

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESPECTROSCOPIA DE MULTICOINCIDÊNCIA POR TEMPO
DE VÔO APLICADA AO ESTUDO DOS ORBITAIS DE
VALÊNCIA DE MOLÉCULAS SIMPLES**

EVELINNY GONÇALVES PEREIRA LOPES

2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESPECTROSCOPIA DE MULTICOINCIDÊNCIA POR TEMPO DE VÔO
APLICADA AO ESTUDO DOS ORBITAIS DE VALÊNCIA DE
MOLÉCULAS SIMPLES**

Evelinny Gonçalves Pereira Lopes

Orientadora:

Dra. Alexandra Mocellin

Co-orientador:

Dr. Arnaldo Naves de Brito

2008

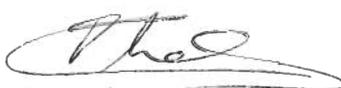
**ESPECTROSCOPIA DE MULTICOINCIDÊNCIA POR TEMPO DE VÔO
APLICADA AO ESTUDO DOS ORBITAIS DE VALÊNCIA DE MOLÉCULAS
SIMPLES**

Por

Evelinny Gonçalves Pereira Lopes

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física

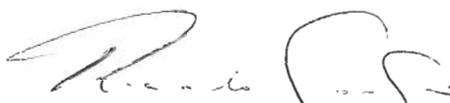
Aprovada por:



Profa. Dra. Alexandra Mocellin
(Orientador) - IF/UnB



Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho
UFBA



Prof. Dr. Ricardo Gargano
IF/UnB

Profa. Dra. Vanessa Carvalho de Andrade
Coordenadora de Pós-Graduação
Instituto de Física

*“...Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
acreditar no sonho que se tem
ou que seus planos nunca vão dar certo
ou que você nunca vai ser alguém.
Tem gente que machuca os outros
tem gente que não sabe amar
mas eu sei que um dia a gente aprende.
Se você quiser alguém em quem confiar,
confie em si mesmo.
Quem acredita sempre alcança.”*

Renato Russo

*Aos meus preciosos pais, José Avelino e Mariana, e ao
meu amado marido, Reginaldo.*

Agradecimentos

A Deus, por dar luz e sentido à minha vida.

Ao meu marido Reginaldo, pelo verdadeiro amor recheado de amizade e companheirismo.

A meus pais, José Avelino e Mariana, por terem me mostrado o caminho e me acompanhado na caminhada.

À minha família que, mesmo longe, sempre torce por mim, em especial: minhas irmãs, Kellen e Talita, e minha sogra, D. Socorro.

À Professora Alexandra, por todo apoio e amizade durante a orientação do trabalho.

Aos professores do IF-UnB que colaboraram com minha formação profissional. Em particular agradeço à Professora Suely e aos Professores Magela, Gargano e Arnaldo.

Aos funcionários do IF, pela ajuda e colaboração dispensadas no decorrer do curso.

Aos colaboradores e funcionários do LNLS, pelo auxílio prestado durante as medidas com luz síncrotron. Incluo aqui o Professor Ricardo Marinho, grande colaborador para o êxito das medidas.

Àqueles que estiveram comigo na jornada, compartilhando saberes, angústias e alegrias, e por isso a tornaram menos árdua: Camila, Brunno, Miriam, William, Fábio, Leandro, Tiago, Alessandra, Carla, Áderson, Abraão, Franciscarlos, Ana, Dieime, Eliane, Juliano, Welber e tantos outros.

Aos meus colegas de trabalho na Previdência Social que, independente da área de interesse, sempre me apoiaram nesta busca.

Às grandes amigas de outros tempos e lugares: Alana, Tatiane, Beth, Michele, Camila de Cássia, Gláucia, Ângela, Elda, ... obrigada pela amizade e por fazerem a diferença.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho nós aplicamos a *espectroscopia de multicoincidência por tempo de voo* para estudar a fotofragmentação na região de valência de moléculas simples ionizadas por radiação síncrotron. Realizamos medidas de *espectroscopia de multicoincidência* para as moléculas de ozônio e de oxigênio usando luz ultravioleta da linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, usando-se fótons com energia de 12,00 a 21,54 eV.

O ozônio é um gás de grande interesse científico, devido a sua importância para a vida terrestre por atuar como barreira para as radiações ultravioletas do sol. E também por apresentar desafios experimentais e teóricos interessantes; por ser uma molécula triatômica com átomos iguais, altamente reativa, e de estrutura eletrônica complexa. Os espectros de ozônio foram comparados com resultados anteriores também realizados na linha TGM, mas sem filtro de harmônicos superiores de energia. Valores mais precisos das primeiras energias adiabáticas de ionização do ozônio foram determinados e correlacionados aos três primeiros estados eletrônicos da molécula. Um estudo dos canais de dissociação da molécula de ozônio usando espectroscopia de multicoincidência na região de 12 a 14 eV é apresentado.

