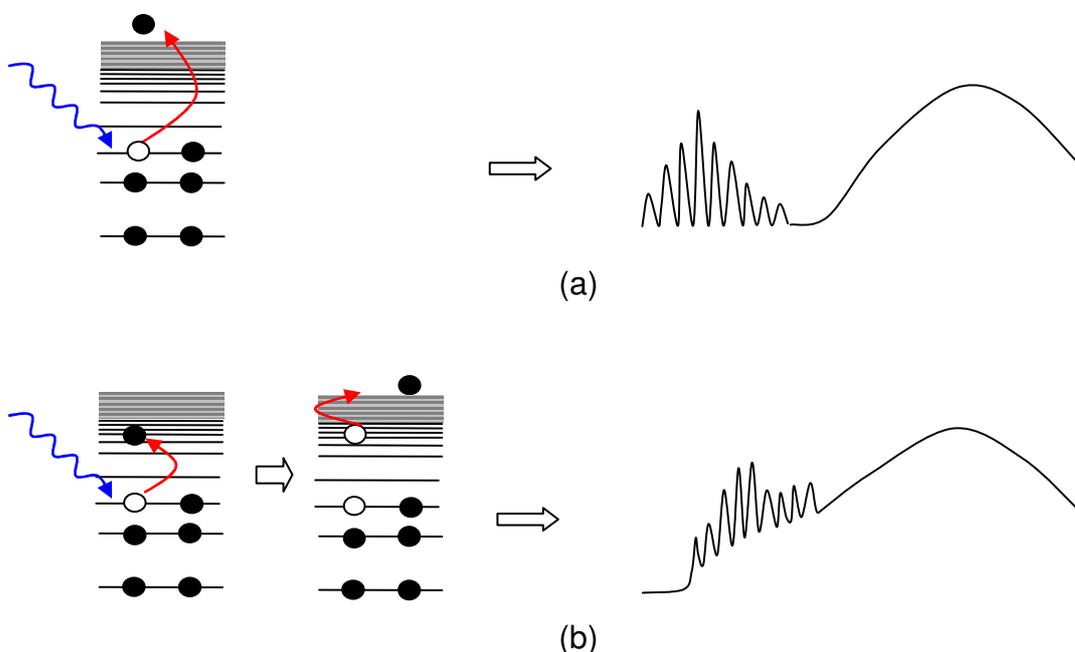


Figura 2.3: Em (a) a ilustração dos processos diretos de ionização e como são registrados em um espectro, podendo gerar bandas com progressões vibracionais ou bandas contínuas, de acordo se o estado iônico é ligado ou dissociativo. Em (b) o processo indireto de ionização vibracional, e seu efeito em um espectro TPES.

A fotoionização direta em um experimento TPES acontece quando um elétron absorve a energia do fóton que possui a energia suficiente apenas para arrancar o elétron do orbital, e deixá-lo com energia cinética nula, como mostra o processo esquematizado na Figura 2.3 (a). Na Figura 2.3 (a) aparecem dois

tipos de bandas típicas de ionização direta, a primeira, é uma progressão vibracional característica de um estado ligado. A segunda é uma banda contínua, típica de um estado dissociativo.

Na Figura 2.3 (b), é representada a ionização indireta vibracional. Ela é chamada assim porque ao invés de ser arrancado diretamente da molécula, o elétron é promovido inicialmente a um estado excitado neutro, ou estado de Rydberg. Estes estados geralmente estão densamente localizados ligeiramente abaixo de um estado iônico. A energia que falta para o elétron ser expelido da molécula com energia cinética próxima de zero é adquirida através de conversão de energia de modos vibracionais em energia eletrônica. O efeito deste tipo de ionização em um espectro TPES é o indicado na Figura 2.3 (b), onde a parte baixa da banda contínua aparece com uma intensidade reforçada em relação ao espectro PES. Neste processo, é mais provável a menor variação possível do número quântico vibracional, resultando na ejeção de elétrons de energia cinética quase nula. Como consequência destes processos indiretos, a intensidade vibracional na espectroscopia TPE é não-Franck-Condon. A contribuição de processos indiretos aparece na mudança no perfil do espectro PE, com a mudança do perfil de distribuição Franck-Condon associada a um estado iônico, aumentando a intensidade de algumas bandas em relação a outras.

Um outro tipo de ionização indireta é a ionização indireta eletrônica, em que um elétron é inicialmente promovido para um estado de Rydberg, e em seguida a energia que falta para a ionização vem de uma transição eletrônica. Geralmente este tipo de transição produz fotoelétrons de energias cinéticas maiores e por isso deixam de ser registrados pela TPES.

A TPES distingue-se por apresentar, simultaneamente, características de alta sensibilidade e resolução em energia e, também, por ser livre de alargamento Doppler. Estas características possibilitam a aquisição de espectros ricos em estruturas, registrando processos com baixa seção de choque. Esta técnica

pode ser empregada tanto no estudo da camada de valência como também, de camada interna [8, 9]. A fotoionização de moléculas logo acima do limiar geralmente fornece uma nova perspectiva ao processo de ionização. Novos mecanismos são induzidos, onde a correlação eletrônica tem um papel importante. Por exemplo, os espectros da camada de valência interna e também da camada interna de átomos e moléculas são ricamente estruturados por estados satélites, que correspondem a estados excitados de íons, formados devido às correlações eletrônicas [8, 10].

Com o objetivo de elucidar mecanismos de relaxação de estados excitados próximos aos limiares de ionização de moléculas poliatômicas, construiu-se no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular da UFJF um espectrômetro de fotoelétrons de limiares [11] que está descrito detalhadamente no Capítulo 3.

2.4 Os espectros de fotoelétrons e sua interpretação

A informação mais importante que pode ser extraída de um espectro de fotoelétrons é certamente a energia de ionização, porém o exame detalhado do espectro pode trazer outras informações muito importantes sobre a estrutura eletrônica da molécula ou sobre a dinâmica dos processos de ionização. Faremos aqui uma breve revisão sobre os princípios de dinâmica e estrutura molecular apenas com o objetivo de tornar consistente a discussão apresentada em capítulos subseqüentes sobre os espectros adquiridos em nossos experimentos. Uma exposição detalhada sobre a interpretação de espectros de fotoelétrons pode ser encontrada nos livros de J. H. D. Eland [2] e J. Michael Hollas [3].

2.4.1 Estrutura eletrônica molecular

A Teoria de orbitais moleculares (OM) baseia-se na idéia de que os orbitais moleculares na proximidade dos núcleos atômicos devem assemelhar-se aos orbitais atômicos envolvidos na ligação. Os orbitais moleculares são construídos fazendo-se uma combinação linear dos orbitais atômicos (OA), método conhecido pela sigla CLOA. Para restringir a discussão ao caso mais simples da molécula diatômica, a função de onda ψ_t do orbital molecular é escrita como uma combinação linear dos orbitais atômicos χ_i em ambos os núcleos

$$\psi_t = \sum c_i \chi_i \quad (2.6)$$

onde c_i é um coeficiente proporcional à participação do orbital atômico, cuja função de onda é χ_i , na composição do orbital molecular. Os orbitais atômicos devem apresentar certas características para que a combinação linear seja efetiva: (a) suas energias precisam ser semelhantes, (b) deve existir uma região de superposição dos orbitais e (c) precisam apresentar as mesmas propriedades de simetria em relação aos elementos de simetria da molécula. Consideremos como exemplo os orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, ou seja, composta de dois átomos iguais. Na molécula de N_2 os orbitais atômicos 1s apresentam a mesma energia, satisfazendo, portanto, a condição (a). Porém os orbitais 1s são localizados muito próximos aos núcleos e quase não se superpõem. Já os orbitais 2s têm a mesma energia, apresentam uma superposição razoável e, sendo esféricos, satisfazem também a condição (c) sobre a simetria. Seguindo os mesmos critérios, vemos facilmente que os orbitais $2p_x$ e 2s, embora satisfaçam os critérios (a) e (b), apresentam propriedades de simetria diferentes e deixam de satisfazer o critério (c): observando a figura 2.4, vemos que o orbital 2s é simétrico em relação ao plano yz, enquanto o orbital $2p_x$ é anti-simétrico. Assim, as superposições do orbital 2s com os lobos positivo e negativo de $2p_x$ se cancelam.

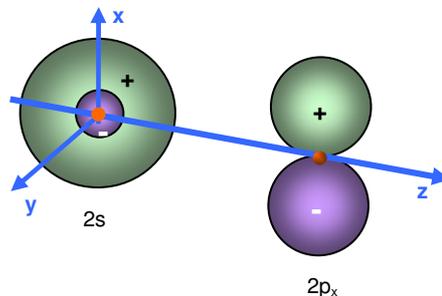


Figura 2.4: O orbital 2s é simétrico em relação ao plano yz enquanto 2p_x é anti-simétrico. A superposição destes dois orbitais se cancela.

A descrição acima é apenas um esboço de uma das teorias mais simples de orbitais moleculares. As funções de onda eletrônicas moleculares não são propriamente combinações lineares de funções de onda eletrônicas atômicas. Porém esta é uma aproximação adequada para o nosso propósito de apresentar uma descrição simplificada dos orbitais moleculares.

Um elemento crucial na determinação da energia de orbitais moleculares é o teorema variacional. A energia de uma partícula, descrita pela função de onda ψ , é dada por

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H \psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau} . \quad (2.7)$$

Suponhamos que o hamiltoniano H seja conhecido, mas a equação de Schrödinger não possa ser resolvida, ou seja, a função de onda ψ não seja conhecida. O teorema variacional nos diz que se introduzirmos na eq. (2.7) uma função de onda tentativa ψ_t que não seja de fato a solução da equação

de Schrödinger, a energia E_t obtida será maior que a energia verdadeira E . Este teorema serve de base para o método de solução aproximativo conhecido como método variacional. Se a função tentativa ψ_t depende de parâmetros c_i , como os definidos na equação (2.6), o teorema variacional assegura que quando se faz uma escolha de um conjunto n de parâmetros $c_i^{(n)}$ de modo que a energia resulte em $E^{(n)}$, e depois uma outra escolha de um conjunto m de parâmetros $c_i^{(m)}$ de modo que a energia seja $E^{(m)}$, então o conjunto de parâmetros que produz uma função de onda que mais se aproxima da função de onda real é o que produz uma função de onda associada à menor energia. Para aplicar estas idéias no caso mais simples possível de uma molécula diatômica monoelétrica H_2^+ , vamos representar o OA de um dos átomos pela função de onda χ_1 e o do outro por χ_2 . Assim a função de onda do OM é

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2. \quad (2.8)$$

Introduzindo esta expressão de ψ na equação (2.7), e supondo que as funções de onda χ sejam reais, obtemos

$$E = \frac{\int (c_1^2\chi_1 H \chi_1 + c_1 c_2 \chi_1 H \chi_2 + c_1 c_2 \chi_2 H \chi_1 + c_2^2 \chi_2 H \chi_2) d\tau}{\int (c_1^2 \chi_1^2 + 2c_1 c_2 \chi_1 \chi_2 + c_2^2 \chi_2^2) d\tau}. \quad (2.9)$$

As funções de onda dos OA são normalizadas,

$$\int \chi_1^2 d\tau = \int \chi_2^2 d\tau = 1. \quad (2.10)$$

Usando na equação (2.8) as definições dos elementos de matriz

$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau$ e $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$, a expressão da energia se reduz a

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}. \quad (2.11)$$

O Hamiltoniano H é um operador Hermitiano, logo o elemento de matriz H_{12} , chamado de *integral de ressonância*, é igual a H_{21} . S é proporcional à superposição dos dois orbitais atômicos, e assim é chamado de *integral de superposição*.

Neste ponto usamos o princípio variacional para otimizar os valores dos parâmetros c_1 e c_2 , fazendo $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ e $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$, de onde obtemos a equação secular:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Os dois átomos na molécula são iguais, logo $H_{11} = H_{22} = \alpha$. Estes termos são chamados de *integrais de Coulomb*, e são simplesmente a energia do orbital atômico. Representando a integral de ressonância H_{12} por β , obtemos os dois valores de E que são soluções das equações acima:

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (2.13)$$

S usualmente é pequeno, sendo um valor típico $S = 0.2$. Desprezando S na equação (2.13), obtemos os valores aproximados para E_{\pm} ,

$$E_{\pm} \simeq \alpha \pm \beta \quad (2.14)$$

O valor da energia β é negativo e assim $\alpha + \beta$ é na verdade menor que $\alpha - \beta$.

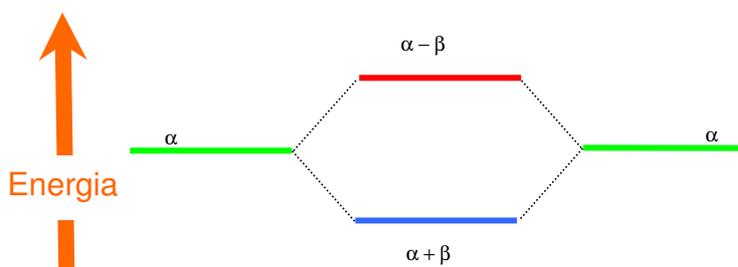


Figura 2.5: Dois orbitais atômicos idênticos, cada qual com energia α , formam dois orbitais moleculares cujas energias são dispostas simetricamente, acima e abaixo de α .

A figura 2.5 mostra os níveis de energia $E_{\pm} \simeq \alpha \pm \beta$ dos orbitais moleculares que resultam da superposição de dois orbitais atômicos idênticos.

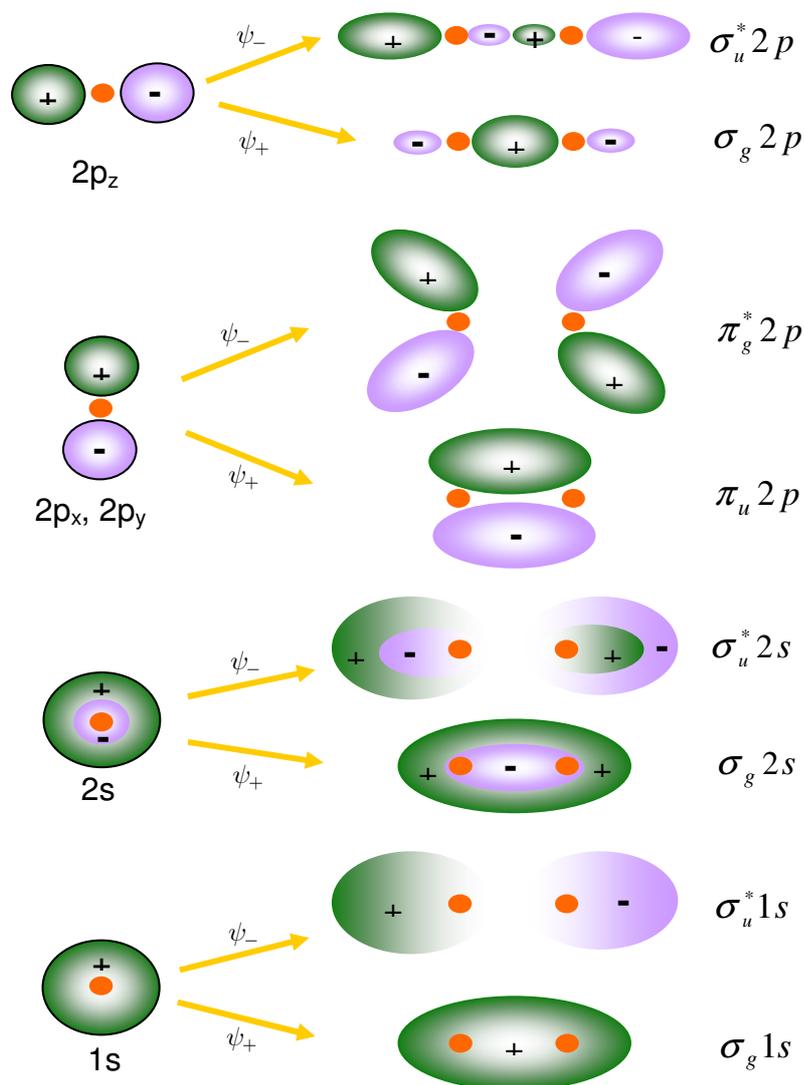


Figura 2.6: Orbitais mais comuns de uma molécula diatômica homonuclear. Cada orbital atômico (OA) à esquerda dá origem a dois orbitais moleculares (OM) à direita, cujas funções de onda foram obtidas somando (ψ_+) ou subtraindo (ψ_-) as funções de onda dos OA. À direita de cada OM encontra-se o símbolo correspondente.

Voltando à equação (2.12), com a aproximação $S = 0$, substituímos $E = E_+$ ou $E = E_-$ e então obtemos $c_1/c_2 = 1$ ou -1 , respectivamente. Com estes valores de c_1 e c_2 , obtemos as funções de onda ψ_+ e ψ_- dos orbitais moleculares

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)\end{aligned}\tag{2.15}$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{2}}$ foi introduzido para normalização. Assim, a combinação linear de dois orbitais atômicos idênticos resulta em dois orbitais moleculares, cujas energias são, como ilustra a figura 2.5, situadas simetricamente acima e abaixo da energia dos OA.

Na figura 2.6 são indicadas as combinações lineares dos OA 1s, 2s e 2p. Observe a notação de identificação dos OM. Esta notação é intimamente relacionada às propriedades de simetria da molécula.

2.4.2 Simetria Molecular

Além do eixo molecular, há ainda três elementos de simetria importantes na molécula diatômica: a simetria em relação ao centro da molécula, a simetria em relação ao plano perpendicular ao eixo molecular (ou *plano horizontal*), e a simetria em relação ao *plano vertical*, que contém o eixo molecular. Estes elementos de simetria são indicados na figura 2.7. Na figura 2.6 aparecem OM de dois tipos: σ e π . Os orbitais σ são simétricos em relação ao plano vertical e os orbitais π são anti-simétricos. Os orbitais σ também apresentam simetria cilíndrica em relação ao eixo molecular.

A simetria em relação ao centro da molécula é identificada através dos subscritos *g*, abreviatura da palavra alemã *gerade*, que significa simétrico e *u* de *ungerade*, que significa anti-simétrico. Já o asterisco na notação do OM identifica o orbital como anti-simétrico em relação ao plano horizontal. Os orbitais com asterisco apresentam nó sobre o plano horizontal, que neste caso é chamado também de *plano nodal*. O nó do OM é uma região de pequena probabilidade de encontrar os elétrons. Quando o nó do OM se encontra na região *entre* os átomos, o orbital é *anti-ligante*, ou seja, é um orbital que

enfraquece a ligação entre os átomos. Na figura 2.8 são mostrados os elementos que compõem o símbolo usado para representar o OM de uma molécula diatômica.

A configuração eletrônica de uma molécula diatômica é dada ordenando-se os OM em ordem crescente de energia da esquerda para a direita, com a ocupação de elétrons em cada orbital sendo fornecida como um expoente de cada orbital. A configuração eletrônica da molécula de nitrogênio, que tem quatorze elétrons, é

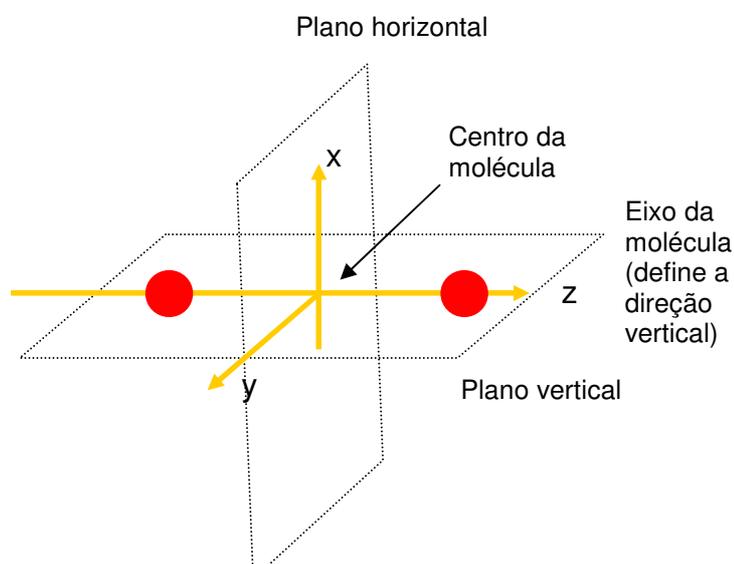


Figura 2.7: Identificação dos elementos de simetria da molécula diatômica homonuclear.

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (2.16)$$

Os orbitais σ podem conter até dois elétrons, e os orbitais π até quatro. O caráter ligante de um elétron em um orbital ligante é aproximadamente cancelado pelo caráter anti-ligante de um elétron em um orbital anti-ligante. A ordem de ligação de uma molécula é igual à metade do número líquido de elétrons ligantes. Na molécula de nitrogênio, por exemplo, onde há seis elétrons ligantes a mais que elétrons anti-ligantes, a ordem de ligação é três. Isto é representado graficamente por três traços entre os átomos de nitrogênio,

$N \equiv N$. Para dar outro exemplo, a molécula de oxigênio, com dezesseis elétrons, tem a seguinte estrutura

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2 \quad (2.17)$$

Neste caso, a molécula tem quatro elétrons ligantes a mais que elétrons anti-ligantes, e a ordem de ligação é dois. A dupla ligação da molécula de oxigênio é representada como $O = O$. Ao comparar as distribuições eletrônicas do nitrogênio e do oxigênio, vemos que o orbital $(\sigma_g 2p)$ tem maior energia que o

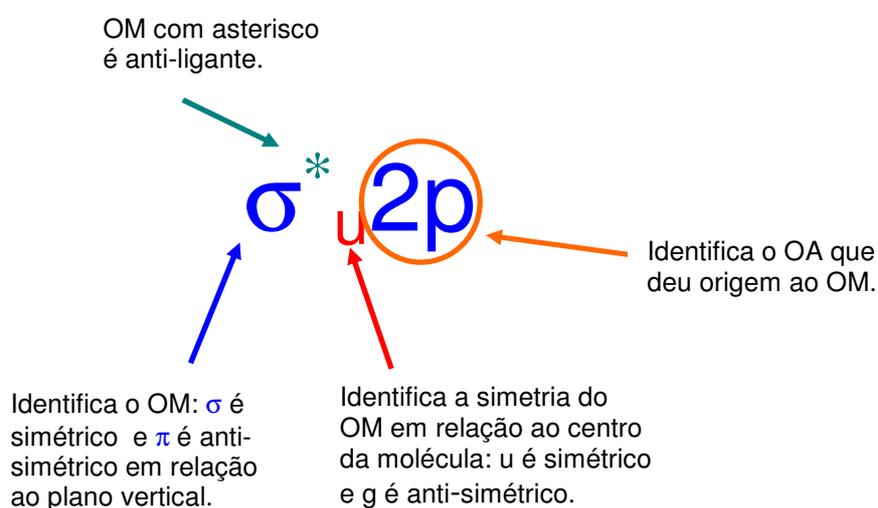


Figura 2.8: Identificação dos elementos do símbolo do OM de uma molécula diatômica.

orbital $(\pi_u 2p)$ no nitrogênio, mas essa ordem se inverte na molécula de oxigênio. A razão disso está no fato que as energias dos orbitais dependem de muitos fatores, como a carga e a distância média dos núcleos, da distribuição eletrônica em outros orbitais, etc. Porém, a ordenação das energias dos orbitais das moléculas diatômicas formadas pelos elementos da primeira coluna da tabela periódica é dada pela configuração da equação (2.16), exceto para o oxigênio e para o flúor, cuja ordem é a da equação (2.17).

2.4.3 A geometria molecular

A geometria molecular é determinada através de métodos diretos, como difração de elétrons e cálculos teóricos. Mas métodos indiretos, como a análise de espectros vibracionais, também fornecem informações importantes. Obtém-se a geometria molecular através de diversos métodos independentes, pois muitas vezes as informações obtidas através de um único método são inconclusivas. Porém, desde que a geometria da molécula tenha sido definida, suas propriedades de simetria tornam-se conhecidas e então pode-se fazer uso de tabelas de caracteres do grupo de simetria ao qual pertence a molécula, como a Tab. 2.1, para a caracterização dos estados moleculares.

Uma molécula diatômica homonuclear pertence ao grupo de simetria ponto $D_{\infty h}$, cuja tabela de caracteres é dada pela Tab. 2.1. O grupo ponto $D_{\infty h}$ tem um eixo de simetria para um ângulo arbitrário de giro em torno deste eixo e um plano de simetria perpendicular a este eixo. A molécula diatômica homonuclear, como mostra a figura 2.8, é simétrica para uma rotação arbitrária em torno do eixo internuclear e simétrica também através de reflexão em relação ao plano perpendicular a este eixo e que passa pelo centro da molécula.

A explanação da teoria dos grupos de simetria está fora dos objetivos deste texto, e uma exposição detalhada do assunto pode ser encontrada no livro de Harris e Bertolucci [14]. Aqui forneceremos apenas uma exposição limitada à análise da Tab. 2.1, que permita vislumbrar como é feita a caracterização dos estados moleculares e sua relação com o espectro de fotoelétrons.

A primeira linha da Tab. 2.1 indica os elementos de simetria do grupo, agrupados em *classes de simetria*. As classes de simetria agrupam elementos de simetria *conjugados*, ou seja, que podem ser relacionados entre si através de uma *operação de similaridade*. x_i e x_j são elementos conjugados se existe um operador A tal que

$$x_i = A^{-1}x_jA \quad (2.18)$$

Informalmente, uma classe pode ser entendida como um conjunto de operações de simetria similares. O primeiro elemento, I, é o elemento identidade, e forma uma classe exclusiva. Significa que nenhum movimento ocorreu e, embora pareça sem sentido a inclusão de um não-movimento entre os elementos de simetria, este é um elemento importante para a definição das propriedades de um grupo de simetria. A classe $2C_{\infty}^{\phi}$ significa uma rotação de um ângulo arbitrário ϕ em torno do eixo que passa pelos dois núcleos. A letra C sempre representa a simetria em relação a um eixo. O fator 2 indica que há dois elementos na classe, neste caso a rotação por um ângulo ϕ ou $-\phi$. O subscrito ∞ indica que há um número infinito de planos de simetria que contém o eixo internuclear. A próxima classe é $\infty\sigma_v$. Esta é a classe das operações de simetria em relação a um plano que contém o eixo internuclear. A letra σ indica sempre uma operação de simetria em relação a um plano. O fator ∞ indica a presença de um número infinito de elementos nesta classe, pois há um número infinito de planos de simetria que contém o eixo internuclear. O subscrito v é abreviatura de *vertical*, pois convencionalmente o eixo internuclear define a direção vertical. A classe i representa a operação de inversão em relação ao centro da molécula. $2S_{\infty}^{\phi}$ é uma classe que representa a operação de giro de um ângulo ϕ em torno do eixo principal de simetria seguida de reflexão em relação ao plano horizontal, ou seja, o plano perpendicular ao eixo de simetria e que passa pelo centro de simetria da molécula. Novamente neste caso, o fator 2 indica a presença de dois elementos na classe, correspondentes ao giro de um ângulo de ϕ e de $-\phi$. O subscrito ∞ , também como antes, indica a presença de um número infinito de planos de simetria que contém o eixo de simetria. A última classe é ∞C_2 , que representa a operação de simetria de giro de um ângulo de 180° em relação ao eixo perpendicular ao eixo internuclear e que passa pelo centro da molécula. O fator ∞ quer dizer que há um número infinito de eixos de simetria do tipo C_2 . O subscrito 2 indica que passam dois planos de simetria em cada eixo: um que contém também o eixo principal e outro que é perpendicular ao eixo principal.

Tabela 2.1: Caracteres do grupo ponto $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	I	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2	
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2 \cos \phi$...	0	2	$-2 \cos \phi$...	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$...	0	2	$2 \cos 2\phi$...	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{3g} \equiv \Phi_g$	2	$2 \cos 3\phi$...	0	2	$-2 \cos 3\phi$...	0	
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮				
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	T_z
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2 \cos \phi$...	0	-2	$2 \cos \phi$...	0	(T_x, T_y)
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$...	0	-2	$-2 \cos 2\phi$...	0	
$E_{3u} \equiv \Phi_u$	2	$2 \cos 3\phi$...	0	-2	$2 \cos 3\phi$...	0	
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮		⋮	

Passando agora para o corpo da tabela, a primeira coluna identifica as representações irredutíveis, através dos símbolos de Mulliken, A_{1g} , A_{2g} , E_{1g} , E_{2g} , E_{3g} , Outra simbologia adotada para identificação das representações irredutíveis do grupo $D_{\infty h}$ é também fornecida pela tabela. Os símbolos Σ_g^+ , Σ_g^- , Π_g , Δ_g , Φ_g , etc., são extensivamente utilizados em espectroscopia para representação de estados de moléculas diatômicas homonucleares. A parte central da tabela contém os caracteres das representações irredutíveis, para cada classe de simetria, enquanto as duas colunas da direita contêm as funções base das representações irredutíveis. Nesta tabela há representações irredutíveis unidimensionais, Σ_g^+ e Σ_g^- e bidimensionais, Π_g , Δ_g e Φ_g . O caráter do elemento identidade dá a dimensão da representação irredutível. Não

entraremos em detalhes de como são determinados os caracteres das representações irredutíveis.

2.4.4 Caracterização de estados

A configuração eletrônica da molécula em orbitais moleculares é apenas uma parte da informação que é possível ter sobre as moléculas. A caracterização dos *estados* moleculares tem várias outras informações: no caso de moléculas diatômicas, a caracterização do estado molecular traz informações sobre a energia, o momento angular orbital, o spin total e a interação spin-órbita.

Como veremos a seguir, a caracterização do estado molecular está intimamente relacionada à simetria molecular, a qual depende da ocupação dos orbitais moleculares. Os orbitais moleculares completamente preenchidos são sempre completamente simétricos perante o grupo de simetria da molécula. Assim, para a caracterização do estado molecular, é preciso considerar apenas os orbitais não completamente preenchidos. Há várias situações para serem consideradas e aqui veremos apenas alguns poucos exemplos. Assim, quando todos os orbitais moleculares estão completamente preenchidos, não há elétrons desemparelhados, o spin total é zero, logo a multiplicidade é igual a um e o estado é singleto. Este estado é representado pelo símbolo $^1\Sigma_g^+$ quando a molécula é diatômica homonuclear. O símbolo de representação do estado depende do grupo de simetria ao qual a molécula pertence, o que é determinado pela geometria da molécula.

Uma outra situação é quando há dois orbitais ocupados com apenas um elétron cada. Agora a multiplicidade pode ser um ou três, pois os spins dos elétrons podem estar emparelhados ou desemparelhados. Suponhamos que uma molécula diatômica homonuclear tenha dois orbitais não completamente ocupados, $(\pi_u)^1$ e $(\pi_g)^1$. Os orbitais π_u e π_g têm simetrias compatíveis com as das representações irredutíveis Π_u e Π_g , respectivamente. Os estados

moleculares correspondentes a esta configuração eletrônica são obtidos através do produto direto das representações irredutíveis $\Pi_u \times \Pi_g$. Os caracteres correspondentes ao produto direto das representações Π_u e Π_g são obtidos simplesmente multiplicando os caracteres de cada representação, coluna por coluna. Consultando a Tab. 2.1, vemos que

$$(\Pi_u \times \Pi_g) \rightarrow 4, 4 \cos^2 \phi, 0, -4, -4 \cos^2 \phi, 0 \quad (2.19)$$

Observando a Tab. 2.1, vemos que o produto direto da equação (2.19) é equivalente a

$$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u \rightarrow 4, 2 + 2 \cos 2\phi, 0, -4, -2 - 2 \cos 2\phi, 0, \quad (2.20)$$

já que $4 \cos^2 \phi = 2 + 2 \cos 2\phi$. Assim, a configuração eletrônica $(\pi_u)^1 (\pi_g)^1$ corresponde aos seis estados $^1\Sigma_u^+, ^1\Sigma_u^-, ^1\Delta_u, ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^-, ^3\Delta_u$. Existem outras situações mais complicadas, que não discutiremos, como a em que dois elétrons dividem o mesmo orbital π , quando então precisamos levar em consideração o princípio da exclusão de Pauli.

A identificação das estruturas em um espectro de fotoelétrons de uma molécula através do estabelecimento de uma correspondência com os estados iônicos e com a ionização dos orbitais moleculares é o objetivo principal da análise do espectro. O trabalho de identificação normalmente é auxiliado por cálculos teóricos que determinam a geometria molecular e as energias dos orbitais moleculares. Uma análise qualitativa preliminar é feita através do modelo de orbitais moleculares, para saber quais orbitais são ocupados, quais têm caráter ligante, anti-ligante ou não-ligante e também se os orbitais são degenerados ou não-degenerados. Estas informações são obtidas em parte do modelo teórico e em parte do próprio espectro. No espectro, o caráter do orbital ionizado é identificado pelo padrão vibracional e pela intensidade da banda de ionização. Vamos considerar um exemplo simples, que é o espectro de fotoelétrons do nitrogênio, obtido por nós com a técnica TPES como parte do trabalho de calibração do espectrômetro. No espectro da figura 2.9, são mostrados três estados eletrônicos do N_2^+ , com um pico de forte intensidade em 15,6 eV,

acompanhado de um grupo de picos de intensidade decrescente, o grupo de picos entre 16,7 e 18 eV e o pico em 18.8 eV. No espectro cada estado eletrônico aparece como um grupo de picos por causa da possibilidade de excitação vibracional. A configuração eletrônica do nitrogênio, dada pela equação (2.16), é $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$. Se um elétron for removido do orbital $\sigma_g 2p$, isto resulta em um estado de spin $1/2$, e multiplicidade 2. De acordo com a Tab. 2.1, o orbital σ_g tem simetria compatível com a representação irredutível Σ_g^+ e portanto a representação deste estado é ${}^2\Sigma_g^+$. A remoção de um elétron de cada um dos orbitais $\pi_u 2p$ e

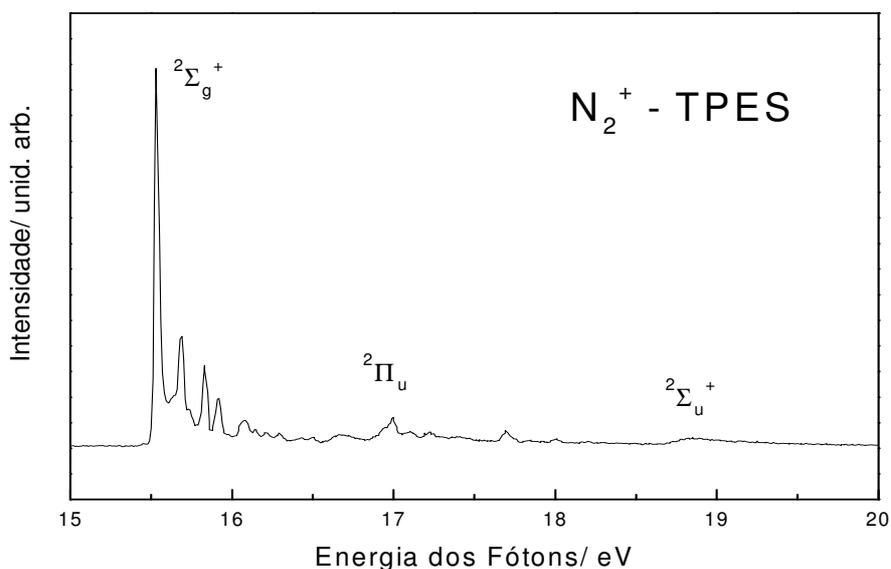


Figura 2.9: Espectro TPE do nitrogênio, mostrando os três primeiros estados iônicos.

$\sigma_u^* 2s$ também resulta em estados de multiplicidade dois, cujas representações são ${}^2\Pi_u$ e ${}^2\Sigma_u^+$.

2.4.5 Probabilidades de Transição. O Fator Franck-Condon. Regras de Seleção

A probabilidade \mathcal{P} de transição por dipolo entre dois estados caracterizados pelas funções de onda ψ e ψ' , é dada pelo quadrado do momento de transição [14]

$$M = \int \psi'^* \hat{\mu} \psi d\tau \quad (2.21)$$

O operador momento de dipolo $\hat{\mu}$ pode ser decomposto na soma de dois termos, o momento de dipolo que depende das coordenadas nucleares $\hat{\mu}_n$ e o que depende das coordenadas eletrônicas $\hat{\mu}_e$,

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n. \quad (2.22)$$

Dentro da aproximação de independência entre o movimento dos elétrons e dos núcleos, a função de onda ψ é escrita como um produto $\psi_{es}\psi_v$, onde ψ_{es} depende das coordenadas dos elétrons e de spin e ψ_v das coordenadas dos núcleos. Assim,

$$\begin{aligned} M &= \int \psi_{e's'}^* \psi_{v'}^* (\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e) \psi_{es} \psi_v d\tau \\ &= \int \psi_{e's'}^* \psi_{es} d\tau_{es} \int \psi_{v'}^* \hat{\mu}_n \psi_v d\tau_n + \int \psi_{v'}^* \psi_v d\tau_n \int \psi_{e's'}^* \hat{\mu}_e \psi_{es} d\tau_{es} \end{aligned} \quad (2.23)$$

O termo $\int \psi_{e's'}^* \psi_{es} d\tau_{es}$ é nulo, porque as funções de onda de estados eletrônicos diferentes são ortogonais. O termo $\int \psi_{v'}^* \psi_v d\tau_n$ não é zero porque as funções de onda vibracionais $\psi_{v'}$ e ψ_v de estados eletrônicos diferentes não precisam ser ortogonais. O termo $\int \psi_{e's'}^* \hat{\mu}_e \psi_{es} d\tau_{es}$ pode ser escrito como

$\int \psi_{e's'}^* \hat{\mu}_e \psi_{es} d\tau_{es} = \int \psi_{e'}^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_{s'}^* \psi_s d\tau_s$, pois o operador momento de dipolo eletrônico não atua sobre as coordenadas de spin. Assim, com as aproximações feitas acima, o momento integral de transição pode ser escrito como um produto de três fatores,

$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_{e'}^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_{s'}^* \psi_s d\tau_s \quad (2.24)$$

A probabilidade de transição é

$$\mathcal{P} = M^2 = \left(\int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \right)^2 \left(\int \psi_{e'}^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \right)^2 \left(\int \psi_{s'}^* \psi_s d\tau_s \right)^2 \quad (2.25)$$

O primeiro destes fatores é o *fator Franck-Condon*, o segundo determina as regras de seleção eletrônicas e o terceiro determina as regras de seleção de spin. Devido à importância das regras de seleção na análise dos espectros, vamos examinar cada um dos termos acima separadamente.

A energia potencial da interação eletrostática dos núcleos de uma molécula diatômica depende apenas da distância internuclear, e pode ser representada como uma curva, como as da figura 2.10. Nesta figura estão representadas as curvas de energia potencial do estado fundamental da molécula de hidrogênio, e de um estado iônico. Na curva de energia potencial da molécula é representado apenas o nível vibracional fundamental, enquanto na curva de energia do estado iônico são representados vários níveis vibracionais. Antes de interagir com o fóton, o mais provável é encontrar a molécula no nível vibracional mais baixo do estado fundamental. A quantidade de moléculas que se encontram em níveis vibracionais mais elevados à temperatura ambiente é muito pequena e em uma análise inicial de um espectro de fotoelétrons podemos desprezar os saltos quânticos tendo como origem níveis vibracionais que não sejam o estado fundamental. No entanto, após a interação com o fóton, a molécula pode ser, em princípio, levada a qualquer estado vibracional do estado eletrônico da molécula excitada ou do íon. Como vimos, a probabilidade da transição eletrônica entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental e um nível vibracional de um estado eletrônico de energia mais alta da molécula/íon é determinada pelo *fator Franck-Condon*

e por *regras de seleção* eletrônica e de spin. Na figura 2.10 é exibido também um espectro de fotoelétrons para a região de energia de ionização entre 15 e 18 eV, mostrando que há uma correspondência entre os picos do espectro e os níveis vibracionais do íon. O pico mais intenso da progressão vibracional, o terceiro pico, é onde o ponto de retorno do nível vibracional encontra-se mais próximo do centro da região Franck-Condon. A energia deste pico é chamada *energia de ionização vertical*. A energia correspondente ao início da progressão vibracional, é chamada *energia de ionização adiabática*.

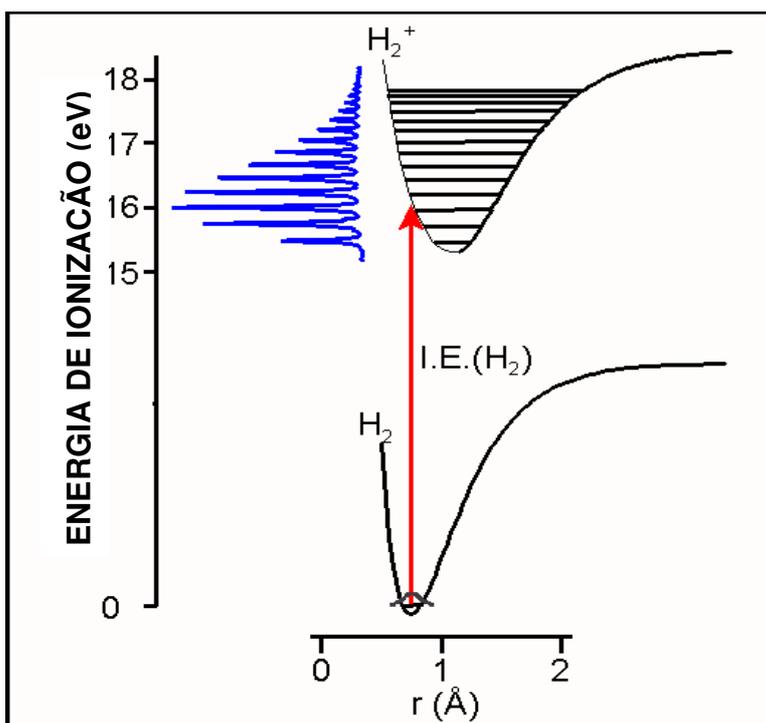


Figura 2.10: Curvas de energia potencial do estado fundamental da molécula de H_2 e do íon H_2^+ , mostrando as transições do estado vibracional fundamental da molécula para vários estados vibracionais do íon. É mostrada também na figura a progressão vibracional correspondente, tal como é observada no espectro de fotoelétrons.

Em uma molécula, o movimento dos elétrons é muitíssimo mais rápido que o movimento dos núcleos e assim durante o tempo exigido para uma transição eletrônica entre estados de energia diferente, ou mesmo em uma ionização, os núcleos ficam “congelados”, ou seja, a distância internuclear e o momento praticamente não mudam. No primeiro nível vibracional do estado fundamental, a função de onda tem maior amplitude em torno da posição de equilíbrio, onde o momento nuclear é nulo.

O fator Franck-Condon é proporcional ao produto da função de onda vibracional do estado fundamental pela função de onda do estado excitado. Para entender porque o terceiro nível vibracional do íon H_2^+ tem maior probabilidade de ser excitado, lembramos que a molécula, na proximidade de um ponto de mínimo da curva de energia potencial, comporta-se aproximadamente como um oscilador harmônico simples. A probabilidade de encontrarmos um oscilador harmônico simples quântico perto do ponto de equilíbrio é grande no nível vibracional fundamental, porém em níveis vibracionais excitados, a probabilidade nos pontos de retorno é maior. Assim, o nível vibracional do estado eletrônico excitado ou iônico cujo ponto de retorno é mais próximo da distância de equilíbrio da molécula no estado fundamental, tem a maior probabilidade de transição, pois neste ponto as funções de onda vibracionais do estado fundamental e do estado excitado têm a maior

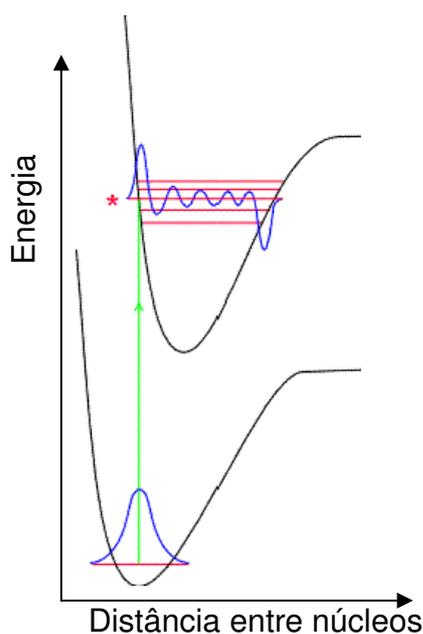


Figura 2.11: A transição eletrônica é cerca de 100 vezes mais rápida que o movimento dos núcleos e assim durante a transição os núcleos não mudam sua distância. Logo, haverá maior probabilidade de transição para o nível vibracional do estado eletrônico excitado cujo ponto de retorno estiver mais próximo do ponto de equilíbrio do nível eletrônico fundamental.

superposição, e conseqüentemente o maior fator Franck-Condon, como ilustra a figura 2.11. Nas figuras em que são representadas as curvas de energias potencial, o nível vibracional mais favorecido para transições tem ponto de retorno na vertical acima do ponto de equilíbrio do estado fundamental e tais transições são também chamadas de *transições verticais*. A região de energia em que o fator Franck-Condon é diferente de zero é chamada de região Franck-Condon.

O segundo fator na equação (2.25) determina as regras de seleção orbitais, que dependem da simetria da molécula. Uma transição é permitida pela configuração orbital se o triplo produto direto das espécies de simetria

$\Gamma(\psi_{e'}) \times \Gamma(\hat{\mu}_e) \times \Gamma(\psi_e)$ conter a representação irredutível totalmente simétrica do grupo de simetria da molécula.

A aplicação desta regra de seleção é mais facilmente compreendida com um exemplo prático. Consideremos a configuração eletrônica do estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ da molécula do nitrogênio

$$\dots(1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^2(1\pi_g)^0(3\sigma_u^+)^0. \quad (2.26)$$

O primeiro estado excitado tem a seguinte configuração eletrônica

$$\dots(1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^1(1\pi_g)^1(3\sigma_u^+)^0, \quad (2.27)$$

o que leva aos estados $^1\Pi_g$ e $^3\Pi_g$. Consideremos a transição que, como veremos a seguir, é permitida por regras de seleção de spin, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_g$. Na equação (2.28), o símbolo \sim significa “transforma-se como”. As componentes x, y e z do operador momento de dipolo elétrico transformam-se como as translações T_x , T_y e T_z . De acordo com a Tab. 2.1, T_x e T_y transformam-se como π_u e T_z transforma-se como σ_u^+ :

$$\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau \sim \Pi_g \begin{pmatrix} \sigma_u^+ \\ \pi_u \end{pmatrix} \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \pi_u \\ \pi_u \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Como o resultado do triplo produto das espécies de simetria de ambas as funções de onda e do momento de dipolo elétrico não contém a espécie totalmente simétrica, a integral na equação (2.28) anula-se, e esta é uma transição proibida pela configuração orbital. Consideremos agora a excitação com a seguinte configuração eletrônica,

$$\dots(1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^1(1\pi_g)^0(3\sigma_u^+)^1 \quad (2.29)$$

que leva ao estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_u^+$. A transição $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$ é proibida pela regra de seleção de spin, mas a transição $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ contém a espécie totalmente simétrica σ_g^+ e é permitida pela configuração orbital:

$$\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau \sim \Sigma_u^+ \begin{pmatrix} \sigma_u^+ \\ \pi_u \end{pmatrix} \Sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \sigma_g^+ \\ \pi_g \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

O terceiro fator na equação (2.25) é responsável pelas regras de seleção de spin. A regra é bastante simples, e vem da ortogonalidade das funções de spin: as transições são permitidas se acontecem entre estados de mesma multiplicidade. Ou seja, um estado singlete pode sofrer transição para um estado singlete, um duplete para outro duplete e assim por diante. Das regras de seleção, esta é a mais efetiva.

A suposição básica da análise dos espectros de fotoionização é que a fotoionização ocorre em processos de apenas um elétron. Quando um elétron é removido da molécula, supõe-se que isto acontece sem alterar os números quânticos dos elétrons que permaneceram na molécula. Assim, quando se considera o que ocorre, por exemplo, com uma molécula linear quando ela é ionizada pela remoção de um elétron de momento angular l , a variação de momento angular entre a molécula e o íon é

$$\Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (2.31)$$

e a variação da multiplicidade é

$$\Delta S = \pm 1 \quad (2.32)$$

As Eqs. (2.31) e (2.32) *não são* restritivas como as regras de seleção nos processos de absorção ou emissão de fótons, no sentido em que elas apenas informam o que acontece com o momento angular e com a multiplicidade da molécula ao se ionizar. O estado final do sistema é um íon mais um elétron *livre*. Assim, embora todo o processo de ionização através da interação da molécula com o fóton obedeça às regras de seleção de momento de dipolo elétrico, o elétron livre do final do processo pode carregar qualquer quantidade de momento angular necessária para satisfazer as regras de seleção. Isto não significa que estas regras não sejam importantes para a espectroscopia de fotoelétrons, pois um processo importante de ionização, a chamada autoionização, é governada pelas regras de seleção que acabamos de citar.

2.4.6 Autoionização

Diferentemente da ionização direta, a autoionização ocorre em duas etapas, como ilustra a figura 2.12, com a molécula sendo excitada para um estado ressonante com a radiação incidente e em seguida um elétron é emitido. Este é um processo importante de ionização, cuja contribuição ao espectro de fotoelétrons precisa ser considerada cuidadosamente. Segundo Eland [2], há dois tipos de autoionização, de acordo com o elétron emitido no processo de autoionização for o mesmo da excitação ressonante para o estado de Rydberg, ou se vem de um outro orbital molecular:

a) Autoionização vibracional, se o elétron emitido for aquele que foi excitado no processo ressonante. Neste caso o elétron é excitado para um estado de Rydberg e ao mesmo tempo são induzidas excitações vibracionais na molécula. A transferência de energia de modos vibracionais para estados eletrônicos fornece ao elétron a energia que falta para a ionização e o elétron é ejetado da molécula com energia cinética pequena. A autoionização deste tipo pode ser detectada facilmente, comparando-se o espectro TPE com um espectro PE. Se no espectro TPE a intensidade relativa da banda se apresentar maior (ou deformada, no sentido de energia menor), do que no espectro PE, isto é um forte indício de ali estarem contribuindo processos autoionizantes vibracionais, e indica a presença de estados de Rydberg autoionizantes cujas energias convergem para o estado iônico.

b) Na autoionização eletrônica, um elétron de um certo orbital é excitado, mas o elétron que é ejetado provém de outro orbital. O íon molecular é formado em um estado eletrônico diferente daquele do caroço do nível autoionizante. Neste caso o elétron ejetado pode não ter energia cinética pequena, o que pode induzir deformações nas intensidades das bandas em espectros PE. A TPES não é sensível a este tipo de autoionização, que pode ser detectada apenas

comparando espectros PE obtidos de diferentes fontes de luz. É conhecido o fato de espectros obtidos através da excitação da radiação ressonante do argônio ou neônio produzirem distorções no aspecto de estruturas vibracionais ou mesmo na intensidade relativa de algumas bandas, como mostram os estudos comparativos de várias moléculas como a do nitrogênio [15], oxigênio [16] e óxido nítrico [17].