Outro assunto abordado nesta Dissertação é a *espectroscopia de líquidos*. Este ramo da espectroscopia está em evolução e por isso necessita de desenvolvimento de instrumentação científica específica. Durante este trabalho nós desenvolvemos um bico de micro-jato que será conectado a uma câmara experimental projetada também para medidas de líquidos. Resultados prévios indicam que a espessura do capilar do bico deve ser da ordem de 10 μm . O procedimento utilizado na construção dos bicos permitiu a caracterização dos capilares com 50 μm e 75 μm . Os testes incluíram medidas de fluxo, de comprimento uniforme do feixe e determinação do diâmetro do feixe por difração de luz.

Abstract

In the present work we have applied *multicoincidence time-of-flight spectroscopy* in order to study the photofragmentation in the valence region of simple molecules ionized by synchrotron radiation. We have carried out measures of *multicoincidence spectroscopy* to ozone and oxygen molecules, using ultraviolet light of the TGM beamline from Brazilian Synchrotron Light Laboratory – using photons with energy from 12,00 to 21,54 eV.

Ozone gas plays a significant scientific role, due to its importance for terrestrial life, it acts as a barrier to the ultraviolet radiation from the sun. Also for present experimental and theoretical challenges; because it is a triatomic molecule with equal atoms, highly reactive and with complex electronic structure. The spectra of ozone were also compared with previous results achieved in beamline TGM, but without filtering of harmonics of higher energy. More accurate values of the first ionization adiabatic energy of the ozone were determined and correlated to the first three electronic states of the molecule. A study of the channels of dissociation for ozone using *multicoincidence spectroscopy* in the region of 12 to 14 eV is presented.

Another issue addressed in this Dissertation is the *spectroscopy of liquids*. This branch of spectroscopy is in progress and therefore requires the development of specific scientific instrumentation. During this work we have developed one micro-jet nozzle that will be connected to an experimental chamber also designed to measure liquids. Previous results indicated that the thickness of the capillary nozzle should be at order of 10 μm . The procedure used in the construction of nozzles allowed the characterization of the capillary with 50 μm and 75 μm . The tests included measures of flow, uniform length and the diameter of the beam by light diffraction.

Sumário

1	Introdução	1
2	Transições Eletrônicas	4
2.1	Orbitais Moleculares.....	4
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer.....	4
2.1.2	Aproximação LCAO-MO.....	6
2.1.3	Nomenclatura de Orbitais Moleculares.....	7
2.2	Fotoabsorção e Relaxação.....	11
2.2.1	Fotoionização.....	12
2.2.2	Fotoexcitação.....	13
2.2.3	Decaimento Auger.....	13
2.2.4	Dissociação e Pré-dissociação.....	15
3	Ozônio	18
3.1	Características do Ozônio.....	19
3.2	Revisão da Banda de Valência.....	21
3.3	Produção do Ozônio.....	24
4	Técnicas de Espectroscopia e Descrição Experimental	27
4.1	Radiação Síncrotron.....	28
4.1.1	Linha de Luz TGM.....	31
4.2	Espectroscopia de Absorção.....	32
4.3	Espectroscopia de Multicoincidência.....	35
4.3.1	Câmara Experimental.....	38
4.4	Espectroscopia de Líquidos.....	41
4.4.1	Micro-jato para Líquidos.....	45
5	Resultados e Análise	48
5.1	Medidas de Ozônio e de Oxigênio.....	48
5.2	Desenvolvimento do Bico de Micro-jato.....	61
6	Conclusões e Perspectivas	67
	Referências Bibliográficas	70
	Apêndice	75

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Notação para orbitais moleculares.....	9
Tabela 3.1 – Energias do primeiro estado vibracional e número de progressões vibracionais dos três primeiros estados eletrônicos do O ₃	23
Tabela 4.1 – Tensões aplicadas para a melhor resolução do TOF.....	40
Tabela 5.1 – Potenciais de ionização determinados no espectro de TPES do O ₃ e sua designação, na região de 11,50 a 21,00 eV comparados com os dados de PES de Wiesner e Katsumata. O número da banda está associado à Figura 5.5.....	55
Tabela 5.2 – Diâmetros internos (d _{int}) e externos (d _{ext}) dos capilares de sílica.....	61
Tabela 5.3 – Comparação dos valores medidos dos diâmetros externos - d _{ext} dos capilares de sílica.....	61
Tabela 5.4 – Dados das medidas de comprimento uniforme do feixe e do fluxo com água destilada e com metanol para o capilar de 75µm.....	64
Tabela 5.5 – Dados das medidas de comprimento uniforme do feixe e do fluxo com água destilada e com metanol para o capilar de 50µm.....	64
Tabela 5.6 – Diâmetros do feixe de líquido (água destilada e metanol) em função do fluxo da bomba para os capilares de diâmetros internos – d _{int} iguais a 75 e de 50 µm.....	66

Lista de Figuras

- Figura 2.1 – a) Orbitais moleculares do tipo σ e π formados da interação de orbitais atômicos do tipo s e p. b) Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares como o O_28
- Figura 2.2 – Orbitais moleculares de moléculas triatômicas de conformação não linear, como o H_2O10
- Figura 2.3 – Diagrama esquemático dos processos decorrentes da absorção do fóton pelo sistema no estado fundamental: excitação de caroço (a), ionização de valência (b), ionização de caroço (c); decaimento Auger participador (d) e espectador (e), após excitação de caroço; e decaimento Auger normal (f) após ionização de caroço.....12
- Figura 2.4 – Curva de energia potencial – $V(R)$ em função da distância internuclear R – evidenciando a progressão de Franck-Condon simbolizada pela reta vertical da transição eletrônica entre os níveis vibracionais v' e v'' dos estados fundamental-f e excitado-e. No lado esquerdo superior está representada a intensidade de absorção em função da energia de absorção.....16
- Figura 2.5 – Curvas de energia potencial – $V(R)$ em função da distância internuclear R – levando: à dissociação (a) e à pré-dissociação (b).....17
- Figura 3.1 – Representação da molécula de ozônio no estado fundamental.....19
- Figura 3.2 – Orbitais moleculares do ozônio no estado fundamental.....20
- Figura 3.3 – TPES – Espectro de fotoelétrons de energia cinética nula do ozônio detalhando seus três primeiros estados eletrônicos do O_3 : 2A_1 , 2B_2 , e 2A_222
- Figura 3.4 – PES – Espectro de fotoelétrons do ozônio detalhando seus estados eletrônicos entre 12 e 22 eV.....23
- Figura 3.5 – Representação da formação de moléculas O_3 a partir da quebra de moléculas de O_224
- Figura 3.6 – Esquema da montagem para produção e purificação do gás ozônio....25
- Figura 4.1 – Foto do anel de armazenamento do LNLS.....31
- Figura 4.2 – Esquema da configuração atual da linha de luz TGM.....32
- Figura 4.3 – Esquema da formação de um espectro NEXAFS. Os picos de absorção indicam a energia necessária para excitar o elétron do caroço para os respectivos orbitais desocupados ou parcialmente desocupados.....33

Figura 4.4 – Esquema do espectrômetro de massa por tempo de vôle montado para medidas em coincidência entre elétrons e íons.....	36
Figura 4.5 – Ao fundo, câmara experimental conectada à saída da linha de luz TGM no LNLS; à frente, montagem para produção do gás ozônio.....	39
Figura 4.6 – Esquema da câmara experimental projetada para possibilitar medidas de amostras líquidas: a) vista frontal, b) lateral, c) ampliação da região de interação.....	44
Figura 4.7 – Bomba de HPLC usada para pressurizar o líquido que entrará na câmara experimental.....	45
Figura 4.8 – Protótipo do bico injetor de micro-jatos montado a partir de acessórios para HPLC e capilar de sílica com diâmetro interno de 10 μm	46
Figura 4.9 – Ilustração do procedimento para a medida de diâmetro de fio de cabelo por difração. Na região ampliada, são destacados os mínimos escuros de ordem $m=1, 2$ e 3 , em torno do máximo claro central. Desenho fora de escala.....	47
Figura 5.1 – Espectros de PEPICO das moléculas de (a) oxigênio e (b) ozônio para a energia do fóton de 12,65 eV, usando-se na linha de luz o filtro de Ne.....	50
Figura 5.2 – Espectro de PEPICO da molécula de (a) oxigênio e (b) ozônio para a energia do fóton de 12,65 eV, sem o filtro de Ne.....	51
Figura 5.3 – Espectro de produção total de íons da molécula de O_2 (linha preta) e de O_3 com contaminação (linha vermelha), e após a subtração da contaminação (linha azul), na região de 12,10 a 22,10 eV.....	52
Figura 5.4 – Espectro de TIY do oxigênio molecular (linha contínua) e do ozônio, com contaminação (pontos, espectro do meio), e sem contaminação (pontos, espectro de baixo) na região de 12,0 a 22,5 eV, sem o filtro de Ne.....	53
Figura 5.5 – Espectro TPES do ozônio. Mostra os primeiros estados eletrônicos para a molécula de ozônio simplesmente ionizada.....	56
Figura 5.6 – Espectro de produção parcial de íons O_3^+ do ozônio (PIY), indicando a primeira energia de ionização do ozônio em $12,43 \pm 0,01$ eV.....	57
Figura 5.7 – Espectros TOF mostrando o início da produção do O_3^+ da molécula de ozônio na energia de $12,43 \pm 0,01$ eV.....	58
Figura 5.8 – Espectro de produção parcial de íons O_2^+ da molécula de O_2 (linha preta) e de O_3 com contaminação (linha vermelha), e após a subtração da contaminação (linha azul), na região de 12,10 a 14,10 eV.....	59
Figura 5.9 – Espectro de produção parcial de íons O_2^+ da molécula de oxigênio, mostrando a primeira ionização em $12,06 \pm 0,01$ eV.....	60