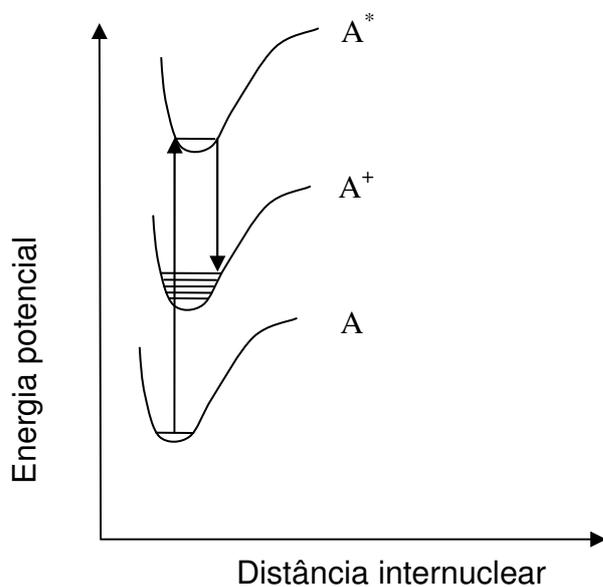


Figura 2.12: Um estado que não é diretamente acessível por estar fora da região Franck-Condon, pode ser acessado através de um estado autoionizante, em um processo de dois passos.

Bibliografia

- [1] T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933)
- [2] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London (1974)
- [3] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley, 3rd Ed.
- [4] G. C. King, A. J. Yench, M. C. A. Lopes, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114**, 33 (2001)
- [5] M. Alagia, B. G. Brunetti, P. Candori, S. Falcinelli, M. M. Teixidor, F. Pirani, R. Richter, S. Stranges, F. Vecchiocattivi, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6980 (2004)
- [6] G. C. King, L. Avaldi, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **33**, R215 (2000)
- [7] S. Cvejanovic, R. C. Shiell, T. J. Reddish, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **28**, L707 (1995)
- [8] L. Avaldi, G. Dawber, R. Camilloni, G. C. King, M. Roper, M. R. F. Siggel, G. Stefani, M. Zitnik, A. Lisini, P. Decleva, *Phys. Rev. A: At., Mol. Opt. Phys.*, **51**, 5025 (1995)
- [9] K. Ellis, R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, A. McConkey, L. Andric, G. C. King, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **27**, 3415 (1994)
- [10] P. Bolognesi, L. Avaldi, M. C. A. Lopes, G. Dawber, G. C. King, M. A. MacDonald, C. Villani, F. Tarantelli, *Phys. Rev. A: At., Mol. Opt. Phys.*, **64**, 2701 (2001)
- [11] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, M. Zubek, K. Ellis, G.C. King, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **24**, 115 (1991)
- [12] S. Cvejanovic, F. H. Read, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **7**, 1180 (1974)
- [13] G. C. King, M. Zubek, P. M. Rutter, F. R. Read, *J. Phys. E*, **20**, 440 (1987)
- [14] D. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy - An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York (1989)
- [15] J. Berkowitz e W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2341 (1969)
- [16] A. J. Blake, J. L. Bahr, J. H. Carver, V. Kumar, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A268**, 147 (1970)

[17] V. I. Keimenov, V. Yu, F. I. Vilesov, *Optics Spectrosc.*, **32**, 371 (1972)

CAPÍTULO 3

INSTRUMENTAÇÃO

3.1 Introdução

Os estudos de fotoionização de diversos alvos que realizamos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS foram feitos usando um analisador de fotoelétrons de limiares acoplado à linha de luz TGM. Nestes experimentos usamos amostras em fases líquida, gasosa e, no caso do ozônio, a molécula foi produzida imediatamente antes da aquisição de dados, em função de sua alta reatividade. O objetivo deste capítulo é a descrição dos diversos elementos do arranjo experimental utilizados nestes experimentos.

3.2 A fonte de luz síncrotron

O Laboratório de Luz Síncrotrônica produz luz monocromática de alta intensidade, polarizada e sintonizável, isto é, cujo comprimento de onda pode ser variado continuamente em uma ampla faixa espectral. Estas características fazem da luz síncrotrônica uma ferramenta essencial da técnica TPES.

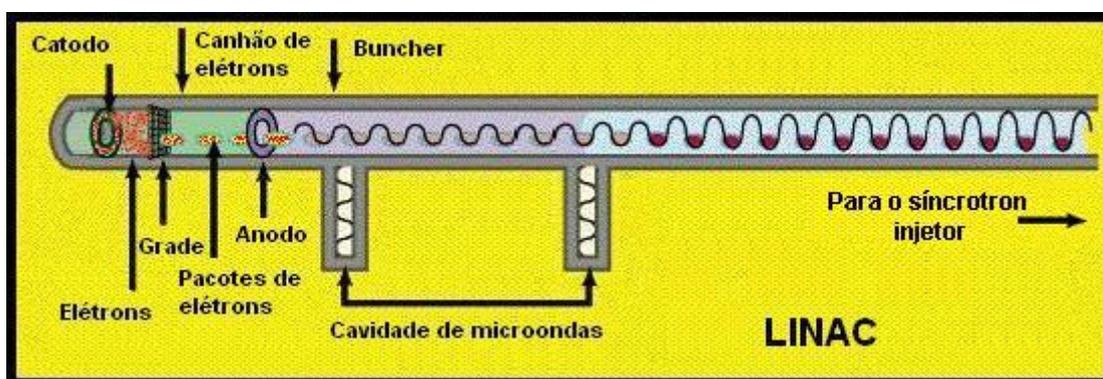


Figura 3.1: Diagrama de um acelerador linear de elétrons (linac). Os elétrons são produzidos em um canhão de elétrons e acelerados por meio de microondas.

Para produção de luz síncrotrônica elétrons são produzidos por um canhão de elétrons, pré-acelerados por um acelerador linear (*LINAC*), figura 3.1, acelerados ainda mais por um mini-síncrotron (*booster*) e em seguida injetados no anel de armazenamento, onde são acelerados até a energias da ordem de unidades de GeV. Os principais elementos do síncrotron são enumerados na figura 3.2. Os elétrons produzem luz síncrotrônica ao terem a trajetória defletida por dipolos magnéticos (*bending magnets*) e ao atravessar campos magnéticos de dispositivos inseridos no anel (*dispositivos de inserção*). A luz é produzida em um espectro contínuo, com comprimento de onda variando do infravermelho até a região de raios-x.

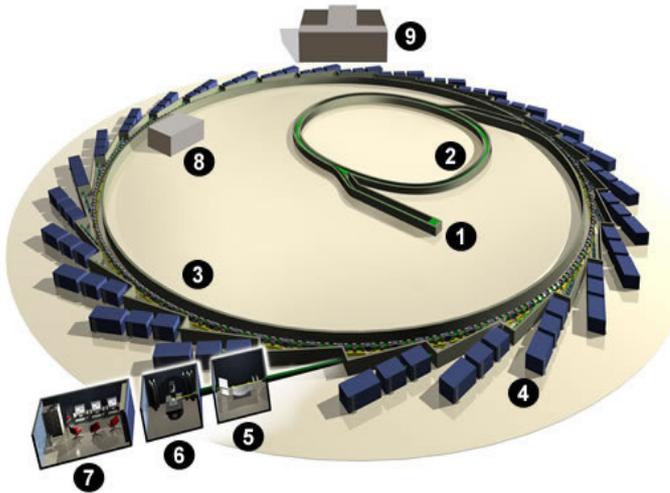


Figura 3.2: Diagrama das instalações de um síncrotron.

- 1- Linac (no subsolo).
- 2- Booster.
- 3- Anel de armazenamento.
- 4- Linha de luz.
- 5- Espelho monocromador.
- 6- Equipamento experimental.
- 7- Aquisição e tratamento de dados.
- 8, 9- Estações de controle.

A produção da luz síncrotrônica dá-se em função dos elétrons serem submetidos à ação de um campo magnético perpendicular à sua velocidade, sofrendo assim uma aceleração perpendicular ao plano definido pelas direções do campo magnético e da velocidade. Nas velocidades relativísticas às quais os elétrons são submetidos no anel de armazenamento, a radiação é emitida em um ângulo sólido muito estreito tangencial à trajetória e não depende da direção da aceleração, conforme mostrado na figura 3.3. A figura 3.4 ilustra a produção da luz síncrotron quando os elétrons são acelerados fortemente ao passar pelo campo magnético dos dipolos (*bending magnets*).

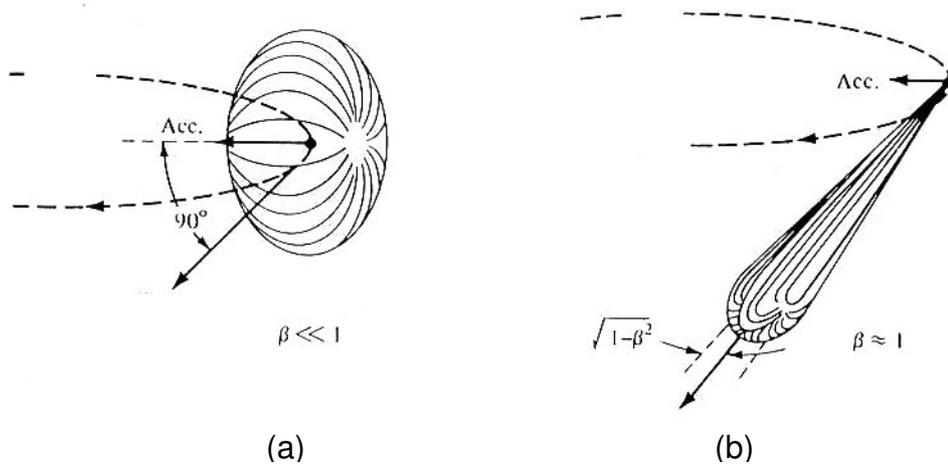


Figura 3.3: Perfil da emissão de radiação emitida por elétrons viajando em uma órbita circular, a velocidades moderadas (a) e relativísticas (b).

O ângulo sólido médio quadrático de emissão da radiação é [1]:

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{m_e c^2}{E}.$$

Para uma energia de 1 GeV, θ é da ordem de milésimos de radianos. Assim a luz sincrotrônica é naturalmente colimada. A polarização é outra característica importante da luz sincrotrônica, porém como nosso experimento não é afetado por esta propriedade, esta não será discutida.

O anel de armazenamento é na verdade poligonal. Ao se moverem ao longo das arestas retilíneas do polígono, os elétrons não emitem radiação, a menos que passem por dispositivos de inserção nos trechos retilíneos do anel. Para defletir a trajetória dos elétrons de uma aresta para a seguinte, nos vértices do polígono são colocados magnetos de deflexão (*bending magnets*) (figura 3.5). Os dispositivos de inserção mais comuns são *wigglers* e *undulators* (ver figura 3.6 e figura 3.7).

A aceleração provocada pelos magnetos de deflexão sobre os elétrons provoca uma emissão de radiação tangencial, e essa radiação é canalizada através de um tubo provido de diversos elementos ópticos para direcionamento e

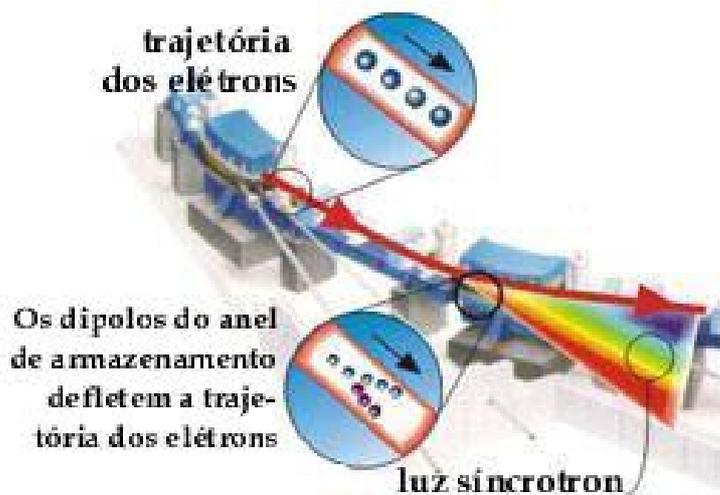


Figura 3.4: A aceleração a que são submetidos os elétrons pelo campo magnético dos dipolos de deflexão induz a emissão de radiação (luz síncrotrônica).

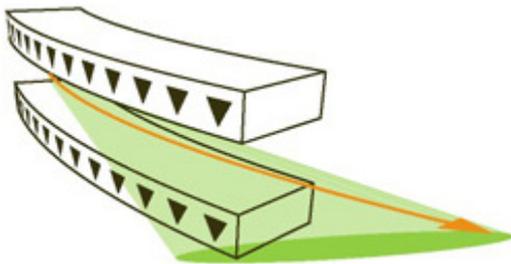


Figura 3.5: Em cada deflexão da trajetória dos elétrons no anel de armazenamento, um feixe de luz é produzido. A deflexão é provocada por magnetos de deflexão (bending magnets) que produzem um campo magnético uniforme.

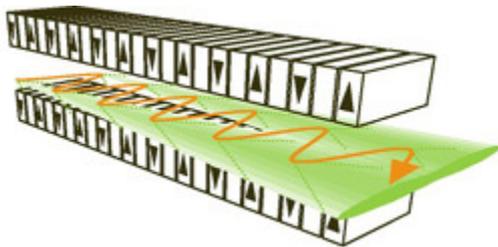


Figura 3.6: Os wigglers são dispositivos que produzem campos magnéticos multipolares, como ilustra o sentido das setas na figura. Os elétrons, sob a influência destes campos movem-se em uma trajetória sinuosa e em cada pico da onda produzida na trajetória, luz é emitida. Os feixes de luz produzidos reforçam-se e aparecem como um feixe largo e plano de luz síncrotron incoerente.

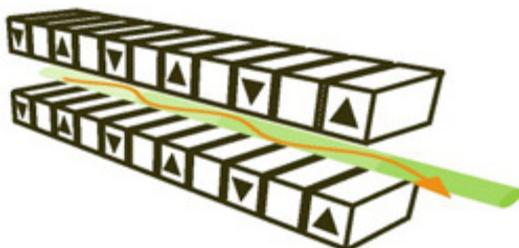


Figura 3.7: Os onduladores (undulators) produzem uma deflexão menor no feixe de elétrons do que a produzida pelos wigglers. Isto resulta em um feixe estreito e coerente de luz síncrotron, e a intensidade da luz produzida em certas frequências é ampliada em até 10000 vezes.

monocromatização do feixe de luz obtido. É nas extremidades destes tubos, denominados de linhas de luz, é que são instalados os equipamentos experimentais que fazem uso da luz síncrotrônica.

3.3 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) a luz é produzida por três estágios: um acelerador linear de elétrons (linac) de 120 MeV, um *booster* que acelera os elétrons até a energia de injeção de 500 MeV e o anel de armazenamento que opera com energia nominal de 1.37 GeV. Os elétrons são produzidos com um canhão de 80 keV em um túnel no nível inferior do anel de armazenamento, onde também fica o acelerador linear que acelera os elétrons até 120 MeV, por meio de quatro estruturas aceleradoras. O feixe de elétrons a



Figura 3.8: Visão panorâmica do hall experimental do LNLS. Em primeiro plano aparece uma das linhas de luz com sua estação experimental. Pode-se ver o anel de armazenamento do síncrotron mais ao centro, protegido por placas grossas de concreto.

120 MeV é levado para o *booster*, localizado no mesmo pavimento do anel de armazenamento e acelerado a 500 MeV, antes de ser introduzido no anel de armazenamento. Este procedimento é repetido a cada 6 segundos e são necessários de 4 a 5 minutos para encher o anel de armazenamento com 250 mA.

Tendo sido armazenado no anel, o feixe é acelerado para 1.37 GeV em 40 segundos. O feixe fica disponível em 200 mA por cerca de 15 horas e por até 25 horas em 100 mA.

O anel de armazenamento é provido de 12 magnetos de deflexão que produzem um campo máximo de 1.67 T e fótons de 2 keV de energia crítica [2].

3.3.1 A linha de luz TGM

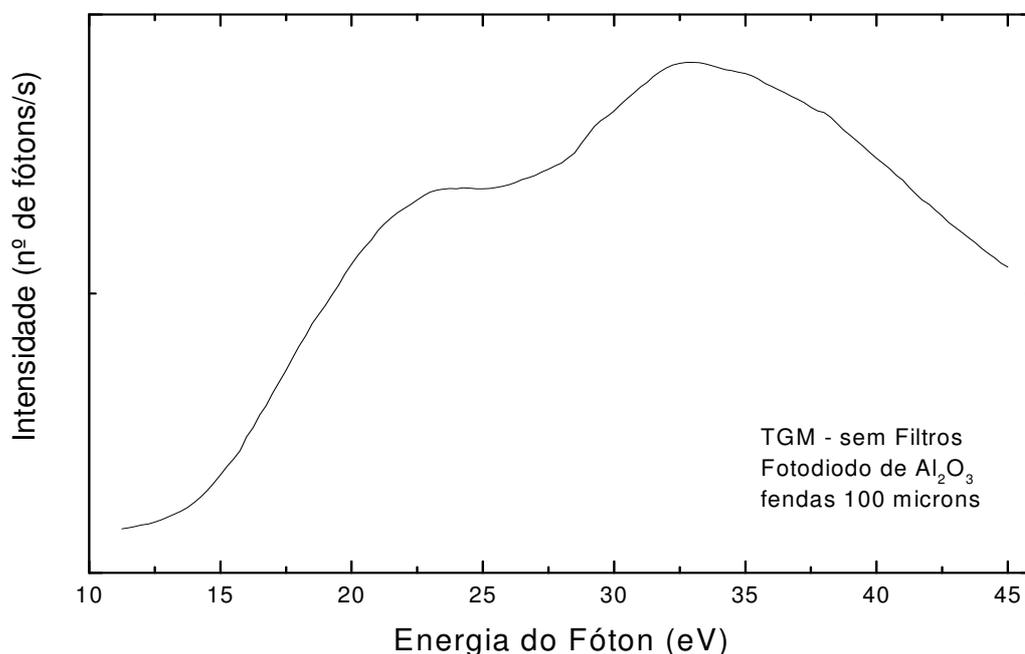


Figura 3.9: Intensidade do fluxo de fótons em função da energia na linha de luz TGM. Em nosso experimento, a intensidade do sinal de fotoelétrons é corrigida pela intensidade da luz incidente, monitorada com um fotodiodo de Al₂O₃.

Nossos experimentos no LNLS foram realizados junto à linha de luz TGM, cujo diagrama é mostrado na figura 3.10. A linha de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) possui um monocromador com três grades que permitem selecionar as energias do feixe de luz entre 12 a 35 eV, de 35 a 100 eV e de 100 a 300 eV. É dotada de dois espelhos focalizadores toroidais. De acordo com o manual técnico da linha TGM, o fluxo na amostra é de 10^{13} fótons/seg (1,3 GeV @100 mA). O tamanho do feixe de luz na amostra é $(2 \times 0.5) \text{ mm}^2$.

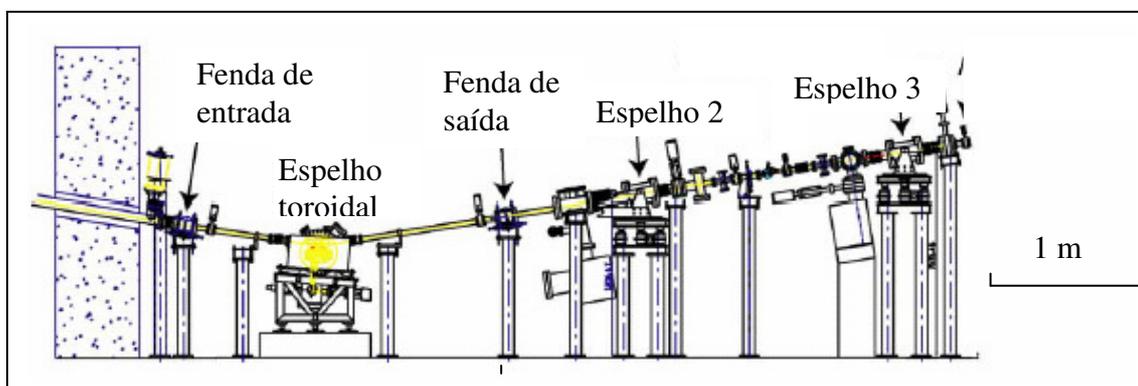


Figura 3.10: Diagrama da linha TGM no LNLS. Esta é a configuração da linha após serem inseridos dois filtros para harmônicos superiores. [3] (Diagrama reproduzido com permissão do Dr. Arnaldo N. de Brito)

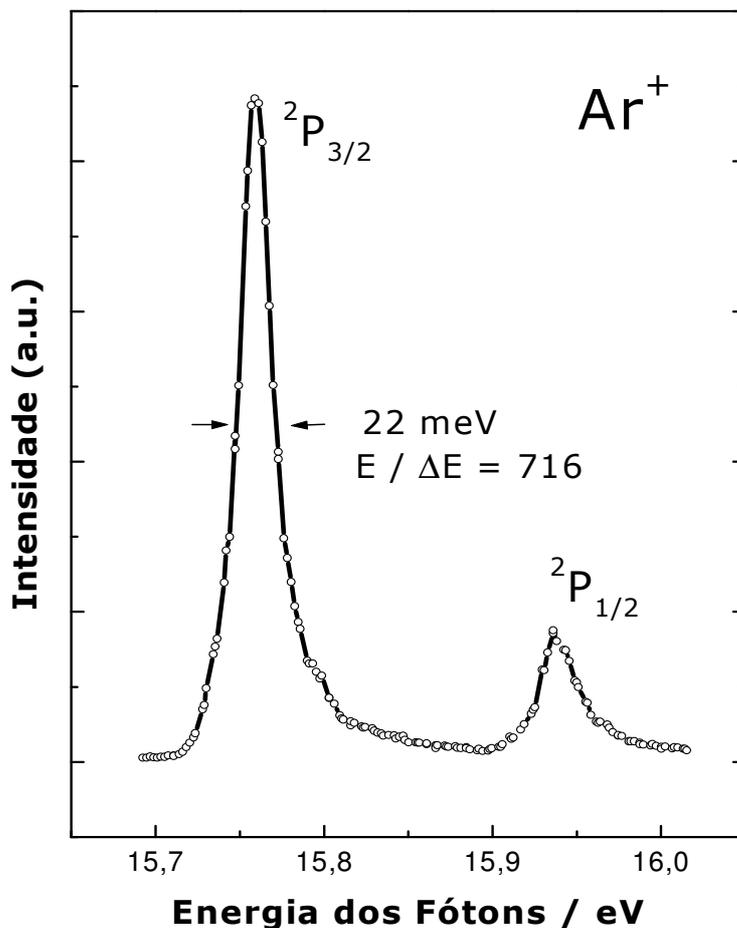


Figura 3.11: Espectro do argônio usando a técnica TPES, mostrando os estados iônicos $^2P_{3/2,1/2}$. Em 15,75 eV, o poder de resolução da linha TGM situa-se em torno de 700.

A resolução espectral da linha TGM é melhor que 0,1 Å entre 40 e 120 Å, melhor que 0,3 Å entre 120 e 360 Å e melhor que 1,1 Å entre 360 e 1.000 Å. Em elétron-volts, a resolução é melhor que 0,01 eV em 12 eV e 0,1 eV em 35 eV. Embora a intensidade de fótons seja alta, a resolução em energia da linha TGM é apenas moderada.

Até a realização de nosso experimento de fotoelétrons limiares, o poder de resolução ($E/\Delta E$) desta linha era, através de simulações, estimado em 500 [4]. Entretanto, nossos estudos mostraram que é possível obter um poder de resolução melhor que 700, que é o recorde atualmente da linha, como mostra a figura 3.11.

3.4 O Espectrômetro de Fotoelétrons de Limiares

O espectrômetro de Fotoelétrons de Limiares consiste basicamente da fonte de luz sintonizável UV, uma fonte de gás efusivo e um analisador de energia de elétrons, como mostra a figura 3.12. O feixe de fótons monocromatizado, proveniente da linha TGM, é entregue na região de colisão através de um capilar de Pyrex, com diâmetro interno de 2 mm. Para prevenir efeitos de carga eletrostática que afetariam a eficiência de extração dos elétrons com energias próximas a zero, a extremidade do capilar é aterrada por meio de uma capa de alumínio. A intensidade da fonte de luz é monitorada durante a aquisição dos espectros através de um fotodiodo de Al_2O_3 posicionado no eixo do feixe de fótons, aproximadamente a 25 cm da região de interação, para normalização do sinal registrado pelo detector. O feixe gasoso é formado por efusão, usando uma agulha com diâmetro interno de 0,2 mm, situada aproximadamente 3 mm acima do feixe de fótons. Aplica-se um potencial na agulha a fim de melhorar a eficiência de detecção dos elétrons de baixa energia.

A câmara de alto vácuo que aloja o analisador é conectada à linha de luz através de um tubo flexível e mantida a uma pressão residual típica de 5×10^{-7} mbar. A câmara foi aquecida durante todo o experimento, ficando a uma temperatura constante de aproximadamente 70°C , para manter maior estabilidade do espectrômetro após a introdução das amostras gasosas. Esta câmara é internamente revestida com uma camada de aproximadamente 0,05 cm de mu-metal, o que reduz os campos magnéticos residuais na região de colisão para valores inferiores a 2 mGauss, evitando distorções nas trajetórias dos elétrons ejetados.