Figura 5.10 – Espectro da produção parcial de íons do oxigênio mostrando o início da produção de O^+ em 18,75 eV.....	60
Figura 5.11 – Esquema de montagem do bico injetor de micro-jato.....	62
Figura 5.12 – Foto da bomba de HPLC com bico injetor de micro-jato conectado...	63
Figura 5.13 – Foto do padrão de difração do feixe do micro-jato.....	66

Siglas

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

KER – *Kinetic Energy Release*

LNLS – *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*

MCP – *Multi Channel Plate*

NEXAFS – *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*

PEPECO – *Photoelectron Photoelectron Coincidence*

PEPICO – *PhotoElectron Photolon Coincidence*

PEPIPICO ou PE2PICO – *Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*

PES – *Photoelectron Spectroscopy*

PIY – *Partial Ion Yield*

TGM – *Toroidal Grating Monochromator*

TIY – *Total Ion Yield*

TOF – *Time Of Flight*

TPES – *Threshold Photoelectron Spectroscopy*

UPS – *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*

XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*

Capítulo 1

Introdução

A espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria (gases, líquidos ou sólidos). O desenvolvimento tecnológico e a utilização de fontes de radiação síncrotron têm melhorado as técnicas de investigação espectroscópicas da matéria, colaborando para o avanço de muitas áreas de pesquisa como a física atômica e molecular.

Entre as técnicas de espectroscopia existentes para amostras gasosas, destaca-se neste trabalho a espectroscopia de raios-X próximo à borda de absorção (NEXAFS – *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). A técnica NEXAFS fornece informações sobre os íons produzidos em função da energia dos fótons absorvidos, o que possibilita a identificação das bordas de absorção das moléculas estudadas. A detecção dos íons formados é feita por meio de técnicas espectroscópicas de multico incidência entre os fragmentos criados no mesmo processo de fotoionização. As técnicas de multico incidência são utilizadas para as medidas da região de valência de moléculas simples por meio de análise da razão de massa por carga e do tempo de voo dos fragmentos gerados. O uso conjunto de técnicas de espectroscopia de massa e de multico incidência entre um elétron e os íons criados ao mesmo tempo recebe o nome de PEnPICO – coincidência entre um fotoelétron e um fotoíon (*Photoelectron Photoion Coincidence*) [1], onde o n representa o número de íons que serão tomados em coincidência com o elétron em uma determinada medida.

Os três principais equipamentos envolvidos nas medidas com técnicas de multicoincidência por tempo de voo são: uma fonte de radiação síncrotron, uma linha de luz e uma câmara experimental. Fontes de luz síncrotron, como a fonte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do Brasil – LNLS [2], fornecem radiação com alta intensidade e colimação numa faixa extensa do espectro eletromagnético. A linha de luz é usada para filtrar a região de interesse do espectro e focalizar o feixe de luz. A faixa de energia de interesse neste trabalho encontra-se na região do ultravioleta, que foi fornecida pela linha de luz de grade toroidal do LNLS (TGM – *Toroidal Grating Monochromator*) [3]. Na câmara experimental ou estação de trabalho as amostras gasosas são dispostas na região de interação com a radiação síncrotron para a realização das medidas. A câmara é equipada com um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF – *Time-of-Flight*) e foi utilizada na aquisição de medidas em coincidência entre os fragmentos gerados.