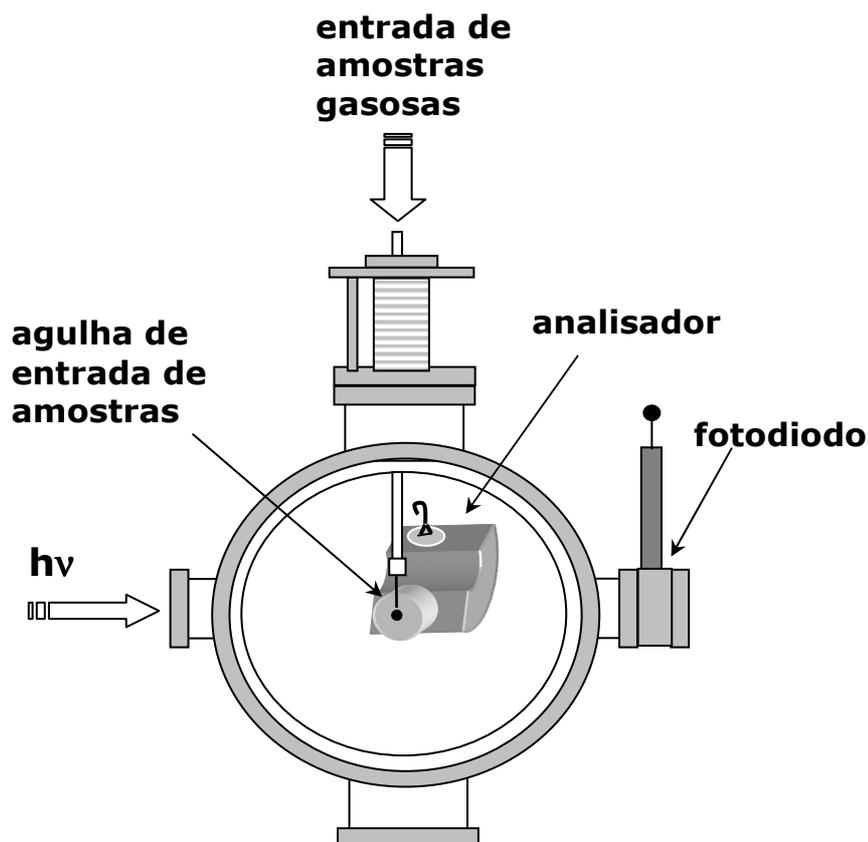


Figura 3.12: Arranjo experimental empregado na Espectroscopia de Fotoelétron de Limiares

O analisador de elétrons, figura 3.13, foi construído em nosso laboratório, segundo a proposta de King e colaboradores [5] que aplica a Técnica de Campo Penetrante [6]. Nesta técnica, produz-se na região de colisão um campo eletrostático fraco, denominado *campo extrator*, que extrai e focaliza na entrada do analisador os elétrons com energias menores que 2 meV, ejetados sobre todo o ângulo sólido de 4π sr. O analisador inclui um sistema de lentes de entrada, um Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127° (ACD- 127°) e um multiplicador de elétrons.

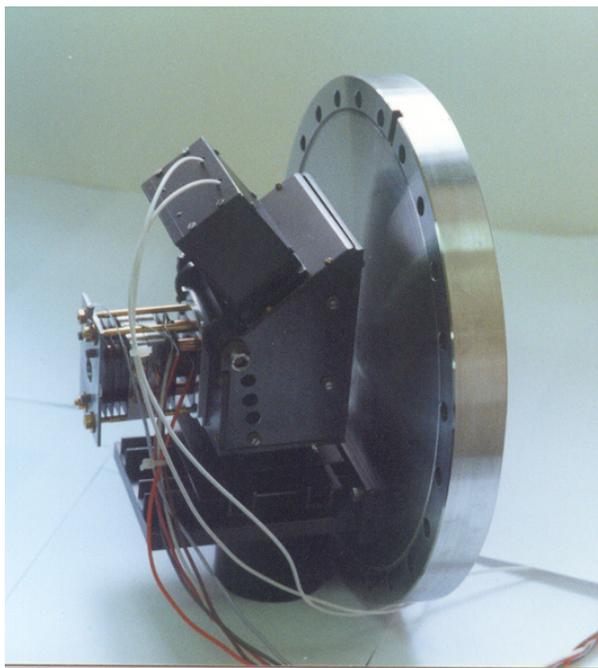


Figura 3.13: Analisador de fotoelétrons limiares

O sistema de lentes consiste do estágio extrator e um conjunto de duas lentes eletrostáticas aceleradoras de três elementos cada, conectadas por uma região livre de campo, onde estão instalados dois conjuntos de placas defletoras. Alta resolução é obtida em função da queda muito rápida da eficiência de extração com o aumento da energia dos fotoelétrons. O analisador ACD-127^o elimina fotoelétrons energéticos emitidos dentro do ângulo sólido subentendido pelo eletrodo extrator. Todos os elementos do analisador são de molibdênio, cobertos por grafite aerossol, com objetivo de minimizar a emissão de elétrons secundários.

3.5 Aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados está representado esquematicamente na figura 3.14. Um circuito pick-off, construído por nós, retira o sinal de baixa intensidade e isola o sistema de aquisição de dados do potencial elevado (~2800 V) de alimentação do channeltron. Em seguida o sinal é pré-amplificado por um pré-amplificador Amptek A101 que o entrega ao discriminador, cuja função é separar o sinal do ruído de fundo. O sinal discriminado dos ruídos é

convertido ainda no discriminador para um sinal digital e é passado à contadora e à placa de aquisição de dados do computador.

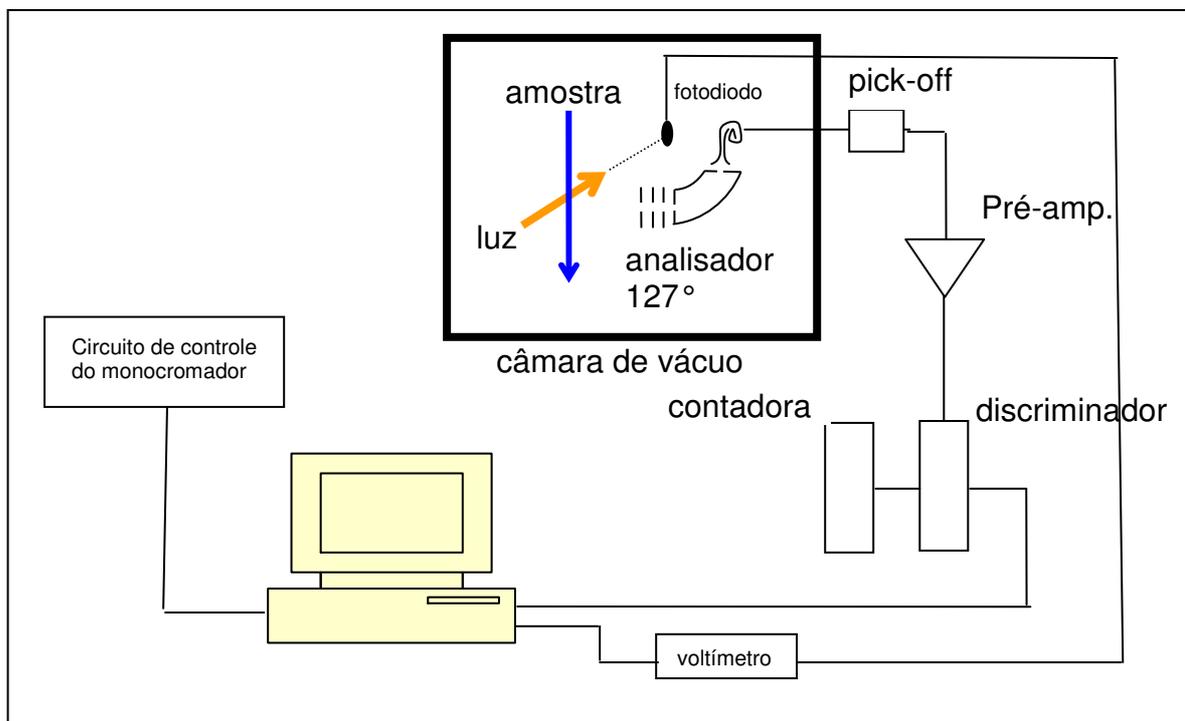


Figura 3.14: Representação do sistema de aquisição de dados utilizado em nosso experimento.

De forma independente e simultaneamente, a intensidade da luz é monitorada através de um fotodiodo de Al_2O_3 que gera uma diferença de potencial, medido por um voltímetro, Keithley, que por sua vez converte o sinal analógico em digital e o envia à placa de aquisição de dados do computador através de um canal independente.

O armazenamento dos dados é feito através de um software desenvolvido especialmente para o LNLS. O mesmo software controla também o motor de passo do monocromador, de modo que se podem escolher as energias inicial e final, o tamanho do passo de energia e o tempo de acumulação de dados em cada passo.

3.6 Otimização e calibração do espectrômetro

A otimização, caracterização e calibração da escala de energia do espectrômetro foram realizadas na linha de luz TGM, através dos estados iônicos bem conhecidos do Argônio $^2P_{3/2,1/2}$, localizados em 15,759 e 15,937 eV. A figura 3.11 mostra um espectro do argônio obtido com o espectrômetro de fotoelétrons de limiares cobrindo os estados iônicos $^2P_{3/2,1/2}$, com poder de resolução ($E/\Delta E$) de 716, correspondendo a 17 meV a 12 eV.

O espectrômetro pode operar rotineiramente com este poder de resolução. Considerando que nosso analisador 127° possui um raio médio igual a 26 mm e tamanho das fendas de entrada e saída iguais a 1mm, seu poder de resolução operando na PES convencional é no máximo igual a 26 [7]. Logo, o ganho em resolução do espectrômetro aplicando a Técnica de Campo Penetrante é maior que 27 vezes.

3.7 A introdução dos filtros de harmônicos superiores

A figura 3.15 mostra a superposição de dois Espectros de Fotoelétrons de Limiares do argônio registrados em duas ocasiões diferentes, ilustrando a excelente estabilidade do aparelho. O segundo espectro foi registrado após a realização de uma série de medidas, envolvendo mudanças nas condições da linha de luz TGM, utilizando diferentes tamanhos de fendas de entrada e saída do monocromador e inserção e retirada de filtros metálicos de harmônicos superiores, de alumínio-magnésio-alumínio e itérbio. A figura 3.15 também

mostra a ação dos filtros de harmônicos sobre a intensidade do feixe entregue

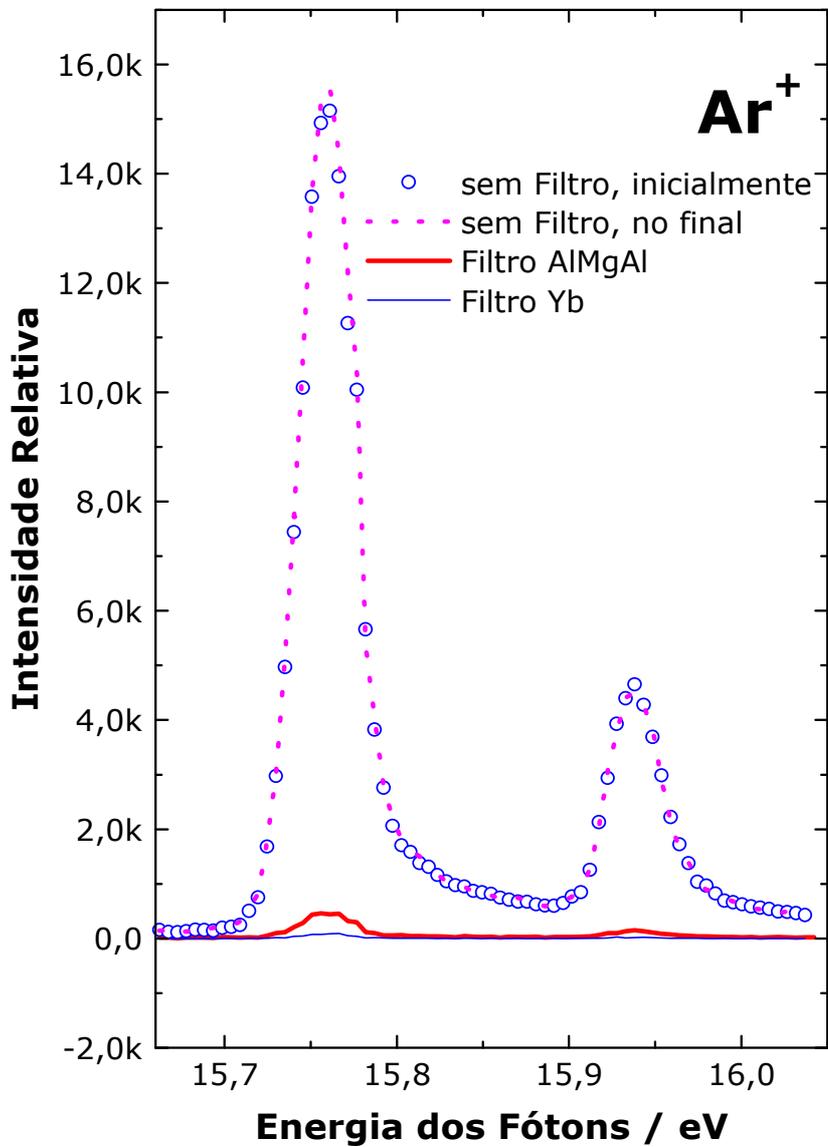


Figura 3.15: Ilustração da estabilidade do espectrômetro de Fotoelétrons de Limiares com espectros obtidos antes da introdução e após a remoção de filtros de harmônicos superiores. A introdução dos filtros metálicos de harmônicos superiores de AlMgAl e de Yb provoca uma queda acentuada sobre a intensidade do fluxo de fótons entregue na região de colisão com o alvo.

na região de colisão, através dos espectros registrados utilizando exatamente as mesmas condições de operação do espectrômetro

Estes dados indicam a inviabilidade da aplicação dos filtros tanto de Yb como de AlMgAl na execução de espectroscopias de fotoelétrons altamente resolvidas, devido à grande queda na intensidade do fluxo de fótons. Na Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiares a detecção é feita sobre 4π sr e, portanto, em outras técnicas espectroscópicas sob condições de alta resolução angular e energética, a queda no sinal detectado será ainda maior que a registrada em nosso experimento.

Como nosso experimento precisa ser realizado sem os filtros de harmônicos superiores, tomamos o cuidado de se proceder a uma varredura do espectro na região de energia igual ao dobro da região em que se está interessado, para excluir a possibilidade de que alguma estrutura espectroscópica situada na região de maior energia possa contribuir de maneira espúria ao espectro na região de energia mais baixa. Este procedimento foi adotado para as amostras de ozônio e CCl₄.

3.8 O efeito da abertura das fendas do monocromador sobre a resolução do espectrômetro

O estudo da dependência da resolução e do fluxo de fótons do feixe de luz entregue na região de colisão com o tamanho das fendas utilizadas no monocromador da linha TGM está ilustrado na figura 3.16. Ao se aumentar o tamanho das fendas de entrada e saída de 100 para 250 μm reduz-se a resolução por um fator de 1,2 e aumenta-se a intensidade do feixe de luz por um fator 5,7.

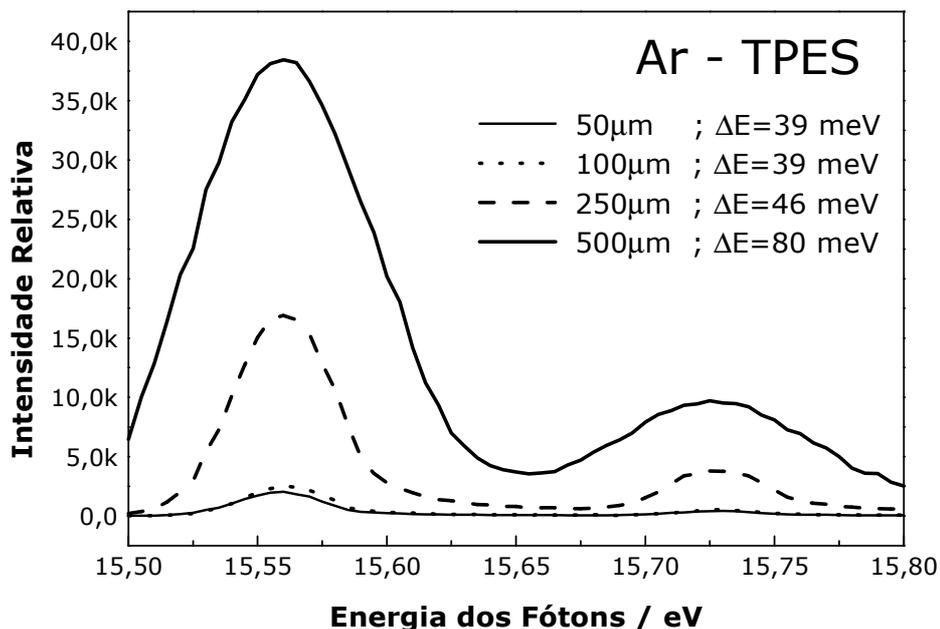


Figura 3.16: Comparação das intensidades do sinal detectado e resoluções energéticas registrados pela TPES em função do tamanho de fendas de entrada e saída do monocromador da linha TGM

Aumentando ainda mais o tamanho das fendas para 500 μm , a resolução cai por um fator de 2,1, enquanto a intensidade do feixe aumenta drasticamente por um fator de 13,3. Isto evidencia que em alguns experimentos convém utilizar fendas maiores no monocromador, para se conseguir boa estatística nos dados adquiridos em um tempo menor, sem entretanto prejudicar consideravelmente a resolução espectral.

3.9 Espectros TPE obtidos com o espectrômetro

As figuras 3.17 e 3.18 mostram os espectros de fotoelétrons de limiares do O_2 e do N_2 registrados, respectivamente, com fendas de entrada e saída no monocromador, de 300 e 100 μm . Estes espectros já foram anteriormente estudados por outros autores [8 -12] e o nosso objetivo neste trabalho consistiu em explorar as possibilidades de estudos proporcionados pela TPES executada na linha de luz TGM do LNLS, que é uma linha até então

reconhecida por fornecer baixa resolução energética. O espectro do O_2 foi obtido em passos de 10 meV, cobrindo a região de energia de 12,0 a 22,0 eV e o do N_2 , com passos de 5 meV, na região de 15,2 a 18,0 eV. As principais bandas observadas nestes espectros concordam com aquelas registradas pela espectroscopia de fotoelétrons convencional.

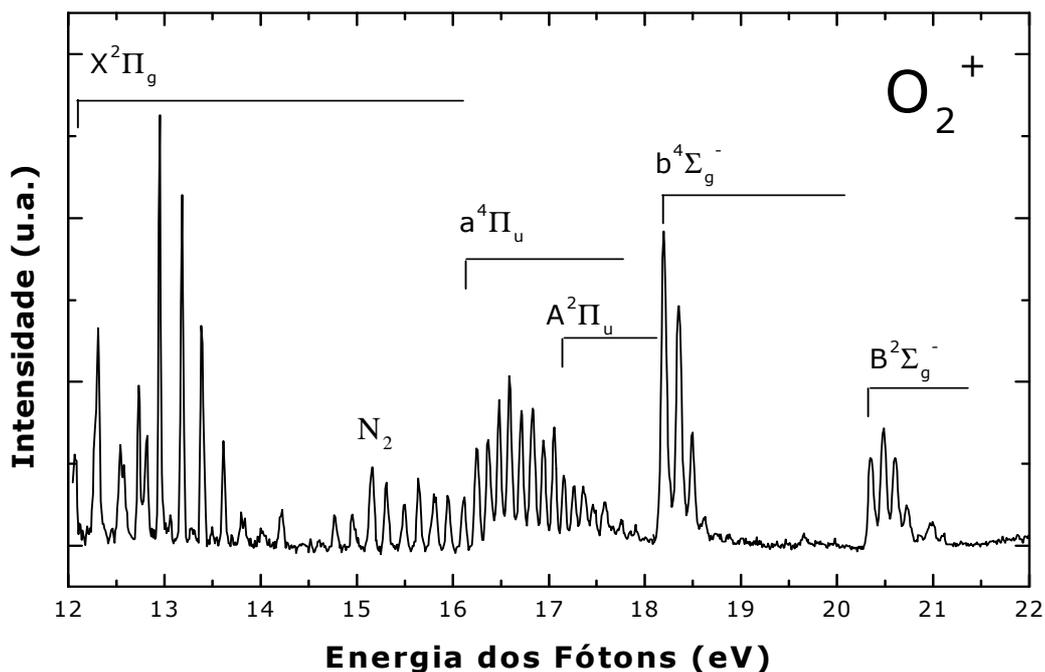


Figura 3.17: Espectro de Fotoelétrons de Limiares do O_2 na faixa de energia de 12,0 a 22,0 eV, adquirido com passos de 10 meV por canal. Picos adicionais foram registrados devido à contaminação da câmara de amostras com N_2 e H_2O . A razão de contagem do pico mais intenso do estado $X^2\Pi_g$ foi de 11,0 kHz.

Na região de 12 a 16,2 eV do espectro do O_2 observa-se a formação de uma longa progressão vibracional associada aos níveis spin órbita do estado fundamental $X^2\Pi_g$ do íon O_2^+ , sobreposto a alguns picos devido à presença de água e N_2 na câmara de alto vácuo. As intensidades vibracionais dos estados $a^4\Pi_u$ e $A^2\Pi_u$ do O_2^+ são não-Franck-Condon e, além disso, observam-se níveis vibracionais excitados, com altos números quânticos, que não são registrados

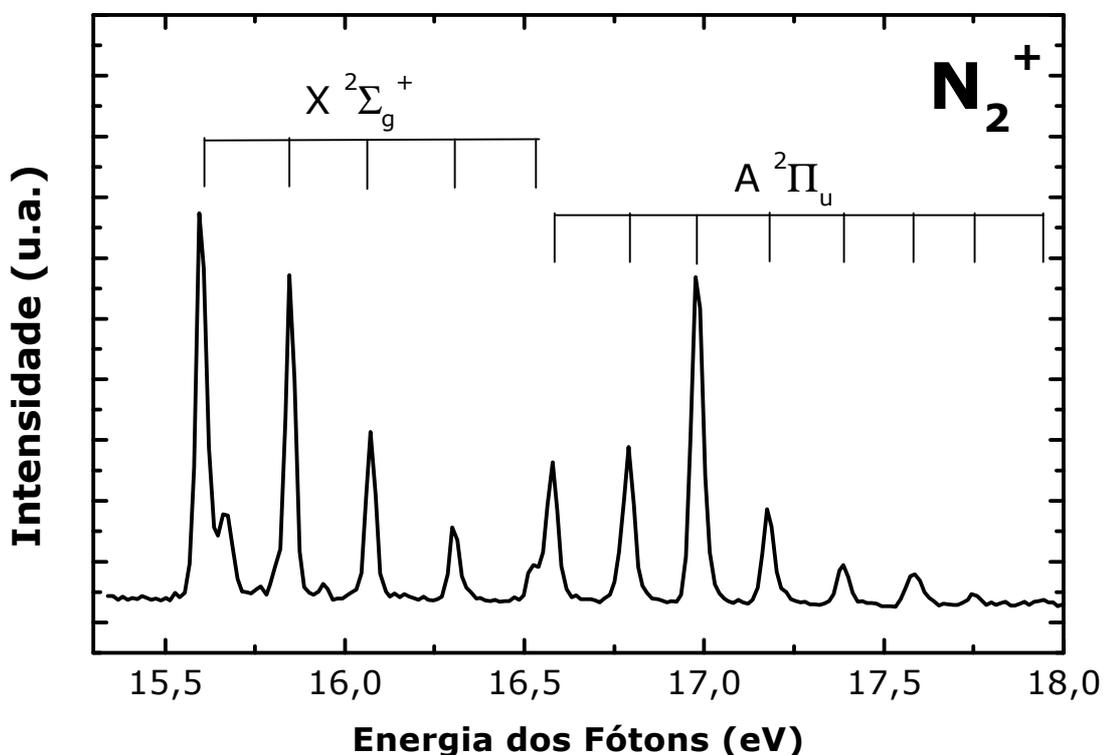


Figura 3.18: Espectro de Fotoelétrons Limiares do N_2 sobre a faixa de energia de 15,2 a 18,0 eV, adquirido com passos de 5 meV por canal. A razão de contagem do pico correspondendo ao estado $\nu=0$, $X^2\Sigma_g^+$ foi de 7,0 kHz. O pequeno pico registrado logo acima deste estado deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador

pela PES. Atribui-se esta distorção a processos indiretos de ionização mais prováveis de ocorrer perto do limiar de ionização. No espectro TPE do N_2 observam-se os níveis vibracionais $\nu = 0$ a 4 do estado iônico $X^2\Sigma_g^+$ e também, $\nu = 0$ a 7 do estado $A^2\Pi_u$. Devido às fendas menores utilizadas neste espectro, sua resolução é superior àquela do espectro do O_2 , observando-se totalmente resolvidas as componentes da progressão vibracional que aparecem nesta faixa de energia. O pequeno pico observado logo acima do pico $\nu = 0$, $X^2\Sigma_g^+$ deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador. Os resultados obtidos nestes estudos evidenciam a eficácia do espectrômetro construído, demonstram que o poder de resolução da linha TGM é

consideravelmente superior ao que se supunha até então, e encoraja o desenvolvimento de novos estudos espectroscópicos com alta resolução na linha de luz TGM do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), de Campinas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Ed. Guanabara Dois, 1983.
- [2] P. F. Tavares and J. A. Brum, *The Brazilian Synchrotron Light Source, Notas técnicas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, Campinas, SP, Brasil.
- [3] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landers, and A. N. de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1125 (2005).
- [4] P. de T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. d'A. Samogin, A. R. B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1 (1992)
- [5] G. C King, M. Zubek, P. M. Rutter, F. R. Read, *J. Phys. E*, **20**, 440. (1987)
- [6] S. Cvejanovic, F. H. Read, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **7**, 1180 (1974)
- [7] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, Addison-Wesley Publishing Company Inc: New York (1989)
- [8] M. Zubek, G. C. King, P. M. Rutter, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **21**, 3585 (1988)
- [9] P. M. Dehmer, P. J. Miller, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1030 (1984)
- [10] A. Tabche-Fouhaile, K. Ito, I. Nenner, H. Frölich, P. M. Guyon, *J. Chem. Phys.*, **77**, 182 (1982)
- [11] K. Ellis, R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, A. McConkey, L. Andrié, G. C. King, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **27**, 3415 (1994)
- [12] P. Baltzer, B. Wannberb, L. Karlsson, M. Carlsson-Göthe, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **45**, 4374 (1992)

CAPÍTULO 4

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIAR DO OZÔNIO

4.1 Introdução

O ozônio, uma molécula formada por três átomos de oxigênio, foi descoberto por Schönbein [1] em 1839, que observou suas propriedades germicidas. No final do século 19 já se havia determinado a presença de ozônio na região estratosférica, e desde então se tem reconhecido cada vez mais a importância desta substância no equilíbrio ecológico na Terra.

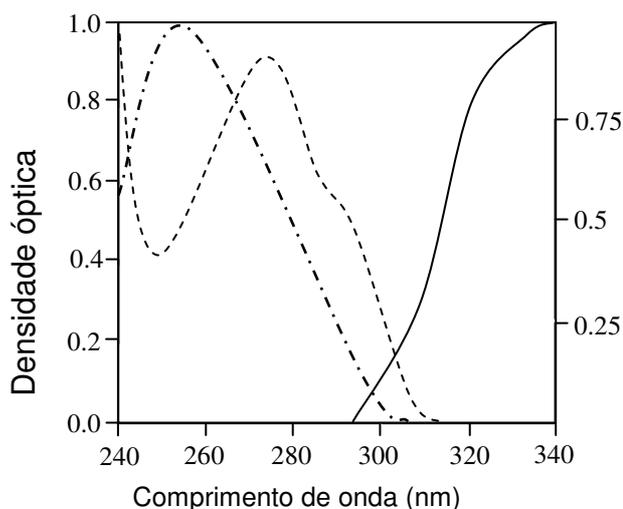
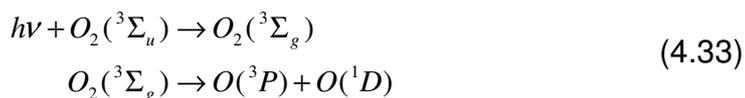


Figura 4.1. Espectro de absorção do DNA (— · —) e α -cristalino (— —), uma molécula dos olhos dos mamíferos. A intensidade da seção de choque de absorção é medida como uma densidade óptica. A linha contínua indica o espectro solar atingindo o solo após transmissão através da camada de ozônio que envolve a Terra. A figura original foi publicada por N. J. Mason e S. K. Pathak [2]

O ozônio é importante para a vida na superfície terrestre por causa de sua propriedade de absorver a maior parte dos raios ultravioletas, na região de comprimentos de onda (220 – 295 nm) que é coincidentemente a mais prejudicial para a molécula do DNA e para o cristalino dos olhos. A figura 4.1 mostra que após ser filtrada pela camada de ozônio, a luz solar que atinge a superfície da Terra tem apenas uma pequena região de superposição com as curvas de absorção das moléculas do DNA e do cristalino.

A figura 4.2 mostra que o ozônio concentra-se principalmente entre 15 e 35 km de altitude. Na atmosfera, o ozônio forma-se através da combinação de oxigênio atômico com oxigênio molecular. O oxigênio atômico surge por fotodissociação do oxigênio molecular em altitudes em torno de 100 km. O processo pode ser equacionado como



Os fótons na Eq. (4.33) devem ter comprimento de onda menor que 175 nm para ter energia suficiente para promover a excitação indicada. A formação principal de ozônio ocorre em uma região inferior, entre 15 e 35 km de altitude, em um processo onde o oxigênio atômico reage com o oxigênio molecular em uma colisão de três corpos,



O terceiro corpo pode ser uma outra molécula ou átomo qualquer capaz de

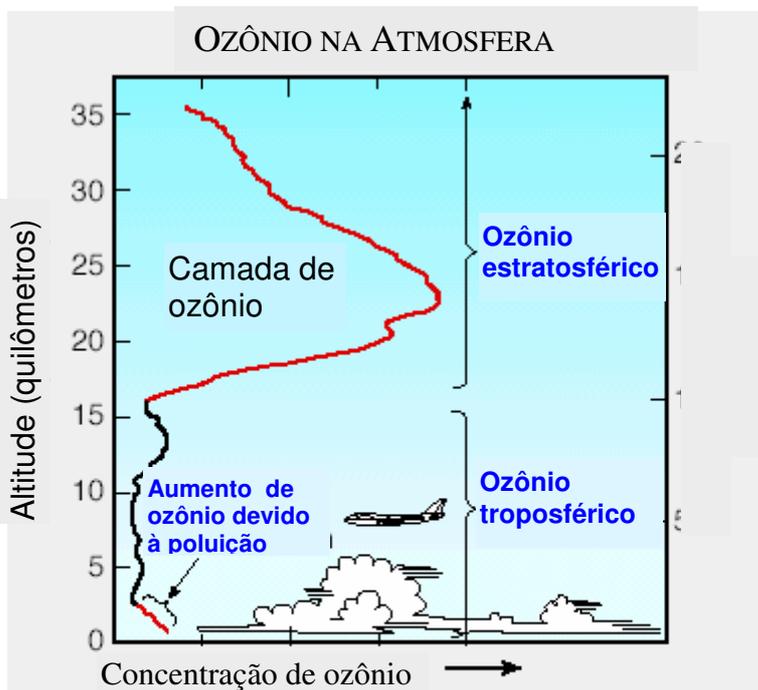


Figura 4.2: Ozônio na atmosfera. A maior parte do ozônio concentra-se na estratosfera. Próximo à superfície da terra há um aumento devido à poluição provocada por atividade humana.

absorver o excesso de energia da reação exotérmica. Os mesmos fótons que realizam a fotodissociação do oxigênio podem destruir a molécula de ozônio. Isto acontece continuamente, e a região entre 15 e 35 km de altitude é a que oferece as melhores condições de formação do ozônio, pois ali o fluxo de fótons mais energéticos já foi atenuado (o que favorece a sobrevivência da molécula de ozônio por um período maior) e esta região é também mais rica em oxigênio molecular. Em regiões inferiores da atmosfera a destruição das moléculas de ozônio por reações químicas não é compensada pela formação de novas moléculas porque aí o oxigênio atômico é mais raro. Com isso, nas regiões mais baixas da atmosfera a concentração de ozônio reduz-se drasticamente. Já bem próximo à superfície da Terra, a concentração de ozônio volta a aumentar de maneira mais discreta, associada à poluição atmosférica promovida pela atividade humana.

O ozônio é destruído naturalmente por fotólise e por complexas reações químicas catalíticas, que podem ser naturais ou decorrentes da presença de poluentes atmosféricos. Um exemplo de reação catalítica natural de destruição da molécula do ozônio é a que ocorre com o radical OH, que resulta da fotodissociação de moléculas de água na atmosfera,



Cujo resultado final é



e o radical OH sobrevive à reação, podendo continuar convertendo outras moléculas de ozônio em oxigênio molecular. Um outro exemplo de reação catalítica, provocada por poluente atmosférico, é a que foi sugerida por Molina e Rowland em 1974 [3]. Estes autores argumentaram que clorofluorcarbonos (CFCs), substâncias até recentemente utilizadas largamente em processos industriais, embora fossem muito estáveis na baixa atmosfera, poderiam, quando transportados para a estratosfera, sofrer processo de fotodissociação, que liberam radicais Cl . Na década de 40, quando estas substâncias começaram a ser empregadas em escala industrial, foram consideradas como

um enorme avanço tecnológico, por diversas vantagens que apresentavam, como a ausência de toxicidade para seres humanos, o baixo custo e elevada estabilidade na atmosfera. Logo foram encontradas diversas aplicações, como substâncias refrigerantes, solventes e na composição de algumas substâncias plásticas. Entretanto, como se descobriu mais tarde, a estabilidade deste tipo de substâncias, tão importante para suas aplicações industriais, era responsável por chegarem à estratosfera sem degradação. Nestas grandes altitudes as moléculas ficam expostas à ação dos raios ultravioletas e então são fragmentadas, liberando átomos de cloro. Os radicais *Cl* provocam a seguinte reação catalítica,



Cujo resultado final é novamente



e o radical *Cl* pode continuar destruindo outras moléculas de ozônio. Segundo as estimativas de Molina e Rowland, mesmo traços de CFC na estratosfera poderiam ter um dramático efeito na redução da camada de ozônio. Em 1985 um grupo de pesquisadores do *British Antarctic Survey* [4] descobriu uma rápida redução da concentração de ozônio acima da Antártida, o que logo foi chamado pela imprensa de “buraco” na camada de ozônio. Embora não se tenha verificado no hemisfério norte reduções tão pronunciadas da camada de ozônio quanto às observadas na Antártida, muitos governos se preocuparam em controlar em escala global a emissão de poluentes que pudessem reduzir a camada de ozônio. Assim, em 1989 foi realizada uma conferência em Montreal, e em 1992 outra no Rio de Janeiro, que resultaram em tratados de redução progressiva da produção de CFCs.

Em virtude de todos os aspectos apontados, a importância da molécula de ozônio na atmosfera terrestre tem atraído o interesse de pesquisadores e numerosos estudos têm sido efetuados para determinar sua estrutura eletrônica [5-24]. Todavia, o estudo do ozônio apresenta dificuldades teóricas e experimentais. Do ponto de vista teórico, os cálculos devem incluir a camada

aberta de valência e efeitos de correlação eletrônica [16-23]. Experimentalmente, há a dificuldade de produzir amostras de alta pureza devido à sua reatividade. A maior parte dos dados publicados do ozônio contém uma substancial contaminação de oxigênio. Conseqüentemente, os resultados obtidos sobre a estrutura eletrônica da camada de valência são ainda objeto de discussão e controvérsia. Existe acordo sobre a ordenação dos três primeiros estados iônicos, estabelecidos experimentalmente por Katsumata *et al.* em 1984 [5] e teoricamente por Kosugi *et al.* em 1981 [16] e confirmada por muitos outros estudos, tais como [19, 20, 21, 23]. Todavia ainda permanece alguma controvérsia sobre as energias de ligação, principalmente do primeiro estado iônico [5, 9, 10, 14, 18, 22]. Há também algumas discordâncias na parte de alta energia do espectro, mesmo nas energias de ionização adiabáticas e verticais, devido às bandas nesta região de energia serem fracas e difusas e também devido à superposição de muitos estados que compõe cada uma [5, 7, 9, 16, 31].

A camada de valência do ozônio foi estudada extensivamente [5, 24]. Espectros de fotoelétrons da camada de valência foram publicados em [5, 10]. O espectro de fotoabsorção do ozônio foi relatado por Mason *et al.* [14, 15], onde compararam o espectro com os obtidos anteriormente através da espectroscopia de fotoelétrons e discutiram os estados iônicos. Palmer e Nelson [23] analisaram mais detalhadamente os dados publicados por Mason *et al.* [14], baseados em uma ampla investigação de IC de estados iônicos localizados na região Franck-Condon da molécula de ozônio. Mocellin *et al.* [13] apresentaram os primeiros espectros de coincidência fotoelétron-fotoíon de ozônio ionizado na camada de valência. Wiesner *et al.* [9] publicaram um espectro de massa de fotoionização com alta resolução, onde as progressões vibracionais são resolvidas e as energias de ligação para vários estados são apresentadas. Mais recentemente, Willitsch *et al.* [10] estudaram O₃ usando a técnica de ionização por campo pulsado - energia cinética zero (PFI-ZEKE), resultando em um espectro de altíssima resolução na faixa de energia entre 12.52 -12.89 eV.

Neste trabalho aplicamos pela primeira vez a TPES no estudo da fotoionização da camada de valência do ozônio. Determinamos as energias adiabáticas de dois estados iônicos e também resolvemos, com alta resolução, as progressões vibracionais em cinco bandas, com suas energias de *cabeça de banda*, espaçamento vibracional e as separações de *cabeça de banda*. A técnica TPE, em conjunção com a radiação síncrotron, aplicada a uma amostra pura de ozônio, deu-nos novas e importantes informações sobre esta interessante molécula.

4.2 A produção e manipulação da amostra de ozônio

O ozônio é um gás muito reativo e pode ocasionar variação do potencial de contato no experimento. Para contornar este problema, durante a aquisição dos espectros TPE, o espectrômetro foi submetido a um procedimento de passivação durante dois dias: uma mistura de argônio e ozônio foi inicialmente introduzida no sistema, onde a pressão parcial do ozônio foi aumentada continuamente, enquanto a pressão do argônio foi reduzida, até que houvesse apenas ozônio puro. O procedimento foi feito simultaneamente com mudanças na sintonização do aparelho, mantendo o sinal no detector. Para minimizar a decomposição do ozônio, o material de todos os elementos da linha de gás, incluindo as válvulas liga-desliga e agulha, foi teflon. Para evitar a decomposição por fotólise, toda a região de produção e passagem da amostra de ozônio foi recoberta por papel alumínio. Os espectros de O_2 e N_2 , que têm bandas de energia bem conhecidas, foram também obtidos com o sistema após este procedimento, de modo a calibrar o espectro do ozônio e estimar a contaminação. A resolução de energia e verificação da energia de calibração do espectro do ozônio foi conseguida obtendo-se o espectro TPE do argônio, imediatamente antes da introdução do ozônio na região de interação e também através de contaminações de N_2 e O_2 . O ozônio foi produzido usando um gerador de ozônio comercial, que dissocia O_2 através de uma descarga elétrica. O ozônio é formado pela reação entre átomos de O e moléculas de O_2 .

A mistura O_3/O_2 foi submetida a um processo de destilação, que aumenta a pureza do ozônio pela ebulição controlada do oxigênio. De acordo com o espectro TPE de O_3 obtido após a subtração das impurezas, a amostra produzida apresentou um grau de pureza maior que 90%. A figura 4.3 mostra o arranjo experimental de produção e purificação da amostra de ozônio. A amostra de ozônio, produzida por um gerador comercial, é liquefeita ao passar em um banho de nitrogênio líquido. Modificando a altura do suporte sanfonado, pode-se variar a profundidade de mergulho do tubo em U, contendo a amostra de ozônio, no banho de nitrogênio líquido. Consegue-se assim manter a temperatura da amostra de ozônio acima da temperatura de ebulição do oxigênio e abaixo da temperatura de ebulição do ozônio. O oxigênio evaporado da mistura é bombeado para fora do sistema. A amostra, após ser purificada, é armazenada em um reservatório de vidro esférico mostrado no diagrama da figura.

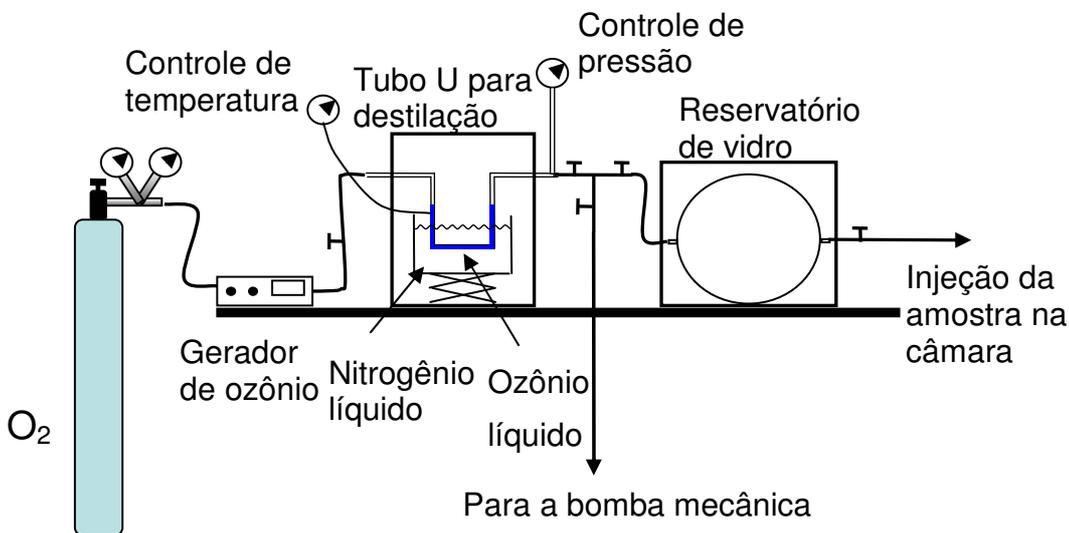


Figura 4.3: Esquema da produção e purificação por destilação da amostra de ozônio.

4.3 Resultados e discussão

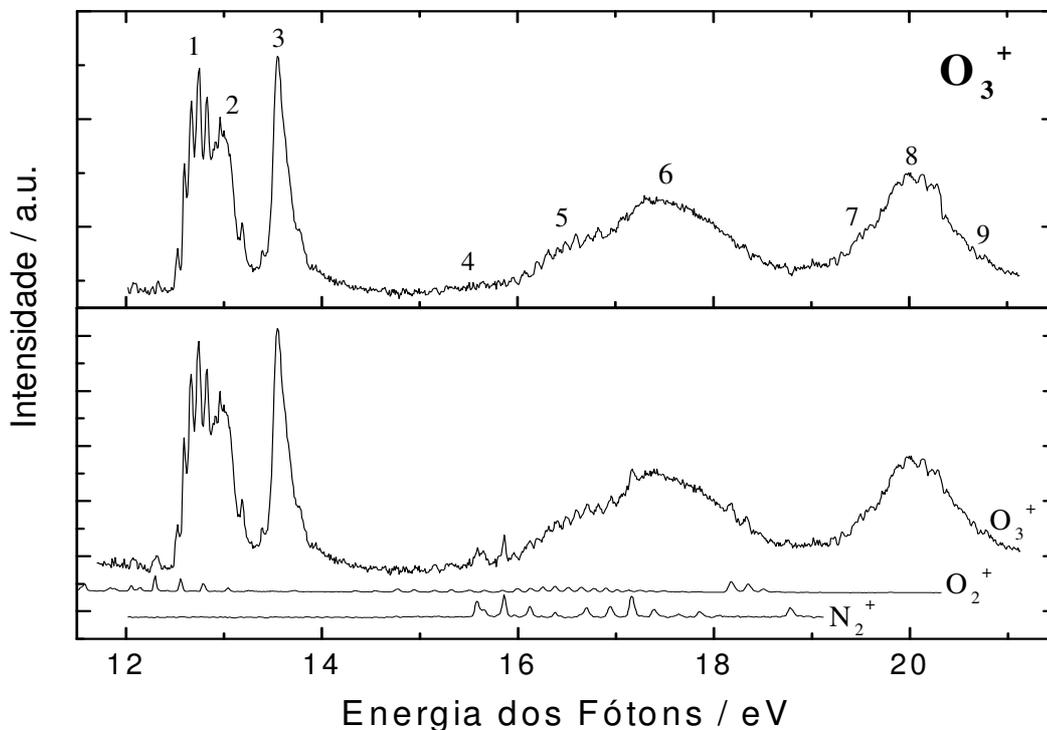


Figura 4.4: Espectro de fotoelétrons de limiares do ozônio, obtido na linha TGM no LNLS. O painel inferior mostra o espectro TPE do O_3 contaminado por O_2 e N_2 , e os respectivos espectros dos contaminantes. O painel superior apresenta o espectro TPE do O_3 obtido após subtração da contaminação de oxigênio e nitrogênio.

O espectro TPE do ozônio foi obtido no intervalo de energia entre 12.00 e 21.00 eV, como é mostrado na figura 4.4 - painel inferior, com passos de 10 meV e resolução variando de 21 a 38 meV. Este espectro apresenta uma pequena contaminação residual de oxigênio e nitrogênio, que foram identificados devido às maiores intensidades dos picos respectivos observados em um estágio inicial do experimento. No painel inferior da figura 4.4 é mostrado o espectro TPE cru do O_3 , juntamente com os espectros TPE de O_2 e N_2 , ambos ajustados nas proporções do que estimamos serem suas contribuições ao espectro. No painel superior - figura 4.4, é apresentado o

espectro TPE obtido após a subtração das contaminações de oxigênio e nitrogênio. Neste espectro os números em seus máximos identificam cada banda. As atribuições dos orbitais e energias de ionização dos estados iônicos registrados em nosso espectro TPE, comparados com alguns estudos PES previamente reportados [5, 9], são resumidos na Tabela 4.1. Na Ref. [9], o PES

Tabela 4.1

Potenciais de ionização encontrados no espectro TPE do O₃ e sua atribuição, na região de energia dos fótons de 11.50-21.00 eV comparados com dados da espectroscopia de fotoelétrons. Os números das bandas são associados à figura 4.3.

Banda	TPES I _v (eV) ± 10 meV	Estado iônico	PES Ref.[5] ± 35 meV	PES Ref.[10] ± 25 meV
1	12.73	1 ² A ₁	12.73	12.73
2	13.00	1 ² B ₂	13.00	13.00
3	13.54	1 ² A ₂	13.54	13.54
4		2 ² B ₂	15.4	15.6
5	16.57	2 ² B ₁	16.38	16.50
6	17.30	3 ² A ₁ 4 ² B ₂ 5 ² B ₂	17.60	17.6
7	19.6	5 ² A ₁ 6 ² A ₁	19.4	19.4
8	20.0	6 ² B ₂ 5 ² B ₁	20.1	20.00
9	20.4	7 ² B ₂ 7 ² A ₁	20.9	20.8

foi registrado com energia fixa dos fótons em 100 eV e na Ref. [5], foram usadas as linhas de radiação de He I, He II e Ne I. O primeiro dos três estados iônicos, 1 ²A₁, 1 ²B₂ e 1 ²A₂, observados no espectro TPE tem as mesmas intensidades e perfis que o espectro PE de ambas as referências, indicando que estes picos são formados principalmente através de ionização direta. Encontramos para o estado fundamental do O₃⁺, 1 ²A₁, a energia adiabática de

12.51 ± 0.01 eV. Ainda permanecem controvérsias sobre a energia de ionização adiabática do ozônio na literatura. Katsumata *et al.* [5], Dyke *et al.* [8] e Wiesner *et al.* [9], registraram uma banda fraca em 12.44 eV, e a consideraram como o primeiro potencial de ionização do ozônio. Todavia, esta banda não foi observada por outros autores [6, 7, 10], sendo considerada por Müller *et al.* [30] e Mason *et al.* [14] como uma banda quente. A primeira energia adiabática de 12.51 eV está em acordo com os mais recentes dados PFI de alta resolução [10] e é também confirmada por experimentos de fotoionização do ozônio [28]. As energias de ionização vertical TPES para os três primeiros estados, 1 ²A₁, 1 ²B₂ e 1 ²A₂, estão de acordo com os resultados de [5] e [9], como mostrado na Tabela I. O número 4 no painel superior - figura 4.3, corresponde ao estado iônico 2 ²B₂ que não é visível em nosso espectro TPE. Esta banda foi registrada em 15.4 eV [9] e 15.6 eV [5, 8], com uma intensidade anormalmente fraca. Ela também foi estudada teoricamente por métodos *ab initio* de interação de configuração de (IC) [16, 31], sendo atribuída a um processo *shake up*, cuja intensidade característica é muito menor que aquelas observadas em fotoionização primária. Assim, a razão por que não observamos esta banda em nosso espectro TPE é mais provavelmente devida à contaminação de N₂ em nossos dados.

Os picos em energias mais altas, entre 16.00 e 21 eV, têm suas intensidades aumentadas quando comparadas ao espectro PE. As bandas 5 e 6 são superpostas na figura 4.4, enquanto no espectro PE esta superposição é muito menor, o que significa que a formação destes estados iônicos são favorecidos por processos de ionização indireta devido a autoionização ressonante de estados de Rydberg situados nesta região de energia de ligação. As cabeças de banda destes picos em nosso espectro são diferentes daquelas registradas por PES. Encontramos para a banda 5, associada ao estado iônico 2 ²B₁, o potencial de ionização vertical de 16.57 eV, que é maior que o valor registrado pela PES [5, 9]. O potencial de ionização adiabática da banda 5 em 15.93 ± 0.01 eV, é ligeiramente abaixo do valor anterior registrado na literatura [9]. O centróide da banda 6, resultante da superposição de dois estados iônicos 3 ²A₁

e $4\ ^2B_2$, foi registrado com um valor diferente do observado pela PES [5, 9]. Atribuímos todas essas diferenças entre os espectros TPE e PE à autoionização de estados de Rydberg localizados alguns meV acima do potencial de ionização do íon resultante, aumentando as intensidades de bandas do espectro TPE e distorcendo seus perfis. Em concordância com os resultados PES, as bandas 7, 8 e 9 são registradas no espectro TPE formando uma estrutura larga centrada em 20.00 eV. Contudo, os dois ombros registrados em nosso espectro em 19.6 eV e 20.4 eV são localizados em diferentes energias daquelas observadas através da PES [5, 9], permanecendo uma grande incerteza sobre suas energias. A banda 7 é formada pela superposição dos estados iônicos $5\ ^2B_2$, $5\ ^2A_1$ e $6\ ^2A_1$, enquanto as bandas 8 e 9 são formadas pela superposição dos estados iônicos $6\ ^2B_2$, $5\ ^2B_1$ e $7\ ^2B_2$, $7\ ^2A_1$ do O_3^+ , respectivamente. Nestas bandas também estão presentes as contribuições de processos de autoionização que reforçam suas intensidades.