As medidas acima citadas foram realizadas neste trabalho para estudar a dissociação da molécula de ozônio, O_3 , excitada com radiação síncrotron na região de valência. Espectros de oxigênio, O_2 , nas mesmas condições experimentais, também foram coletados para possibilitar a subtração da contaminação de O_2 das medidas do O_3 . O gás ozônio está entre as moléculas simples, constituídas de poucos átomos, de maior interesse para a humanidade, devido a sua atuação como filtro da radiação solar ultravioleta que é nociva aos seres humanos, às plantas e aos animais. Por esta razão, diversos estudos sobre o ozônio são encontrados na literatura desde a sua descoberta no final do século XIX [4]. Entretanto, ainda existem discussões em relação a alguns dados espectroscópicos sobre sua estrutura eletrônica [5]. Trata-se da identificação correta das energias de ionização e das posições espectrais dos três primeiros estados excitados da molécula. Estas controvérsias são resultantes, principalmente, da dificuldade de produzir uma amostra de alta pureza devido a sua grande reatividade. O ozônio é produzido num ozonizador que fragmenta moléculas de oxigênio por descarga elétrica, gerando, após recombinação do oxigênio em moléculas de ozônio e de oxigênio, uma amostra com aproximadamente 10% de ozônio e 90% de oxigênio. Para retirar o máximo de contaminação de oxigênio da amostra é necessário realizar um processo de destilação. Esta segunda etapa foi utilizada conforme registrado em trabalhos

anteriores resultando na obtenção de amostras de ozônio de ótima qualidade, apresentando grau de pureza em torno de 90%.

Outra atividade realizada neste trabalho foi o desenvolvimento de uma instrumentação específica, com a construção e caracterização de bico de micro-jato para a utilização em uma câmara experimental destinada a espectroscopia de líquidos. A espectroscopia de amostras líquidas é um novo tipo de espectroscopia que surgiu, após superar, por exemplo, algumas limitações no vácuo da câmara experimental com a utilização de técnicas de micro-jato [6].

O presente trabalho tem, portanto, como objetivo principal estudar os processos de fotofragmentação seletiva de moléculas livres excitadas por radiação síncrotron usando a espectroscopia de multico incidência por tempo de voo. As amostras utilizadas são moléculas de gás ozônio, para análise de sua dissociação na região de valência, e moléculas de gás oxigênio, para a subtração da contaminação dos espectros de ozônio. O segundo objetivo é desenvolver instrumentação científica ligada à construção de uma câmara experimental para o estudo espectroscópico de líquidos. Especificamente, projetar, montar e caracterizar um bico de micro-jato para a injeção de amostras líquidas dentro da câmara.

O conteúdo desta dissertação está dividido em 6 (seis) capítulos, incluindo o capítulo 1, **Introdução**. No capítulo 2, **Transições Eletrônicas**, são apresentados os aspectos teóricos, incluindo a aproximação de Born-Oppenheimer e os processos de fotofragmentação e posterior relaxação do sistema excitado. O capítulo 3, **Ozônio**, resume as características eletrônicas do gás ozônio juntamente com os resultados registrados sobre sua região de valência. O capítulo 4, **Técnicas de Espectroscopia e Descrição Experimental**, trata das técnicas espectroscópicas e do aparato experimental utilizado no estudo do ozônio e no desenvolvimento do bico de micro-jato. Dentre as espectroscopias abordadas estão a de absorção, a de multico incidência e a de líquidos. No capítulo 5, **Resultados e Análise**, são discutidos os espectros resultantes para o ozônio após o tratamento dos dados e os procedimentos realizados na construção e caracterização do bico de micro-jato. O capítulo 6, **Conclusões e Perspectivas**, recorda os principais resultados alcançados e apresenta perspectivas para o trabalho.

Capítulo 2

Transições Eletrônicas

A incidência de radiação na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo sobre um sistema atômico ou molecular faz com que ocorram transições de elétrons entre seus orbitais. Estes elétrons podem sofrer transições para orbitais de energia de ligação menor ou serem arrancados. A ejeção de elétrons foi inicialmente observada por Hertz em 1887 [7], quando descobriu o efeito fotoelétrico. A formulação teórica do efeito fotoelétrico por Einstein em 1905 [8] demonstrou que conhecendo a energia do fóton, $h\nu$, e medindo a energia cinética do elétron emitido, E_k , é possível saber a energia de ligação desse elétron, E_b , relacionada por uma simples equação da Mecânica Quântica:

$$E_b = h\nu - E_k . \quad (2.1)$$

2.1 Orbitais moleculares

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O ponto inicial para descrever as transições eletrônicas que ocorrem entre orbitais moleculares é a aproximação de Born-Oppenheimer [9]. Ela torna possível encontrar uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, que só pode ser resolvida exatamente para sistemas como o átomo de hidrogênio, entre outros.