Comparando nosso espectro TPE com o espectro PE e também com os espectros de produtos iônicos total (TIY) e parcial (PIY) apresentados na Ref. [13] por A. Mocellin *et al.*, podemos obter informação adicional sobre processos de ionização indireta. Na Ref. [8], a produção de íons também foi registrada como função da energia dos fótons. Talvez a característica mais marcante seja que na PES as bandas 5 e 6 são muito fracas, enquanto na TPES elas são fortes, o que coincide com o fato de que nos espectros TIY e PIY a produção de íons aumenta abruptamente. Isto indica que a produção de O_3^+ e outros canais iônicos dependem de processos de ionização indireta. Os espectros de produção iônica parcial e total aumentam com a energia dos fótons. Acima de 18 eV o sinal aumenta ainda mais rapidamente até 21 eV, e então atinge um valor constante até 22 eV, o limite do espectro. O íon fragmento O_2^+ dá uma contribuição maior que os outros íons, O_3^+ e O^+ , para a produção total de íons. As primeiras duas bandas no espectro TPES, $1\ ^2A_1$, $1\ ^2B_2$, relacionadas à fotoionização direta são estados ligados apresentando progressões vibracionais. Isso é confirmado pelo espectro PIY, pois apenas o O_3^+ é observado na energia dos fótons correspondente. A terceira banda, 1^2A_2 ,

apresenta apenas uma leve estrutura vibracional no espectro TPES e de acordo com Katsumata *et al.* [5], este estado pode ser predissociativo e a fraca estrutura vibracional foi atribuída ao modo vibracional de estiramento simétrico. O espectro PIY concorda com o caráter predissociativo, pois é observado um degrau no canal iônico de formação do O_2^+ . A banda 5 apresenta uma clara progressão vibracional no espectro TPE e é relacionada a processos de ionização indireta. No espectro PIY esta banda forma principalmente o fragmento O_2^+ , todavia o íon O_3^+ é também formado, indicando que os estados iônicos moleculares são populados inicialmente levando à dissociação $O_3^+ \rightarrow O_2^+ + O$. A banda 6 não apresenta a formação do íon O_3^+ , mostrando o caráter predissociativo dos estados assinalados. Na TPES este estado apresenta uma fraca progressão vibracional que não é claramente identificável no espectro PE. Na região das bandas 7, 8 e 9, os íons O^+ começam a ser produzidos, mas a principal contribuição vem do íon O_2^+ . No espectro TPE também observamos a presença de processos de ionização indireta nestas bandas. Dos espectros TIY e PIY, vemos um notável incremento na intensidade do íon O_2^+ , e aqui o incremento é ainda mais pronunciado do que o do íon O_3^+ após 17.5 eV. Esta mudança é associada a uma ressonância de forma na camada de valência, identificada com as bandas 7, 8 e 9. Nenhuma estrutura vibracional é identificada para estes estados, mesmo na TPES. Com exceção das três primeiras bandas, os processos de ionização indireta dominam o espectro TPE do ozônio, levando principalmente à formação de fragmentos de O_2^+ .

4.3.1 Progressões Vibracionais dos Sistemas de Bandas 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 no Espectro TPE

A progressão vibracional associada aos estados iônicos 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 do O_3^+ foram parcialmente resolvidos em nosso espectro TPE como é mostrado na figura 4.5. Palmer *et al.* [23], usando envelopes calculados dos três primeiros potenciais de ionização por Cederbaum *et al.* [17], encontraram,

respectivamente, 10, 7 e 3 estados vibracionais com intensidade significativa para os estados iônicos 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 .

Em nosso espectro TPE, na região de energia de ligação do segundo estado iônico, 1^2B_2 , são observadas complexas estruturas pela superposição de diferentes estados vibracionais. Na Tabela 4.2 são dados as posições dos centróides de energia dos picos destas estruturas vibracionais, incluindo $v^+ = 0 - 6$ para a primeira progressão, três estados vibracionais para a segunda progressão e $v^+ = 0 - 4$ para a terceira.

Tabela 4.2

Energias vibracionais de cabeça de banda, energia vibracional, separações de cabeça de banda ΔE baseadas na análise dos sistemas de bandas eletrônicas 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 do O_3^+ no espectro TPE, ver figura 4.4.

Estado iônico	v	Energia (eV) ^a	Energia Vibracional (eV)	ΔE (meV)
1^2A_1	0	12.51	0.07	70
	1	12.58	0.14	70
	2	12.65	0.21	70
	3	12.72	0.28	70
	4	12.80	0.36	80
	5	12.87	0.43	70
	6	12.94	0.50	70
1^2B_2		12.98		
		13.17		190
		13.37		200
1^2A_2	0	13.52		
	1	13.59	0.07	70
	2	13.66	0.14	70
	3	13.74	0.22	80
	4	13.81	0.29	70

^a Incerteza ± 10 meV.

Para o primeiro estado iônico, a progressão vibracional associada ao modo de dobramento ν_2 , apresenta uma separação média constante de 70 meV entre os picos adjacentes, dentro de uma incerteza de ± 10 meV. Isto é um resultado notável, pois é diferente de trabalhos anteriores onde a separação é irregular com média de 80 meV [5, 9]. Dyke et al. [8] sugeriram que esta irregularidade é relacionada ao acoplamento Renner-Teller. Katsumata et al. [5], todavia, contestaram a explicação de Dyke e investigaram o espaçamento irregular com o método do potencial de duplo mínimo proposto por Coon et al. [32], encontrando uma barreira de potencial, correspondente à molécula linear, com altura de 103 meV, sendo este valor razoavelmente próximo à separação vibracional média de 80 meV. O ângulo de equilíbrio do estado ionizado do O_3 foi determinado como 170° , que é 45% maior do que o ângulo

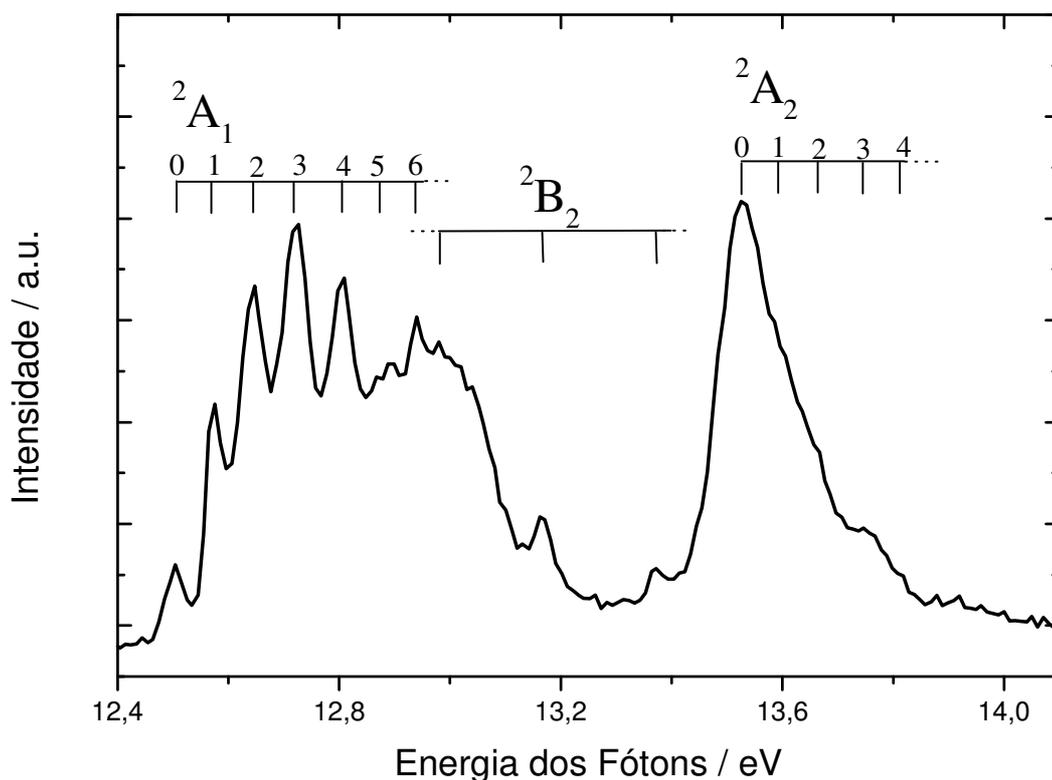


Figura 4.5: Escala expandida do espectro dos três primeiros estados iônicos do ozônio, 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 . A resolução do espectro nesta região de energia dos fótons é de 21 meV.

de 116.8° da molécula neutra [16]. A diferença acentuada entre os ângulos de equilíbrio encontrados para a molécula neutra e o estado ionizado, indica que as irregularidades vibracionais são resultantes da anarmonicidade devido a alguma mudança de potencial próximo à geometria de equilíbrio do O_3^+ . Contudo, o espectro TPE apresenta um espaçamento regular para a progressão vibracional, indicando que os fatores Frank-Condon entre o estado fundamental do estado neutro e o ionizado do O_3 são bem reproduzidos nesta progressão vibracional. É razoável, portanto, procurar outra explicação para a irregularidade observada nos experimentos PES, não baseada em uma tão pronunciada mudança de geometria do O_3^+ . Este espaçamento irregular foi também investigado por Müller *et al.* [30, 33] através de um modelo de acoplamento vibrônico e potenciais analíticos para os dois primeiros estados ionizados do O_3 , deduzidos de cálculos *ab initio*, atribuindo a irregularidade a efeitos não-adiabáticos na vizinhança de uma intersecção cônica [30].

Considerando o estado iônico 1^2B_2 , fomos capazes de identificar em nosso espectro TPE três componentes de sua progressão vibracional, com uma separação média de 195 meV, atribuída ao modo de estiramento simétrico ν_1 [5]. O terceiro estado iônico forma uma banda larga devido a um processo de pré-dissociação. Esta banda apresenta vários ombros do lado direito e o espaçamento vibracional de cerca de 70 meV foi atribuído ao modo de estiramento simétrico ν_1 enfraquecido pela ionização do orbital a_2 . O espaçamento vibracional de 70 meV é diferente dos resultados anteriores [5, 8].

4.3.2 Progressões Vibracionais dos Sistemas de Bandas 2^2B_1 , 3^2A_1 , 4^2B_2 no Espectro TPE

O espectro do O_3 cobrindo a energia de ligação de 15.5 até 18.5 eV é mostrado na figura 4.6. Os principais contornos das bandas são similares aos encontrados na PES convencional, exceto que nosso espectro TPE revela extensivas estruturas vibracionais adicionais do lado de alta energia da região

normal Franck-Condon entre os sistemas de bandas dos estados eletrônicos. As estruturas adicionais associadas ao estado iônico 2^2B_1 são atribuídas a processos de autoionização envolvendo estados de Rydberg da molécula

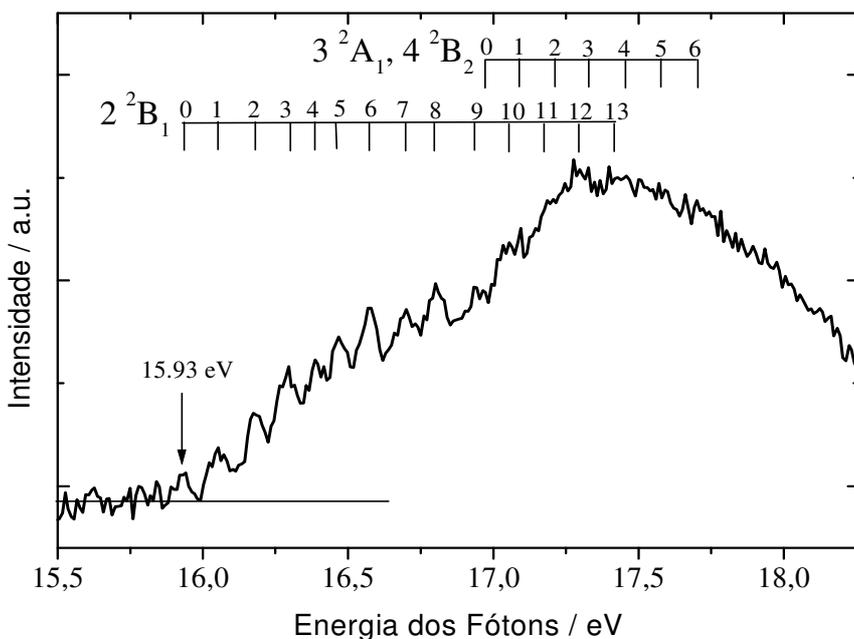


Figura 4.6: Escala expandida do espectro TPE dos estados iônicos 2^2B_1 , 3^2A_1 e 4^2B_2 do ozônio.

neutra do ozônio convergindo para os estados iônicos 3^2A_1 , 4^2B_2 . As posições de cabeça de banda identificadas em ambos os sistemas de sub-bandas na figura 4.6 são dados na Tabela III. O primeiro sistema de bandas foi atribuído ao estado iônico 2^2B_1 [5], baseado em cálculos teóricos [16, 32]. Em contraste com os resultados obtidos por Katsumata *et al.* [5], a banda 5 apresenta no espectro TPE um espaçamento irregular ΔE , com um valor mínimo de 80 meV em ~ 16.47 eV. A banda 6 foi atribuída à superposição dos estados iônicos 3^2A_1 e 4^2B_2 , pois ela é larga e intensa [5, 17, 30]. Sete estruturas vibracionais listadas na Tabela 4.3, superpostas a uma cauda contínua na parte de alta energia são observadas neste sistema de bandas do O_3^+ . Esta progressão vibracional pode também ser atribuída ao modo de estiramento simétrico ν_1 .

Tabela 4.3

Energias vibracionais de cabeça de banda, energias vibracionais e separações de cabeça de banda ΔE baseadas na análise nos sistemas de bandas eletrônicas 2^2B_1 e $3^2A_1, 4^2B_2$ do O_3^+ no espectro TPE, ver figura 4.5.

Estado lônico	ν	Energia (eV)^a	Energia Vibracional (eV)	ΔE (meV)^a
2^2B_1	0	15.93	0.00	
	1	16.05	0.12	120
	2	16.18	0.25	130
	3	16.30	0.37	120
	4	16.39	0.46	90
	5	16.47	0.54	80
	6	16.57	0.64	100
	7	16.70	0.77	130
	8	16.81	0.88	110
	9	16.94	0.99	130
	10	17.06	1.12	120
	11	17.18	1.24	120
	12	17.30	1.36	120
$3^2A_1, 4^2B_2$	0	16.97	0.00	
	1	17.09	0.12	120
	2	17.21	0.24	120
	3	17.33	0.36	120
	4	17.46	0.49	130
	5	17.57	0.60	110
	6	17.70	0.73	130

^a Incerteza ± 10 meV.

Bibliografia

- [1] C. F. Schönbein, *Ann. Phys. Chem.*, **50**, 616, (1840).
- [2] N. J. Mason, S. K. Pathak, *Contemporary Physics*, **38**, **4**, 289 (1997).
- [3] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).
- [4] J. Farman, B. Gardiner, J. Shanklin, *Nature*, **315**, 16 (1985).
- [5] S. Katsumata, H. Shiromaru, and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1784 (1984).
- [6] D. C. Frost, S. T. Lee, and C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 149 (1974).
- [7] C. R. Brundle, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 25 (1974).
- [8] J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, and M. Okuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 1828 (1974).
- [9] K. Wiesner, R. F. Fink, S. L. Sorensen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 76 (2003).
- [10] S. Willitsch, F. Innocenti, J. Dyke, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **123**, 122 (2005).
- [11] T. Cvitas, L. Klasinc, and B. Kovac, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 657 (1986).
- [12] A. Naves de Brito, S. Sundin, R. R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. Sorensen, and O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 177 (2000).
- [13] A. Mocellin, K. Wiesner, F. Burmeister, O. Björneholm, and A. Naves de Brito, *J. Chem. Phys.* **115**, 5041 (2001).
- [14] N. J. Mason, J. M. Gingell, J. A. Davies, H. Zhao, I. C. Walker, and M. R. F. Siggel, *J. Phys. B* **29**, 3075 (1996).
- [15] N. J. Mason, *Phys. Scr.* **68**, C37 (2003).
- [16] N. Kosugi, H. Kuroda, and S. Iwata, *Chem. Phys.* **58**, 267 (1981).
- [17] L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, and W. P. Kramer, *Mol. Phys.* **34**, 381 (1977).
- [18] M. J. Weiss, J. Berkowitz, and E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **66**, 2049 (1977).

- [19] A. J. McKellar, D. L. Yeager, J. A. Nichols, and J. T. Golab, *J. Chem. Phys.* **105**, 9927 (1996).
- [20] A. J. McKellar, D. Heryadi, D. L. Yeager, and J. A. Nichols, *Chem. Phys.* **238**, 1 (1998).
- [21] J. Ortiz, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 193 (1998).
- [22] M. Probst, K. Hermansson, J. Urban, P. Mach, M. Muigg, G. Denifl, T. Fiegele, N. J. Mason, A. Stamatovic, and T. D. Mark, *J. Chem. Phys.* **116**, 984 (2002).
- [23] M. H. Palmer and A. D. Nelson, *Mol. Phys.* **100**, 3601 (2002).
- [24] J. T. Moseley, J. B. Ozenne, and P. C. Cosby, *J. Chem. Phys.* **74**, 337 (1981).
- [25] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, M. Zubek, K. Ellis, and G. C. King, *J. Phys. B* **24**, 115 (1991).
- [26] G. C. King, A. J. Yench, and M. C. A. Lopes, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114**, 33 (2001).
- [27] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landers, and A. N. de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1125 (2005).
- [28] M. C. A. Lopes, H. Couto, C. D. Moreira, and H. Silva, *Quim. Nova* **29**, 156 (2006).
- [29] G. G. King, M. Zubek, P. M. Rutter, and F. H. Read, *J. Phys. E* **20**, 440 (1987).
- [30] H. Müller, H. Köppel, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **101**, 10263 (1994).
- [31] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6047 (1975).
- [32] J. B. Coon, N. W. Naugle, and R. D. McKenzie, *J. Mol. Spectrosc.* **20**, 107 (1966).
- [33] H. Müller, H. Köppel, L. S. Cederbaum, T. Schmelz, G. Chambaud, and P. Rosmus, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 599 (1992).

CAPITULO 5

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIAR DO CCl_4

5.1 - O Tetracloreto de Carbono

O tetracloreto de carbono, CCl_4 , um composto muito utilizado industrialmente como solvente e para a produção de clorofluorcarbonos (CFC's), teve sua produção bastante reduzida depois que se descobriu seu potencial cancerígeno e sua atuação catalítica degradante do ozônio [1, 2]. De maneira semelhante aos CFC's, o CCl_4 ao atingir a estratosfera, libera átomos de cloro através de fotólise por radiação ultravioleta. O CCl_4 tem ação narcótica e concentrações elevadas causam inconsciência e morte por parada respiratória. Longas exposições são prejudiciais para os rins, fígado e pulmões [3]. Embora sua produção e uso estejam hoje controlados através de normas e acordos internacionais, os efeitos nocivos desta substância ao meio ambiente serão ainda sentidos por muitos anos. O CCl_4 é praticamente inerte na troposfera e estima-se que o tempo de vida deste e de outros halocarbonos de efeito destrutivo sobre o ozônio estratosférico situe-se entre 50 e 200 anos [4, 5]. Dada a sua importância econômica e ambiental, devido aos efeitos danosos à atmosfera, muito se tem feito no sentido de determinar o espectro de absorção óptica e excitação fluorescente em regiões UV e UVV [6 -10].

As energias de ionização do CCl_4 foram bem estudadas com espectroscopia de fotoelétrons (PES, Photoelectron Spectroscopy) [11 – 19]. Experimentos de coincidência de fotoelétrons-fotoíons de limiares (TPEPICO, *Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence*), com fragmentação de estados de valência do CCl_4^+ foram realizados por Smith et al. [20] e por Creasey et al. [21]. Mais recentemente, Biehl et al. [23] usaram técnicas de excitação

fluorescente e emissão dispersa na região de ultravioleta de vácuo e visível para obter os espectros de MCl_4 ($M = C, Si, Ge$) entre 9 – 25 eV.

Neste trabalho obtivemos pela primeira vez o espectro de fotoelétrons de limiares (TPES) do CCl_4 , usando radiação síncrotron sintonizável entre 12 e 25 eV. Determinamos as energias de ionização adiabática e vertical dos estados iônicos \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} e \tilde{D} . Observamos também a presença, de novas bandas não observadas anteriormente em espectros PE. Estes resultados forneceram importantes informações a respeito da dinâmica de fotofragmentação desta molécula.

5.2 – Espectro PE e TPES do CCl_4

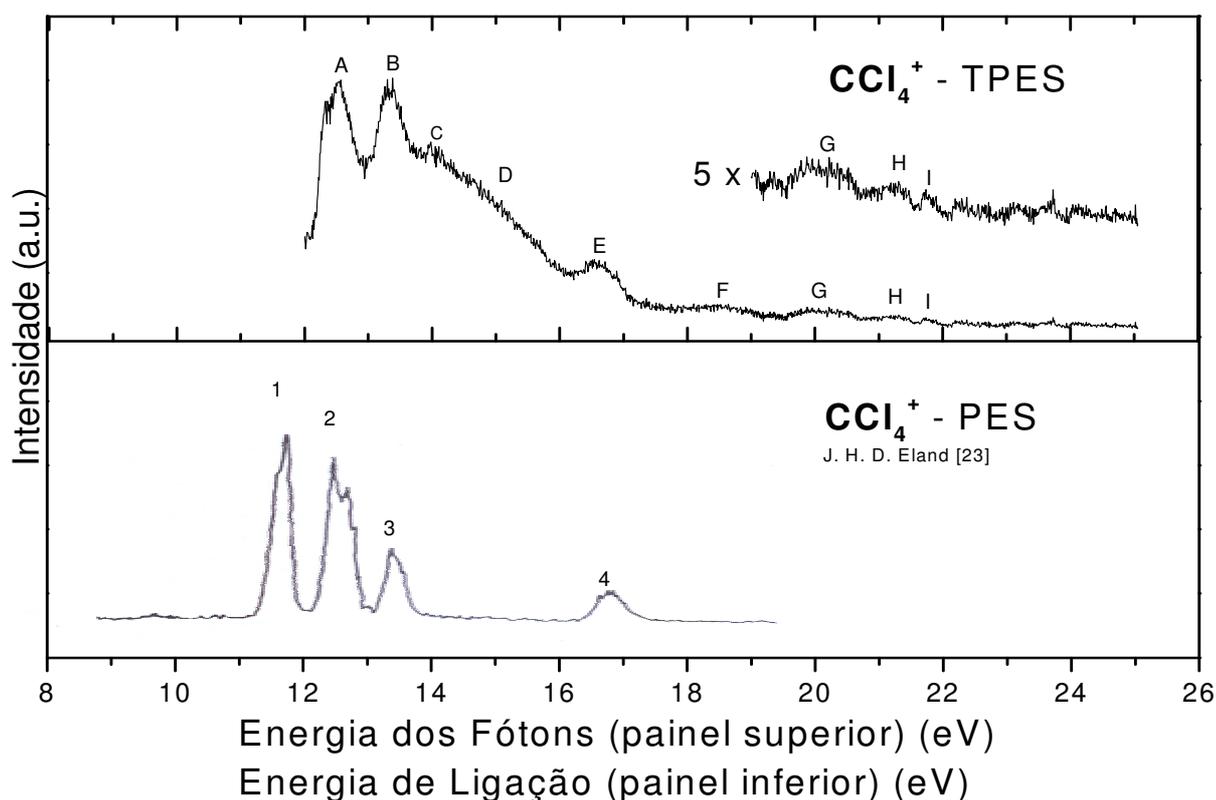


Figura 5.1: No painel superior, espectro TPE do CCl_4 registrado no presente trabalho. O espectro é truncado em 12 eV porque esta é a energia mais baixa da linha de luz TGM. No painel inferior, o espectro PE obtido por J.H. D. Eland [16]. A comparação dos dois espectros

mostra claramente que a técnica TPES revela processos de ionização não registrados pela PES.

O espectro TPES do CCl_4 entre 12 e 25 eV é mostrado no painel superior da figura 5.1. Os picos observados e sua respectiva atribuição são mostrados na Tabela 5.1. Para comparação, incluímos no painel inferior da figura 5.1 o espectro de fotoelétrons do CCl_4 , obtido por Eland [16]. O espectro TPE foi adquirido com passos de 10 meV, normalizado para a intensidade do fluxo de fótons incidentes. Os elétrons de limiares são detectados após passarem através do analisador que é ajustado usando o duplete do íon argônio localizados em ($^2\text{P}_{3/2}$) 15.759 eV e ($^2\text{P}_{1/2}$) 15.937 eV, como foi discutido no Capítulo 3.

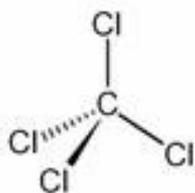


Figura 5.2: Diagrama da molécula de CCl_4 .

A molécula de CCl_4 de tem o formato de um tetraedro, com o átomo de carbono no centro e um átomo de cloro em cada vértice, como mostra a figura

5.2. Ao todo são cinco átomos, com $3 \times 5 = 15$ graus de liberdade. Excluindo seis graus relativos ao deslocamento do centro de massa (3) e rotação da molécula em torno do centro de massa (3), restam 9 graus de liberdade, que são equivalentes ao número de modos normais de vibração da molécula. Contudo, devido à simetria da molécula, existem apenas 4 modos vibracionais distintos

A configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de CCl_4 , calculada com o método do campo autoconsistente (SCF) [18, 22] é dada pela Tabela 5.2.

Na Tabela 5.3, as energias exibidas na primeira coluna são resultado de um cálculo SCF RHF 6-31G, que realizamos com o conjunto de programas PC Gamess [26]. O orbital $7a_1$ é o primeiro orbital virtual não ocupado. Os orbitais

moleculares ocupados mais externos do CCl_4 são constituídos, segundo a teoria dos orbitais moleculares, de orbitais atômicos p não ligantes de átomos de cloro. Estes orbitais combinam-se em simetria tetraédrica para formar os orbitais $2t_1$, $7t_2$, e $2e$.