A equação de Schrödinger é dada por [10]:

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle, \quad (2.2)$$

onde H é o operador Hamiltoniano para um sistema de núcleos e elétrons representando suas energias de interação, e Φ é a função de onda que satisfaz a equação (2.2). As energias de interação são: a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, a repulsão entre os elétrons e a repulsão entre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer diz que os núcleos, muito mais pesados do que os elétrons, têm movimentos relativamente lentos e podem ser tratados como estacionários, enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros. Esta consideração permite a separação de energias eletrônicas e nucleares, pois se podem negligenciar a energia cinética dos núcleos e a repulsão entre eles. Assim, a função de onda total, Φ , que satisfaz a equação de Schrödinger (2.2), pode ser escrita como o produto da função de onda eletrônica, Φ_{elet} , pela função de onda nuclear, Φ_{nucl} [9]:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{elet}}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\})\Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.3)$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_A são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. A função de onda eletrônica (Φ_{elet}) depende das coordenadas dos elétrons (\mathbf{r}_i) e da separação internuclear (\mathbf{R}_A). Enquanto a função de onda nuclear (Φ_{nucl}) depende somente da coordenada internuclear dos átomos (\mathbf{R}_A).

Com a aproximação de Born-Oppenheimer pode-se escolher uma separação internuclear, e resolver a equação de Schrödinger para os elétrons àquela separação nuclear. Depois outra separação nuclear é escolhida para resolver novamente a equação de Schrödinger. A repetição deste processo resulta na obtenção da curva de energia potencial que fornece informação da variação da energia em função da distância de ligação e também com o ângulo da ligação para moléculas mais complexas. Da curva de potencial são determinadas: a distância de equilíbrio da ligação, que é a distância internuclear para o mínimo da curva; e a energia de dissociação da ligação, que é relacionada com a profundidade do poço de potencial [11].

A equação de Schrödinger eletrônica pode então ser resolvida para sistemas de muitos elétrons. O procedimento se inicia com a definição de orbitais moleculares, que representam as funções de onda que resolvem a parte eletrônica da equação (2.3) [9, 10, 11, 12, 13].

2.1.2 Aproximação LCAO-MO

Orbitais moleculares – MO são convenientemente representados por meio de combinações lineares de orbitais atômicos – AO, como os orbitais do tipo s e do tipo p. Esta aproximação LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals*) é baseada no teorema variacional, que permite que orbitais atômicos (χ_i) possam ser usados como um conjunto de base para descrever funções de onda tentativa, ou orbitais moleculares [9]:

$$\Phi = \sum_i c_i \chi_i , \quad (2.4)$$

onde c_i são coeficientes relacionados aos orbitais atômicos ocupados ou desocupados, que são determinados a partir de cálculos auto-consistentes, SCF – *Self-Consistent-Field* [9]. Funções de onda mais precisas são geradas com conjuntos de base maiores, que demandam grande capacidade computacional. Métodos numéricos para a obtenção de soluções aproximadas da equação de Schrödinger eletrônica, como os cálculos SCF, são descritos em textos de química avançada [9].

Pela aproximação LCAO-MO, orbitais atômicos se combinam para formar orbitais moleculares apenas se eles forem similares em energia e se sobrepostos. Se, ao serem formados, contribuem para a redução da energia da molécula, mantendo-as mais ligadas, são ligantes. Por outro lado, se, após sua formação os orbitais moleculares aumentam a energia da molécula, aproximando da energia relativa a átomos separados, são denominados orbitais antiligantes e indicados pelo símbolo *.

Orbitais moleculares do tipo σ e π são necessários para descrever a estrutura eletrônica de moléculas simples de dois átomos. Essas moléculas são denominadas

diatômicas homonucleares, quando são formadas por átomos iguais, ou heteronucleares, quando os átomos são diferentes. Orbitais σ e π podem ser formados de combinações lineares de orbitais atômicos $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$ de cada um dos dois átomos da molécula [12], como ilustra a Figura 2.1 (a). Os orbitais do tipo σ têm simetria cilíndrica em torno do eixo que liga os núcleos. Eles podem ser formados por orbitais atômicos do tipo s ou p_z , sendo z o eixo internuclear. Orbitais moleculares de simetria π têm planos nodais contendo os núcleos. Em moléculas diatômicas, orbitais π são formados por orbitais atômicos p_x e p_y , que são perpendiculares ao eixo internuclear.

A ordem de ocupação de orbitais moleculares no diagrama de nível de energia de um sistema molecular segue as regras de Hund e o princípio da estruturação ou princípio de Aufbau [11, 12]. As regras de Hund podem ser assim descritas:

a) Os estados são ordenados conforme o valor da multiplicidade de spin S , estados com S máximo são os mais estáveis e a estabilidade decresce com S . Portanto, o estado fundamental tem a multiplicidade de spin máxima;

b) Mantido o mesmo valor de S entre dois estados, o mais estável será aquele que tiver o maior valor de momento angular orbital total L ;

c) Para estados de valores de S e L idênticos, o mais estável será o que tem o momento angular total J ($J=S+L$): mínimo, se os orbitais desocupados forem maioria, ou seja, se prevalecerem subcamadas abertas; e máximo se os orbitais ocupados forem maioria.