Tabela 5.1: Energias de ionização do CCl_4

Bandas no espectro TPE	Bandas no espectro PE	Atribuição	TPES Vertical (adiabática) (eV)	Bassett and Lloyd [15] Vertical (adiabática) (eV)
--	1	\tilde{X}^2T_1	--	11.64 (11.47)
A	2	\tilde{A}^2T_2	12.57 (12.18)	12.51 (12.27)
B	3	\tilde{B}^2E	13.38 (13.09)	13.37 (13.1)
C			13.98	
D			14.89	
E	4	\tilde{C}^2T_2	16.54 (16.20)	16.68 (16.34)
F			18.40	
G	5	\tilde{D}^2A_1	19.96 (19.48)	19.9 (19.2) ^a
H			21.31	
I			21.74	

^a Creasey et al. [21]

Tabela 5.2 – Orbitais moleculares do CCl_4

Orbitais moleculares	Principal contribuição de
$(1a_1)^2(1t_2)^6$	Cl 1s
$(2a_1)^2$	C 1s
$(3a_1)^2(2t_2)^6$	Cl 2s
$(3t_2)^6(4a_1)^2(1e)^4(1t_1)^6(4t_2)^6$	Cl 2p
$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^2(6t_2)^6(2e)^4(7t_2)^6(2t_1)^6$	Camada de valência
$(7a_1)^0(8t_2)^0$	Camada de valência virtual

No espectro PE apresentado no painel inferior da figura 5.1, aparecem quatro bandas não estruturadas, numeradas de 1 a 4. As três primeiras são atribuídas, respectivamente, à remoção de um elétron de cada um dos orbitais $2t_1$, $7t_2$, e $2e$. Os orbitais $2t_1$ e $7t_2$ são triplamente degenerados, e o orbital $2e$ é duplamente degenerado, e por isto espera-se que as intensidades relativas das bandas de ionização correspondentes a estes orbitais estejam na proporção (3:3:2). No espectro PE do painel inferior da figura 5.1, as áreas das bandas 1, 2 e 3 estão na proporção (1.9:2.6:1) e embora isto seja bem diferente do previsto, as duas primeiras bandas têm área bem maior que a terceira. Além disso, estas bandas estão bem espaçadas e a previsão teórica das energias de ionização na Tabela 5.3 não deixa dúvidas quanto à sua atribuição. Bem separada das três primeiras, a banda de número 4 é atribuída pela teoria à remoção de um elétron do orbital $6t_2$. Esta atribuição concorda com resultados anteriores de interpretação de espectros PE do CCl_4 de vários autores [13 - 19].

As energias verticais das bandas A, B e E do espectro TPE do painel superior da figura 5.1 mostram correspondência com as bandas 2, 3 e 4 do espectro PE do painel inferior. Portanto, deve-se esperar que as bandas A, B e E sejam correspondentes, respectivamente, à ionização dos orbitais $7t_2$, $2e$ e $6t_2$. Com energia vertical de ionização de 19.96 eV, a banda G encontra-se além da energia alcançada no espectro PE do painel inferior. Porém espectros PE do CCl_4 obtidos por Basset e Lloyd [15] e Creasey et al. [21] encontraram nesta energia uma banda atribuída à ionização do orbital $6a_1$. O nosso cálculo na Tabela 5.3 confirma esta atribuição.

A comparação de espectros PE do CCl_4 conhecidos da literatura [13 – 19] com o espectro TPE por nós registrado revela que muitas informações adicionais são obtidas com o espectro TPE. Além de ser possível determinar as energias de ionização vertical e adiabática com o espectro TPE, as estruturas que são encontradas no espectro TPE, mas não são visíveis em espectros PE, trazem,

pela análise dos processos que lhes deram origem, um maior conhecimento da dinâmica dos processos de ionização.

Tabela 5.3 – Orbitais moleculares do CCl₄. A energias exibidas são resultado de um cálculo SCF RHF 6-31G, que realizamos com o conjunto de programas PC Gamess [26] e os orbitais foram renderizados com o software Molekel [27].

Energia eV	Orbital				Componentes principais	Componentes Secundários
1.7443	7a ₁ (virtual)				C 2s	Cl 3s
-12.7567	2t ₁				Cl 3pπ	
-13.3526	7t ₂				Cl 3pπ	
-14.3785	2e				C 2p	Cl 3s
-17.6575	6t ₂				Cl 3pσ	
-22.8712	6a ₁				C 2s	Cl 3s
-30.6400	5t ₂				Cl 3pσ	
-34.3979	5a ₁				Cl 3s	C 2p
					Cl 3s	C 2s

5.3 Discussão

O espectro TPES do painel superior da figura 5.1 cobre a faixa de energia de 12 a 25 eV. As nove bandas presentes foram identificadas pelas letras A, B, C, D, E, F, G, H, I. As bandas comuns aos espectros TPE e PE, ou seja, as bandas A, B, E e G foram geradas pela remoção de um único elétron e aparecem ordenadamente conforme os níveis de energias mais externos para os mais internos.

As intensidades relativas das bandas A e B são aproximadamente iguais, quando se esperaria uma proporção de 3:2, se estas bandas resultassem apenas de processos de ionização direta, como ocorre na PES. A intensidade anormalmente alta da banda B quando comparada à correspondente banda 3 no espectro PE do painel inferior da figura 5.1, indica a presença de processos indiretos de ionização, ou processos combinados de ionização e fragmentação não passíveis de detecção através da PES. As bandas C e D, registradas respectivamente em 13.98 eV e 14.73 eV, não aparecem no espectro PE. São bandas largas e intensas, e são a causa da deformação das bandas A, B e E, quando comparadas ao espectro PE. Além das bandas C e D, identificamos as bandas F, H e I, com picos em 18.40 eV, 21.31 eV e 21.74 eV, respectivamente, que também não aparecem no espectro PE.

As bandas C, D, F, H e I resultam claramente de processos de ionização adicionais aos processos de ionização direta do CCl_4 , pois além de não estarem presentes no espectro PE, também não resultam de processos usuais de ionização indireta. Como vimos no Capítulo 2, processos de autoionização ocorrem através da excitação de estados de Rydberg da molécula neutra que decaem a um estado ionizado mais baixo e em um espectro TPE provocam um aumento de intensidade na parte de energia baixa de cada banda de ionização do estado iônico, que eventualmente pode se superpor à parte alta de uma banda anterior, quando o espectro é comparado com o espectro PE. O que se vê claramente no espectro TPE do CCl_4 é um aumento na intensidade da parte

alta das bandas B e E. A autoionização, além disso, é concorrente com a fluorescência, ou seja, a molécula em um estado excitado pode, ao invés de emitir um elétron e decair para um estado iônico, emitir um fóton e decair para um estado neutro. Sempre que existirem as condições para a ocorrência da autoionização há também uma certa probabilidade de ocorrer a fluorescência. Porém, um dado importante é que nenhuma emissão fluorescente foi observada no CCl_4 [28]. Pode-se então concluir que as diferenças observadas entre os espectros TPE e PE na figura 5.1 não são devidos à autoionização.

Uma característica notável das bandas de ionização do CCl_4 , sejam elas observadas no espectro TPE ou PE é a ausência de estruturas vibracionais. Exceto por algumas estruturas, como a que é mais facilmente visível na banda 2 do espectro PE da figura 5.1, e que foram atribuídas a um levantamento de degenerescência causada por efeito Jahn-Teller [29], todas as bandas são contínuas, sugerindo que os estados iônicos do CCl_4^+ são todos dissociativos. O caráter dissociativo dos estados iônicos do CCl_4 é confirmado por experimentos de coincidência fotoelétron-fotoíon (PEPICO) na região de valência, onde não foram detectados íons CCl_4^+ [30, 31]. Os estados vibracionais, se existissem, poderiam ser detectados com uma resolução de 40 meV que é a que temos no nosso espectro, pois na molécula neutra existem apenas 4 modos vibracionais distintos: $\nu_1 = 459 \text{ cm}^{-1}$ (57 meV), $\nu_2 = 217 \text{ cm}^{-1}$ (26 meV), $\nu_3 = 776 \text{ cm}^{-1}$ (97 meV), $\nu_4 = 314 \text{ cm}^{-1}$ (39 meV) [32]. A ionização poderia aumentar, diminuir ou mesmo deixar inalterados estes intervalos entre níveis vibracionais de acordo com o caráter ligante do orbital ionizado. Em qualquer situação, porém, o íon teria níveis vibracionais com intervalos próximos aos da molécula neutra e que seriam certamente resolvidos em nosso espectro.

No espectro TPE, a ionização seguida de fragmentação pode se observada como um aumento de intensidade da parte alta de uma banda de ionização, porque existe a probabilidade de que energias superiores ao limiar de ionização produzam ainda elétrons de energia zero, sendo a energia excedente

dos elétrons transferida para os fragmentos formados, na forma de energia cinética ou de excitação de modos vibracionais e rotacionais. Assim espera-se observar para cada banda de ionização seguida de fragmentação, um aumento de intensidade da parte de energia alta da banda. No espectro TPE do CCl_4 , observam-se bandas adicionais a aproximadamente 1.80 eV acima das bandas de ionização direta que aparecem também no espectro PES. As bandas adicionais C e D situam-se a 1.80 eV acima do limiar adiabático das bandas A e B, respectivamente. A cabeça da banda adicional F está a 1.86 eV acima da cabeça da banda E. A banda adicional H situa-se a 1.83 eV acima do início da banda G e a banda adicional I está a 1.78 eV acima da cabeça da banda G.

A energia do orbital virtual LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) desocupado de energia mais baixa $7a_1$, obtida com um cálculo *ab initio* RHF 6-31 G, é de +1.74 eV. Portanto, torna-se razoável interpretar as bandas adicionais presentes no espectro TPES como estruturas resultantes de ressonâncias dos orbitais moleculares com o orbital $7a_1$.

A importância das transições eletrônicas entre os orbitais ocupados mais altos para o orbital $7a_1$ foi salientada anteriormente por Ying e Leung [22] em um estudo sobre o CCl_4 através de espectroscopia de excitação por perda de energia de elétrons (EELS). Os espectros obtidos revelaram uma estrutura em 7.2 eV que foi atribuída principalmente a transições eletrônicas entre os orbitais não ligantes $2t_1$, $7t_2$, e $2e$ para o orbital virtual antiligante $7a_1$.

Tabela 5.4 – Tabela do grupo de simetria ponto T_d

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_1 \equiv F_1$	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$T_2 \equiv F_2$	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z) $(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{yz})$

Para ver o que as regras de seleção têm a dizer a respeito de transições dos orbitais ocupados mais externos para o orbital virtual $7a_1$, consideremos

inicialmente a seguinte configuração eletrônica excitada do CCl_4 , que resulta da transição de um elétron do orbital $2t_1$ para o orbital $7a_1$,

$$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^2(6t_2)^6(2e)^4(7t_2)^6(2t_1)^5(7a_1)^1.$$

Esta configuração leva aos estados 1T_1 e 3T_1 . Consideremos a transição 1A_1 (o estado fundamental da molécula) \rightarrow 1T_1 , que é permitida pela regra de seleção de spin. O momento de dipolo elétrico $\hat{\mu}_e$ transforma-se como a espécie de simetria T_2 . Logo, consultando a Tabela 5.4, obtemos:

$$\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e \sim T_1 T_2 A_1 = T_1 T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

Como esta transição não contém a espécie totalmente simétrica, a integral anula-se, e esta é uma transição de dipolo proibida.

Consideremos agora a configuração que resulta da transição do orbital $7t_2$ para o orbital $7a_1$,

$$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^2(6t_2)^6(2e)^4(7t_2)^5(2t_1)^6(7a_1)^1.$$

Esta configuração leva aos estados 1T_2 e 3T_2 . Consideremos a transição $^1A_1 \rightarrow$ 1T_2 , permitida pela regra de seleção de spin. De acordo com a Tabela 5.4,

$$\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e \sim T_2 T_2 A_1 = T_2 T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

Como esta transição contém a espécie totalmente simétrica, é permitida pela regra de seleção de dipolo.

Consideremos agora a configuração que resulta da transição do orbital $2e$ para o orbital $7a_1$,

$$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^2(6t_2)^6(2e)^3(7t_2)^6(2t_1)^6(7a_1)^1.$$

Esta configuração leva aos estados 1E e 3E . Consideremos a transição $^1A_1 \rightarrow ^1E$, permitida pela regra de seleção de spin. De acordo com a Tabela 5.4,

$$\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e \sim ET_2 A_1 = ET_2 = T_1 + T_2$$

Como esta transição não contém a espécie totalmente simétrica, a integral anula-se, e esta é uma transição de dipolo proibida.

Consideremos agora a configuração que resulta da transição do orbital $6t_2$ para o orbital $7a_1$,

$$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^2(6t_2)^5(2e)^4(7t_2)^6(2t_1)^6(7a_1)^1.$$

Esta configuração leva aos estados 1T_2 e 3T_2 , que têm a mesma simetria da transição $7t_2 \rightarrow 7a_1$. Logo esta também é uma transição permitida por dipolo.

Finalmente, consideremos a configuração que resulta da transição do orbital $6a_1$ para o orbital $7a_1$,

$$(5a_1)^2(5t_2)^6(6a_1)^1(6t_2)^6(2e)^4(7t_2)^6(2t_1)^6(7a_1)^1.$$

Esta configuração leva aos estados 1A_1 e 3A_1 . A transição entre estados permitida pela regra de seleção de spin é $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$. Esta é uma transição entre estados totalmente simétricos, o que é permitido pela regra de seleção de dipolo.

Em resumo, as transições permitidas pela regra de seleção de dipolo têm origem nos orbitais $7t_2$, $6t_2$ e $6a_1$.

A ionização de um orbital molecular através da absorção de fótons, cuja energia é igual ao limiar de ionização, produz elétrons de energia cinética zero

e leva o alvo a um estado iônico que é registrado pelo espectro TPES. Quando a energia dos fótons torna-se maior que o limiar de ionização, o orbital continua sendo ionizado, porém os elétrons que são arrancados carregam o excesso de energia e por isso estes eventos acima do limiar deixam de ser registrados pelo espectro TPES, pois a eficiência de detecção do espectrômetro cai rapidamente quando a energia cinética dos elétrons passa de 10 meV. A presença no espectro de estruturas regularmente situadas acima dos potenciais de ionização indica que a energia dos elétrons esteja sendo absorvida pela molécula, provavelmente através de conversões internas seguidas de fragmentação.

Na figura 5.3 sugerimos um mecanismo através do qual o orbital virtual $7a_1$ influencia no processo de fragmentação molecular da molécula CCl_4 nos fragmentos CCl_{4-n}^+ e Cl_n . Em todos os casos a energia do orbital $7a_1$ encontra-se cerca de 1.8 eV acima do potencial de ionização de *todos* os estados iônicos, pois à medida que a energia dos fótons é aumentada, e o limiar de um estado iônico é atingido, são produzidos elétrons de energia zero. Continuando a aumentar a energia dos fótons, a energia acima da energia de ionização é carregada como energia cinética pelos elétrons que estão sendo arrancados e quando essa energia chega a 1.74 eV, os elétrons têm energia suficiente para atingir o orbital $7a_1$. No processo (I) da figura 5.3 a molécula é ionizada no limiar de ionização e fragmenta-se liberando um elétron de energia cinética zero. No processo (II) um elétron é excitado de um orbital inferior para o orbital $7a_1$, e o alvo é levado a um estado neutro excitado virtual precursor, que decai para um estado iônico dissociativo mais baixo, levando à fragmentação da molécula através do mesmo canal (I). O excesso de energia ΔE do elétron é absorvido como energia cinética dos fragmentos.

De acordo com as Tabelas 5.1 e 5.3, a ionização do orbital $7t_2$ dá origem à banda A do espectro TPE da figura 5.1. A intensa banda C, que não tem correspondente no espectro PE, resulta de fragmentações induzidas por transições de dipolo entre o orbital $7t_2$ e o orbital $7a_1$.

A banda D, bem menos intensa que a banda C, também não aparece no espectro PE. Esta também é uma banda de fragmentação, que é induzida por transições entre o orbital $2e$ para o orbital $7a_1$. Uma análise de simetria semelhante à que fizemos permite concluir que as transições do orbital $2e$ para o orbital $7a_1$, embora sejam proibidas por dipolo, são permitidas por dipolo magnético e quadrupolo elétrico [22].

A banda F, que também não está presente no espectro PE, tem origem em fragmentações induzidas por transições eletrônicas de dipolo elétrico do orbital $6t_2$ para o orbital $7a_1$.

As últimas bandas do espectro TPE que não aparecem em espectros PE são as bandas H e I. São também bandas de fragmentação, induzidas por transições de dipolo do orbital $6a_1$ para o orbital $7a_1$.

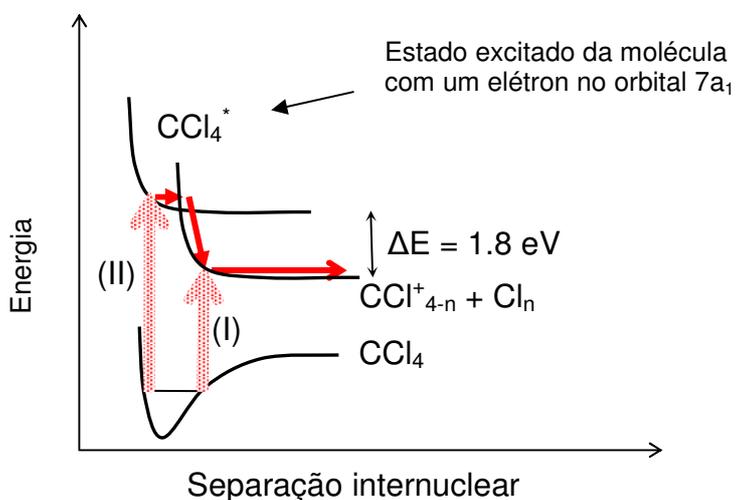


Figura 5.3: Representação do papel do orbital virtual $7a_1$ no processo de fragmentação molecular da molécula CCl_4 nos fragmentos CCl_{4-n}^+ e Cl_n .

Para poder relacionar o espectro TPES com os possíveis canais de fragmentação do íon CCl_4^+ , é necessário conhecer as energias limites de dissociação. O limite de dissociação é a energia limite abaixo da qual, teoricamente, a fragmentação não pode acontecer. O limite de dissociação $E_0(A^+)$ pode ser estimado usando a lei de Hess, $E_0(A^+) = D_0(A - B) + I(A)$, onde $D_0(A - B)$ é a energia de dissociação do estado fundamental da molécula em dois fragmentos neutros e $I(A)$ é a energia de ionização de um deles.

Tabela 5.5: Energias dos estados iônicos do CCl_4 e dos possíveis canais de dissociação.

Estado iônico	Canal de dissociação	Energia (eV)	
CCl_4^+	$\tilde{D} \ ^2A_1$	19.48 ^a	
		$\text{CCl}^+ + 3\text{Cl}$	18.71
	$\tilde{C} \ ^2T_2$		16.20 ^a
		$\text{CCl}^+ + \text{Cl} + \text{Cl}_2$	16.21
		$\text{CCl}_3 + \text{Cl}^+$	15.94
		$\text{CCl}_2^+ + 2\text{Cl}$	15.20
		$\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2^+$	14.93
	$\tilde{B} \ ^2E$		13.09 ^a
		$\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$	12.70
	$\tilde{A} \ ^2T_2$		12.18 ^a
$\tilde{X} \ ^2T_1$		11.47 ^b	
	$\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$	11.05	
	$\text{CCl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2$	7.38	
	$\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2$	3.43	
	$\text{CCl}_3 + \text{Cl}$	2.94	
CCl_4	$\tilde{X} \ ^1A_1$	0	

^a Energias adiabáticas de ionização, obtidas no presente trabalho.

^b Energia adiabática de ionização, obtida por Basset and LLoyd [15].

As energias dos canais de dissociação do CCl_4^+ podem ser vistas na Tabela 5.5. Nesta Tabela, as energias de dissociação foram calculadas usando os potenciais de ionização adiabáticas para os possíveis fragmentos moleculares CCl_3 de 8.11 eV [33], CCl_2 de 9.27 eV [34] e do CCl de 8.83 eV [35]. Os potenciais de ionização adiabáticas dos estados iônicos \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} e \tilde{D} do CCl_4^+ foram obtidos neste trabalho com a técnica TPES. O potencial de ionização adiabática do estado $\tilde{X} \ ^2T_1$ foi obtido por Basset e Lloyd [15]. As energias de dissociação dos canais neutros foram calculados usando as tabelas JANAF de calores de formação [37]. O calor de formação do radical CCl_3 foi obtido de [38].

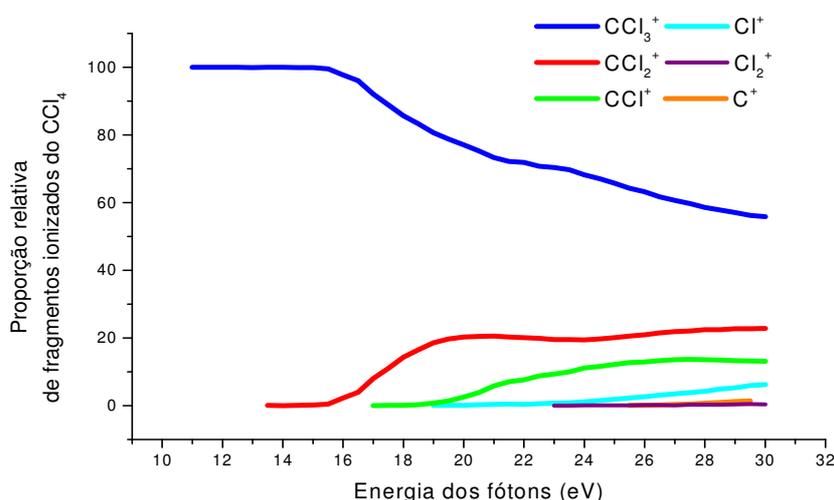


Figura 5.4: Proporção relativa de fragmentos ionizados do CCl_4 . Note-se que mesmo para as energias mais baixas, próximas ao primeiro potencial de ionização, não aparece o íon CCl_4^+ . (Gráfico baseado em dados obtidos por Burton *et al.* [31])

Burton *et al.* [31] usando a técnica de espectroscopia de alta resolução (0.048 eV FWHM – *full width at half maximum*) de dipolo (e, e) investigaram a formação de fragmentos de CCl_4 por excitação de dipolo, equivalente à fotoionização na região de energia de valência entre 5.0 e 30 eV. A produção relativa de fragmentos, ilustrada pela figura 5.4, mostra que o íon CCl_4^+ não é estável, e com a energia de excitação entre 11 e 13 eV, o único canal de dissociação é $\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$. Em 13.5 eV abre-se um novo canal de dissociação,

$\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$ e em 16.0 eV é registrado o potencial de aparecimento de $\text{CCl}_2^+ + 2\text{Cl}$.

Esta última fragmentação ocorre predominantemente após a ionização do orbital $6t_2$, sendo o único canal de dissociação para a ionização deste orbital. De acordo com estes autores, a banda A da figura 5.1, que corresponde à ionização do orbital molecular $7t_2$, é seguida da fragmentação $\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$ em 100% dos casos. A ionização do orbital molecular $2e$, banda B, em cerca de 98% fragmenta-se como $\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$ e em cerca de 2% como $\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$.

A ionização do orbital $6t_2$, correspondente à banda E, provoca em 100% dos casos a fragmentação $\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$.

As bandas C e D podem ser atribuídas, ainda que não conclusivamente apenas através do exame das energias de dissociação de fragmentos, à fragmentação $\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$, cuja energia calculada de dissociação é de 11.05 eV, ou à fragmentação $\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$, com energia de dissociação de 13.3 eV. Porém segundo dados obtidos por Burton et al. [31] para a produção relativa de fragmentos do CCl_4 , a produção do fragmento CCl_2^+ até 15 eV é insignificante. Por essa razão podemos concluir que as bandas C e D resultam apenas da fragmentação $\text{CCl}_3^+ + \text{Cl}$. A questão seguinte que se apresenta é se as bandas C e D são resultado de fragmentações provocadas apenas pela ionização do orbital $2e$ ou a ionização dos orbitais de energias inferiores $2t_1$ e $7t_2$ também participam da formação dessas bandas. Como as bandas são largas, há uma substancial superposição e parte da intensidade das bandas C e D deve ser atribuída à fragmentação devida à ionização dos orbitais $2t_1$ e $7t_2$. Porém uma característica notável é que as distâncias em energia entre o potencial de ionização adiabática do orbital $7t_2$ em 12.18 eV para o pico C em 13.98 eV e do orbital $2e$ em 13.09 eV para o pico D em 14.89 eV são iguais: 1.80 eV. Isto sugere que a transferência de energia dos elétrons para os fragmentos nos dois casos acontece através do mesmo mecanismo. Por conseguinte, a banda C deve ser atribuída à fragmentação induzida pela ionização do orbital $7t_2$

enquanto a banda D deve ser atribuída à fragmentação induzida pela ionização do orbital 2e.

Estas considerações, juntamente com a conservação do momento e energia, permitem calcular [16] a energia cinética máxima $T_{CCl_3^+}$ do fragmento CCl_3^+ nesta região de energia como

$$T_{CCl_3^+} = (m_{Cl} / m_{CCl_4})T = (35 / 152)2.93 = 0.67 \text{ eV} \quad (5.39)$$

onde $T = 2.93 \text{ eV}$ é energia disponível para a fragmentação entre a energia de dissociação calculada para o CCl_3^+ em 11.05 eV e o pico da banda C, em 13.98 eV. m_{Cl} é a massa do átomo de cloro e m_{CCl_4} é a massa da molécula CCl_4 . Um cálculo semelhante feito para a banda D, cujo pico é em 14.89 eV, dá a energia cinética máxima de 0.85 eV:

$$T_{CCl_3^+} = (m_{Cl} / m_{CCl_4})T = (35 / 152)3.68 = 0.85 \text{ eV} . \quad (5.40)$$

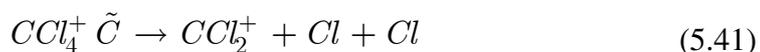
Tabela 5.6 – Energias cinéticas médias de fragmentos ionizados do CCl_4^+

Íon filho	Íon pai	Estado	Energia (eV)	$\langle KE \rangle_{\text{trans}}$ (eV)	Ref.
CCl_3^+	CCl_4^+	\tilde{X}^2T_1	11.69	0.33	[35]
CCl_3^+	CCl_4^+	\tilde{A}^2T_2	12.62	0.71	[35]
CCl_3^+	CCl_4^+	\tilde{B}^2E_1	13.44	0.72	[35]
CCl_2^+	CCl_4^+	\tilde{C}^2T_2	16.65	0.61 ± 0.04	[20]

A energia adquirida pelo fragmento CCl_3^+ pode não ser efetivamente a máxima porque parte da energia disponível para a fragmentação pode ser transferida para modos vibracionais ou rotacionais dos fragmentos. A energia cinética média translacional $\langle KE \rangle_{\text{trans}}$ dos fragmentos CCl_3^+ , determinada em trabalhos anteriores para essa região de energia são dados na Tabela 5.6. Nestes experimentos, a energia cinética média translacional foi obtida com a técnica

de coincidência convencional fotoíon-fotoelétron PEPICO (*Photoelectron Photoion Coincidence*) por Golovin et al. [36], e a técnica de coincidência de fotoíon-fotelétrons de limiares TPEPICO (*Threshold Photoelectron Photoion Coincidence*) por Smith et al. [20]. Os resultados que obtivemos, usando a TPES, são compatíveis com os de Golovin et al. para valores próximos de energia.

A banda E, correspondente à ionização do orbital $6t_2$, tem energia vertical de ionização de 16.54 eV. Comparada à banda correspondente no espectro PES, sofre uma deformação da parte de energia baixa e também na parte de energia alta. A deformação sofrida na parte de energia baixa é resultado dos processos de fragmentação que resultaram na formação da banda D. Mas a deformação da parte de energia alta tem a ver com a fragmentação que resulta na formação do íon CCl_2^+ . De acordo com Burton et al. [31], a ionização do orbital $6t_2$ tem como único canal de fragmentação a formação do íon CCl_2^+ . Assim a banda F, com cabeça de banda em 18.40 eV, deve ser atribuída às fragmentações $CCl_2^+ + Cl_2$ ou $CCl_2^+ + 2Cl$. A energia de dissociação termodinâmica do canal $CCl_2^+ + Cl_2$ situa-se em 12.70 eV e do canal $CCl_2^+ + 2Cl$ em 15.20 eV. Embora a fragmentação $CCl_2^+ + Cl_2$ seja energeticamente favorecida, não se pode concluir daí que este canal de fragmentação seja preferencial. O outro canal, $CCl_2^+ + 2Cl$, pode ocorrer, em princípio, como



ou como



No primeiro caso, o estado iônico \tilde{C} do CCl_4^+ produz o íon CCl_2^+ através da emissão combinada de dois átomos de cloro. No segundo caso, há a passagem por um estágio intermediário em que um átomo de cloro é emitido e se produz um estado excitado do íon CCl_3^+ , para a seguir ser emitido mais um átomo de cloro, produzindo finalmente o íon CCl_2^+ .

Medidas da energia cinética do íon CCl_2^+ resultante da fragmentação do estado \tilde{C}^2T_2 do CCl_4^+ na energia de 16.65 eV, indicam uma energia cinética de 0.61 eV [20]. Admitindo que a fragmentação aconteça através do canal $\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$, a parte da energia disponível para a fragmentação de $16.65 - 12.70 = 3.95$ eV que é convertida em energia cinética (ver Apêndice) é

$$T = (m_{\text{CCl}_4} / m_{\text{Cl}_2}) T_{\text{CCl}_2^+} = (152 / 70) 0.61 = 1.32 \text{ eV} . \quad (5.43)$$

Isto é apenas 33% da energia disponível. A outra hipótese de fragmentação é através do canal $\text{CCl}_2^+ + 2\text{Cl}$, que é mais difícil de analisar por envolver três fragmentos. Contudo, no Apêndice examinamos a fragmentação seqüenciada da equação (5.42) e fazemos algumas considerações que permitem estimar a energia cinética média do fragmento CCl_2^+ como 23% da energia de excitação do íon CCl_4^+ para este canal de fragmentação, que é $16.65 - 15.20 = 1.45$ eV . Com isso, a energia cinética do íon CCl_2^+ seria 0.33 eV, valor bem abaixo do encontrado de 0.61 eV. Estes resultados indicam que o canal de fragmentação para a produção do íon CCl_2^+ é o canal



A energia disponível para a fragmentação da molécula de CCl_4 através do canal $\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}_2$ na região da banda F é a diferença entre a energia do pico em 18.40 eV e a energia de dissociação termodinâmica 12.70 eV, ou seja, 5.70 eV. Admitindo-se que apenas 33% desta energia seja efetivamente convertida em energia cinética, tem-se 0.85 eV para a energia cinética dos fragmentos CCl_2^+ na região da banda F.

Para a outra possibilidade de canal de fragmentação, $\text{CCl}_2^+ + 2\text{Cl}$, podemos usar a estimativa da energia média do fragmento CCl_2^+ como 23% da energia de excitação do íon CCl_4^+ . Na energia de 18.40 eV, correspondente à cabeça

da banda F, a energia disponível é de $18.40 - 15.20 \text{ eV} = 3.20 \text{ eV}$, e a energia média do íon CCl_2^+ , neste caso, é de 0.73 eV . Uma medida direta da energia cinética do íon CCl_2^+ nesta região de energia poderia tirar as dúvidas sobre as duas possibilidades de fragmentação.

As bandas H e I, com cabeças de banda em 21.31 e 21.74 eV respectivamente, ocorrem após a banda G, que é atribuída à ionização do orbital $6a_1$, que resulta no estado iônico \tilde{D} do CCl_4^+ . E a ionização do orbital $6a_1$, segundo Burton et al. [31], em 93% dos casos resulta na fragmentação $\text{CCl}^+ + 3\text{Cl}$ e em 7% nos fragmentos $\text{Cl}^+ + \text{CCl}_3$. A energia cinética do íon CCl^+ medida por Creasey et al. [21] com a energia dos fótons em 21.93 eV foi de 0.96 eV . Estes autores argumentam que esta energia cinética é mais compatível com o canal $\text{CCl}^+ + \text{Cl}_2 + \text{Cl}$, cuja energia disponível para a fragmentação é de 3.6 eV , do que o canal $\text{CCl}^+ + \text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}$, cuja energia disponível é de apenas 1.1 eV . Para chegar a estes números, Creasey et al. usaram 16.3 eV para a energia de dissociação termodinâmica do canal $\text{CCl}^+ + \text{Cl}_2 + \text{Cl}$ e 18.8 eV para o canal $\text{CCl}^+ + \text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}$. Adotaram como referência, em relação à qual a energia disponível é calculada, a energia vertical de ionização do estado \tilde{D} do CCl_4^+ , em 19.9 eV .

Bibliografia

- [1] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).
- [2] F. S. Rowland, M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 1 (1975).
- [3] B. A. Mico, L. R. Pohl, *Arch. Biochem. Biophys.*, **225**, 596, (1983).
- [4] F. S. Rowland, *Am. Sci.* **77**, 36, (1989).
- [5] F. S. Rowland, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 731, (1991).
- [6] H. Tsubomura, K. Kimura, K. Kaya, J. Tanaka, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 417 (1964).
- [7] B. R. Russel, L. O. Edwards, J. W. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2129 (1973).
- [8] G. C. Causley, B. R. Russel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **11**, 383 (1983).
- [9] T. Ibuki, N. Takahashi, A. Hiraya, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5717 (1986).
- [10] L. C. Lee, M. Suto, *Chem. Phys.*, **114**, 423 (1987).
- [11] M.J.S. Dewar and S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* **50** 654 (1969).
- [12] J.C. Green, M.L.H. Green, P.J. Joachim, A.F. Orchard and D.W. Turner, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **268**, 111 (1970).
- [13] A.W. Potts, H.J. Lempka, D.G. Streets and W.C. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **268**, 59 (1970).
- [14] R.N. Dixon, J.N. Murrell and B. Narayan, *Mol. Phys.* **20**, 611 (1971).
- [15] P.J. Bassett and D.R. Lloyd, *J. Chem. Soc. A* **641**, (1971).
- [16] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworth & Co., London, (1974).
- [17] R.G. Edgell, I. L. Fragala and A.F. Orchard, *J. Electron Spectry. Relat. Phenom.* **17**, 267 (1979).
- [18] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokio (1980).
- [19] W. Von Niessen, L. Asbrink and G. Bieri, *J. Electron. Spectry. Relat. Phenom.* **26**, 173 (1982).

- [20] D. M. Smith, R. P. Tuckett and K. R. Yoxall, K. Codling, P. A. Hatherly, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 493 (1993).
- [21] J. C. Creasey, I. R. Lambert, R. P. Tuckett, K. Codling, L. J. Frasiniski, P. A. Hatherly, M. Stankiewicz, D. M. P. Holland, *J. Chem. Phys.* **93**, 3295 (1990).
- [22] J. F. Ying, K. T. Leung, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7120 (1994).
- [23] H. Biehl, K. J. Boyle, D. P. Seccombe, D. M. Smith, R. P. Tuckett, H. Baumgärtel, H. W. Jochims, *J. Electron Spectrosc.* **97**, 89, (1998).
- [24] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landers, and A. N. de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1125 (2005).
- [25] M. C. A. Lopes, H. Couto, C. D. Moreira, and H. Silva, *Quim. Nova* **29**, 156 (2006).
- [26] PC GAMESS ran with RUNpcg from E. Schumacher URL: <http://www.chemsoft.ch/qc/runpcg.htm>. GAMESS version = 6 JUN 1999 from Iowa State University. M. W. Schmidt, K. K. Balridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, together with M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363(1993).
- [27] Molekel 5.1.1.4 , Copyright (C) 2006, 2007, 2008 Swiss National Supercomputing Centre (CSCS). CSCS website: <http://www.cscs.ch>
- [28] I. R. Lambert, S. M. Mason, R. P. Tuckett and A. Hopkirk, *J. Chem. Phys.* **89**, 2675 (1988)
- [29] H. Shiromaru, S. Katsumata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3543 (1984)
- [30] A. C. F. Santos, J. B. Maciel, G. G. B de Souza, *J. of Electron Spectroscopy*, **156 - 158**, 236 (2007)
- [31] G. R. Burton, W. F. Chan, G. Cooper, C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **181**, 147 (1994)
- [32] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, Consolidated Volume 1, NSRDS NBS-39
- [33] J. W. Hudgens, R. D. Johnson, B. P. Tsai and S. A. Kalafi, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5763 (1990).

- [34] D. W. Kohn, E.S. J. Robles, C. F. Logan and P. Chen, *J. Phys. Chem.* **97**, 4936 (1993).
- [35] R. D. Johnson, *J. Chem. Phys.* **96**, 4073 (1992)
- [36] A. V. Golovin, M. E. Akopyan, and Y. L. Segeev, *Theoret. Exp. Chem.* **19**, 334 (1983).
- [37] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. F. Frurip, R. A. MacDonald and A. N. Syerud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** Suppl. (1985)
- [38] J. W. Hudgens, R. D. Johnson, R. S. Timonen, J. A. Seetula and D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4400 (1991).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho aplicamos a técnica de fotoelétrons de limiar (TPES) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para o estudo de duas substâncias, o ozônio e o CCl_4 .

Aplicamos pela primeira vez a Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiar – TPES, no estudo da camada de valência do ozônio. A técnica TPE aplicada a uma amostra pura de ozônio nos deu novas e importantes informações sobre esta molécula. Encontramos para o estado fundamental do íon O_3^+ as energias de ionização adiabática e vertical de 12.51 eV e 12.73 eV, em boa concordância com muitos dados publicados na literatura. Os estados iônicos 1^2A_1 , 1^2B_2 and 1^2A_2 , associados respectivamente às energias verticais de ionização 12.73 eV, 13.00 eV e 13.54 eV, são principalmente formadas por caminhos diretos de ionização, sem acoplamento vibrônico. Registramos uma progressão vibracional de espaçamento regular para o sistema de banda 1^2A_1 , em contraste com resultados anteriores publicados na literatura. A formação dos estados iônicos 2^2B_1 , 3^2A_1 , 4^2B_2 , é claramente favorecida por processos de ionização indireta devidos à forte contribuição de acoplamentos vibrônicos, resultando em um comportamento não adiabático.

Extensas estruturas vibracionais adicionais foram observadas no estado iônico 2^2B_1 do ozônio, devido a processos não-Franck-Condon produzidos por processos de autoionização ressonante, levando a dados espectroscópicos vibracionais adicionais neste estado iônico e também fornecendo evidência de interação com estados de Rydberg neutros da molécula de ozônio.

As bandas 1 e 2 após ionização direta formam apenas íons O_3^+ , sem dissociação molecular, enquanto a terceira banda abre o canal de fragmentação do O_2^+ . As bandas 5, 6, 7, 8 e 9 em energias maiores, associadas a processos de ionização indireta, levam principalmente à formação do fragmento O_2^+ .

O experimento de estudo do CCl_4 , uma substância fácil de armazenar (é líquida à temperatura ambiente) e utilizar, produziu dificuldades de outra natureza: o espectro TPE, também para essa substância obtido pela primeira vez em nosso experimento, resultou muito diferente dos espectros convencionais de fotoelétrons conhecidos da literatura. Apresentando pelo menos cinco bandas adicionais em relação a espectros PE, o espectro TPE do CCl_4 trouxe uma grande quantidade de informações adicionais relacionadas à dinâmica de fragmentação desta molécula. O espectro TPE da molécula do CCl_4 foi registrado entre 12 e 25 eV, com resolução variando entre 25 e 38 meV. As energias de ionização adiabática e vertical dos estados iônicos \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} e \tilde{D} foram determinados com valores em concordância com os obtidos com a espectroscopia de fotoelétrons convencional (PES). Foram encontradas cinco bandas adicionais no espectro TPE, com cabeças de banda situadas em 13,98 eV, 14,89 eV, 18,40 eV, 21,31 eV e 21,74 eV. Estas bandas adicionais foram interpretadas como ressonâncias entre um estado neutro excitado da molécula CCl_4 com os estados iônicos dos fragmentos. Esta interpretação permitiu calcular a energia cinética de alguns fragmentos, e os resultados obtidos podem fornecer importantes pistas sobre quais canais de fragmentação são favorecidos na fragmentação do íon CCl_4^+ .

Embora não tenha sido relatado neste trabalho, outras substâncias foram estudadas nos experimentos realizados na linha de luz TGM do LNLS. Estudamos, além do ozônio e do CCl_4 , o 1,3-butadieno, o 1,2-butadieno, o metacrilato de metila, o tolueno e o benzeno. O butadieno foi escolhido como o próximo objeto de análise.

A bem sucedida implantação da técnica TPES no LNLS pelo nosso grupo abriu muitas perspectivas de trabalhos futuros, seja utilizando a TPES para o estudo de outras substâncias de impacto ambiental, como as que vínhamos estudando, ou para iniciar novas linhas de estudo. O estudo de processos envolvendo mais de um elétron, devido à especial aptidão da TPES para a detecção de processos de baixa seção de choque e que exijam alta resolução, é uma grande possibilidade de trabalho futuro. Outra boa possibilidade seria a realização de experimentos de coincidência de fotoelétron-fotoíon (TPEPICO), bastando para isso a construção de outro analisador de energia.

Outras possibilidades de pesquisa estão relacionadas à técnica PES. O mesmo analisador de energia utilizado para a TPES pode ser usado numa técnica PES, desligando-se o campo extrator e mudando a eletrônica de controle, para possibilitar a variação da energia de detecção. Isto possibilita, no mesmo experimento, a utilização das duas técnicas para explorar a ionização direta e indireta dos alvos.

A utilização do analisador de energias da técnica TPE com um canhão de elétrons de energia monocromatizada variável possibilita uma outra técnica espectroscópica, a espectroscopia de elétrons de limiar por impacto de elétrons. Esta técnica se encontra em fase de implantação em nosso laboratório, tendo sido adquiridos todos os equipamentos necessários para o seu funcionamento e esperam-se em breve os primeiros resultados.

Outra possibilidade de aplicação do analisador de energias da técnica TPE está em substituir o canhão de elétrons por um canhão de pósitrons de energia monocromatizada e variável. Esta possibilidade tem sido seriamente trabalhada em nosso laboratório e a montagem de equipamentos próprios para a manipulação de substâncias radioativas encontra-se adiantada, pois a fonte de pósitrons que será usada no experimento será o Na_{22} .

APÊNDICE

A FRAGMENTAÇÃO $CCl_4^+ \rightarrow CCl_2^+ + Cl + Cl$

A fragmentação de uma molécula diatômica é muito simples, pois cada fragmento só pode apresentar energia cinética translacional e, além disso, o problema de dois corpos é facilmente resolvido. Assim, se uma molécula AB é excitada com energia E_{AB} , esta energia se conserva após a fragmentação,

$$K_A + K_B = E_{AB} \quad (5.45)$$

onde K_A e K_B são as energias cinéticas dos fragmentos A e B. Despreza-se a energia cinética inicial da molécula, pois esta é da ordem de $kT \sim 10^{-2} eV$ à temperatura ambiente. A conservação do momento exige que

$$\vec{p}_A + \vec{p}_B = \vec{p}_{AB} \quad (5.46)$$

Desprezando o movimento inicial da molécula, $\vec{p}_{AB} = 0$, e então $\vec{p}_A = -\vec{p}_B$.

Assim, $K_A = \frac{p_A^2}{2m_A} = \frac{p_B^2}{2m_A} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right) K_B$ e energia K_A na equação pode ser escrita como

$$K_A = \frac{m_B}{m_{AB}} E \quad (5.47)$$

ou seja, a energia cinética de um fragmento é proporcional à massa do *outro* fragmento. A figura A1 ilustra o processo de fragmentação de uma molécula diatômica. A energia E_{AB} de excitação da molécula *acima* da energia de dissociação E_{dissoc} é a energia que pode ser convertida em energia cinética dos fragmentos.

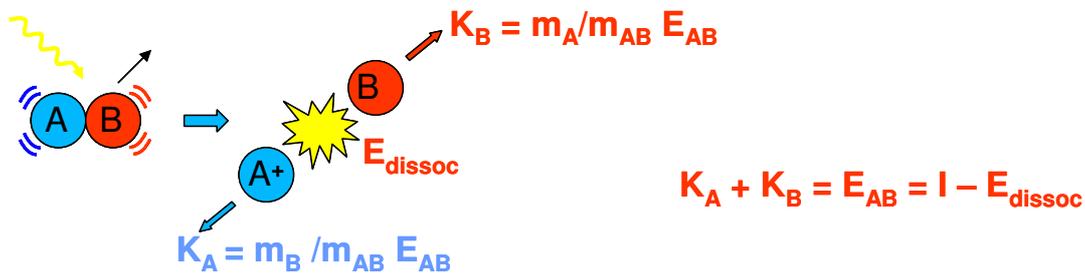


Figura A1: A fragmentação de uma molécula diatômica.

A fragmentação de uma molécula poliatômica que se fragmenta em dois pedaços é um problema mais complexo que o anterior da molécula diatômica, pois agora os fragmentos podem absorver energia na forma de excitações

vibracionais e rotacionais. Assim, se a molécula ABC fragmenta-se inicialmente como AB + C, e o fragmento C é um átomo, a equação de conservação da energia agora se escreve como

$$K_{AB} + E_{AB} + K_C = E_{ABC} \quad (5.48)$$

onde E_{AB} é a energia de excitações vibracionais e rotacionais do fragmento AB, enquanto E_{ABC} é energia de excitação da molécula ABC. K_{AB} e K_C são as energias cinéticas dos fragmentos AB e C, respectivamente. Logo,

$$K_{AB} + K_C = E_{ABC} - E_{AB} \quad (5.49)$$

Como são apenas dois fragmentos, se desprezamos como antes o movimento inicial da molécula, $\vec{p}_{AB} = -\vec{p}_C$ e assim temos para as energias cinéticas K_{AB} e K_C

$$K_{AB} = \frac{m_C}{m_{ABC}} (E_{ABC} - E_{AB}) \quad (5.50)$$

$$K_C = \frac{m_{AB}}{m_{ABC}}(E_{ABC} - E_{AB}) \quad (5.51)$$

Suponhamos que o fragmento AB fragmente-se novamente, como A + B. A energia disponível para a fragmentação é a energia de excitação E_{AB} . Só que agora não podemos desprezar o movimento inicial de AB, e torna-se melhor resolver o problema no referencial do centro de massa, onde o momento total é nulo, e em seguida passar para o referencial do laboratório.

As equações de transformação do sistema de coordenadas do laboratório (\vec{r}_A , \vec{r}_B) para as coordenadas do centro de massa (\vec{r} , \vec{R}) são

$$\vec{r}_A = \vec{R} - \frac{m_B}{m_{AB}} \vec{r} \quad (5.52)$$

$$\vec{r}_B = \vec{R} + \frac{m_A}{m_{AB}} \vec{r} \quad (5.53)$$

Da equação (5.52) podemos obter a equação de transformação de velocidade para o fragmento A

$$\dot{\vec{r}}_A = \dot{\vec{R}} - \frac{m_B}{m_{AB}} \dot{\vec{r}} \quad (5.54)$$

E da equação (5.54), podemos relacionar a energia cinética adquirida pelo fragmento A com as energias cinéticas no referencial do centro de massa

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_A \dot{\vec{r}}_A^2 &= \frac{1}{2} m_A \left[\dot{\vec{R}}^2 + \left(\frac{m_B}{m_{AB}} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 - 2 \frac{m_B}{m_{AB}} \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{r}} \right] = \\ &= \frac{m_A}{m_{AB}} K_{CM} + \frac{m_B}{m_{AB}} K_\mu - \mu \sqrt{\frac{2K_{CM}}{m_{AB}}} \sqrt{\frac{2K_\mu}{\mu}} \cos \theta \end{aligned} \quad (5.55)$$

Na equação (5.55) usamos $K_{CM} = \frac{1}{2} m_{AB} \dot{\vec{R}}^2$ e $K_\mu = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2$, onde μ é a massa reduzida do sistema, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_{AB}}$. Como a energia cinética do centro de massa não muda com a fragmentação, $K_{CM} = K_{AB}$. A energia cinética total dos fragmentos é igual a $K_{AB} + E_{AB}$, logo

$$K_{AB} + E_{AB} = K_{CM} + K_{\mu}. \quad (5.56)$$

Assim,

$$K_{\mu} = E_{AB} \quad (5.57)$$

Usando as equações (5.50) e (5.57) na equação (5.55) vamos ter para a energia cinética K_A do fragmento A,

$$K_A = \frac{m_A}{m_{AB}} \frac{m_C}{m_{ABC}} (E_{ABC} - E_{AB}) + \frac{m_B}{m_{AB}} E_{AB} - \frac{2}{m_{AB}} \sqrt{\frac{m_A m_B m_C}{m_{ABC}}} E_{AB} (E_{ABC} - E_{AB}) \cos \theta \quad (5.58)$$

O ângulo θ no último termo da equação (5.58) depende da direção em que os fragmentos A e B são emitidos em relação à direção do movimento do centro de massa. Se admitirmos que emissão dos fragmentos ocorre de modo aleatório, este último termo afeta apenas os valores máximo e mínimo da energia dos fragmentos, mas não afetará o valor médio. Mas para que esta expressão seja útil, é preciso ter uma idéia sobre o valor da energia E_{AB} de excitação do fragmento AB.

É fácil provar que no referencial do centro de massa, a soma das energias cinéticas K'_A e K'_B dos fragmentos é igual à energia cinética K_{μ} da partícula fictícia de massa reduzida $\mu = \frac{m_A m_B}{m_{AB}}$. Devido à equação (5.57),

$$K'_A + K'_B = E_{AB}. \quad (5.59)$$

Neste referencial o momento total é nulo e um raciocínio igual ao que levou à equação (5.47) permite obter

$$K'_A = \frac{m_B}{m_A} K'_B \quad (5.60)$$

E assim,

$$K'_A = \frac{m_B}{m_{AB}} E_{AB} \quad (5.61)$$

$$K'_B = \frac{m_A}{m_{AB}} E_{AB} \quad (5.62)$$

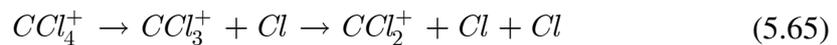
Vamos admitir o fragmento B seja um átomo igual e com a mesma energia de ligação do átomo C. Assim podemos esperar que a energia cinética K'_B do átomo B no referencial do centro de massa do fragmento AB, seja igual a K_C , a energia cinética do átomo C no referencial do centro de massa de ABC. De acordo com a equação (5.51),

$$\frac{m_{AB}}{m_{ABC}} (E_{ABC} - E_{AB}) = \frac{m_A}{m_{AB}} E_{AB} \quad (5.63)$$

Esta hipótese permite determinar E_{AB} como

$$E_{AB} = \frac{m_{AB}}{m_{ABC} \left(\frac{m_A}{m_{AB}} + \frac{m_{AB}}{m_{ABC}} \right)} E_{ABC} \quad (5.64)$$

Para a fragmentação do CCl_4^+ em que o íon emite em seqüência um átomo de cloro e depois outro,



as massas envolvidas são listadas na Tabela 5.7. A substituição destas massas na equação (5.64) dá $E_{AB} = 0,5234 E_{ABC}$. A introdução deste valor na equação (5.58) dá para o valor médio da energia cinética do fragmento A (aqui, o íon CCl_2^+)

$$K_A = 0,23 E_{ABC} \quad (5.66)$$

Tabela A1 – Massas de fragmentos do CCl_4^+

Fragmento / íon	Massa (uma)
CCl_4^+	$m_{ABC} = 152$
CCl_3^+	$m_{AB} = 117$
CCl_2^+	$m_A = 82$
Cl	$m_B = m_C = 35$