O objetivo do princípio de Aufbau é encontrar uma ordem de ocupação dos orbitais que leve à configuração de estado fundamental do átomo neutro. A regra principal ao preencher os orbitais é o respeito ao princípio de exclusão de Pauli, que diz que certo orbital só pode estar ocupado por no máximo dois elétrons com spins emparelhados, ou seja, antiparalelos.

2.1.3 Nomenclatura de Orbitais Moleculares

Como exemplo de estruturação de orbitais moleculares para moléculas diatômicas, observa-se que a configuração eletrônica resultante da combinação de

orbitais atômicos s e p para a molécula de oxigênio, O_2 , no estado fundamental, com 12 elétrons de valência é [11]:

$$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}. \quad (2.5)$$

Esta configuração eletrônica é baseada no diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do oxigênio ilustrado na Figura 2.1(b). Conforme o princípio da estruturação os dois elétrons $2\pi^*$ ocupam orbitais diferentes: um elétron entra no orbital $2\pi^*_x$ e o outro no $2\pi^*_y$. Por estarem em orbitais diferentes, os elétrons têm spins paralelos, configuração denominada tripleto. Num estado de tripleto os momentos angulares somados dão um spin total $S=1$ para configuração do O_2 fundamental.

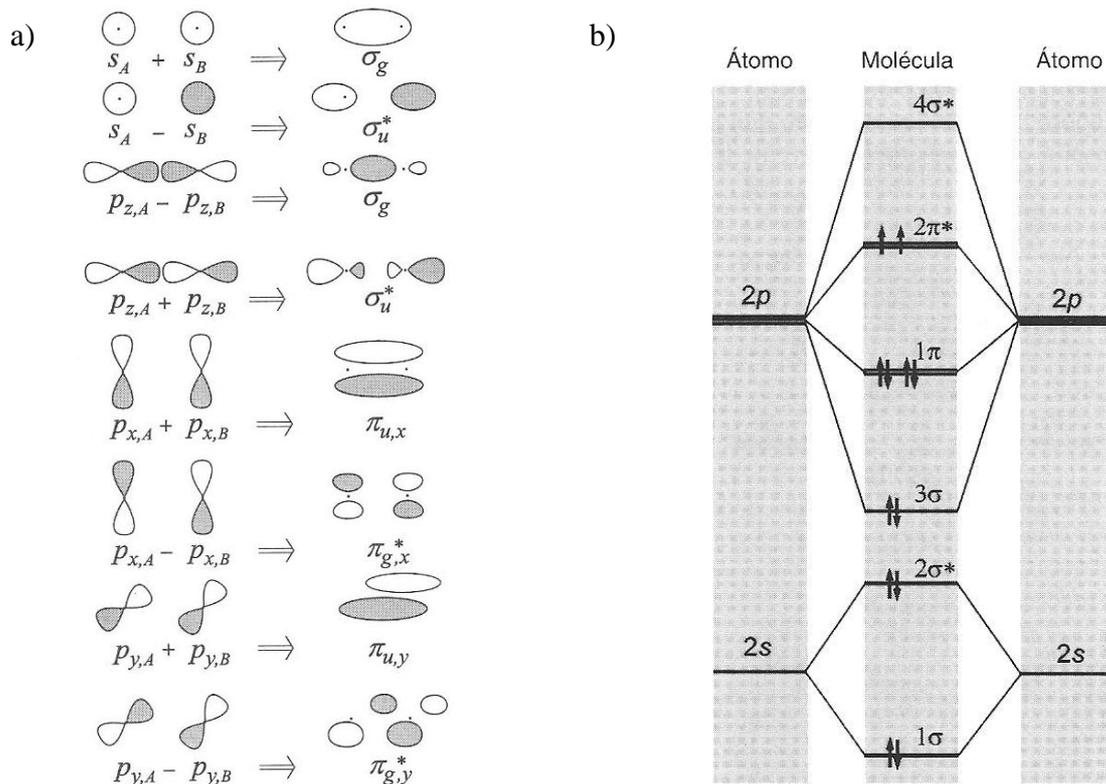


Figura 2.1 – a) Orbitais moleculares do tipo σ e π formados da interação de orbitais atômicos do tipo s e p [13]. b) Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares como o O_2 [11].

Uma forma reduzida de simbolizar a configuração do estado eletrônico de moléculas é a representação por meio dos números quânticos pelo símbolo:

$$^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}, \quad (2.6)$$

onde $2S+1$ é a multiplicidade de spin (1 para singleto, 2 para dubleto, 3 para tripleto etc) e Λ é a magnitude do momento angular eletrônico total M sobre o eixo de simetria da molécula, ou seja,

$$\Lambda = |M| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.7)$$

onde $M = m_1 + m_2 + \dots$ é a soma dos números quânticos da componente z dos orbitais moleculares ocupados. No caso do O_2 fundamental $M=0$, pois os elétrons $2\pi^*$ ocupam orbitais diferentes, um deles com $m=1$ e o outro com $m=-1$. Cada valor de Λ é representado por uma letra grega conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Notação para orbitais moleculares.

Λ	0	1	2	3	...
Letra	Σ	Π	Δ	Φ	...

Os subscritos g e u , indicados nos orbitais moleculares da Figura 2.1(a) e na equação (2.6), designam a paridade da molécula. Se forem pares ou ímpares com respeito à simetria de inversão da molécula são denotados pelos símbolos g (*gerade*) e u (*ungerade*), respectivamente. Para esta classificação ser válida é necessário que o sistema contenha um centro de inversão. Por esta razão a paridade se aplica apenas a moléculas diatômicas homonucleares. A molécula de O_2 recebe o símbolo g , pois não muda com respeito à inversão, ou seja, é par.

Os símbolos (+) e (-), por sua vez, representam a simetria com respeito ao plano de reflexão que contém os núcleos: se a função de onda ou orbital molecular muda de sinal após a reflexão o símbolo é (-), se não muda de sinal o símbolo é (+). O oxigênio no estado fundamental apresenta camada fechada, ou seja, todas as camadas estão preenchidas com a máxima quantidade de elétrons. E, sob reflexão no plano xz um dos dois elétrons $2\pi^*$ do O_2 muda de sinal e o outro não. Por isso a simetria da molécula após a reflexão é (-).

Reunindo as considerações citadas sobre a molécula de O_2 no estado fundamental, a representação reduzida, conforme a equação (2.6), de sua configuração eletrônica é dada por ${}^3\Sigma_g^-$ [11, 13].

A descrição qualitativa que leva à construção da configuração eletrônica de moléculas de muitos átomos segue as regras de formação das moléculas diatômicas por LCAO-MO, com pequenas alterações. Por exemplo, a nomenclatura de orbitais moleculares para moléculas diatômicas vale também para moléculas triatômicas lineares. Entretanto, a geometria de moléculas triatômicas como a água, H_2O , ou o ozônio, O_3 , que apresentam uma conformação não linear, não pode ser representada pelas designações σ , π .

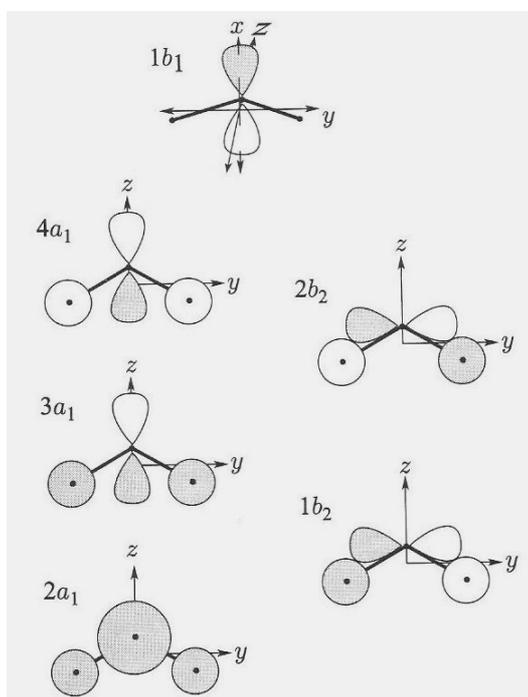


Figura 2.2 – Orbitais moleculares de moléculas triatômicas de conformação não linear, como o H_2O [13].

As moléculas triatômicas não lineares são classificadas de acordo com sua simetria com respeito à rotação de 180° sobre o eixo z , que está no plano da molécula, veja Figura 2.2. Será a se o orbital não mudar de sinal ou b se mudar. Se o orbital é simétrico ou anti-simétrico com respeito à reflexão no plano σ_1 , plano xz , ele será simbolizado pelo subscritos 1 e 2, respectivamente. Nesta análise o plano yz corresponde ao plano que contém o eixo molecular principal. Observe que na Figura 2.2 o orbital $2a_1$ é simétrico com relação ao plano xz , perpendicular à página, e que o orbital $1b_2$ é anti-simétrico.

2.2 Fotoabsorção e Relaxação

Átomos ou moléculas quando interagem com a radiação eletromagnética sofrem excitações de seus elétrons para orbitais de menor energia de ligação, o que é denominado de transição eletrônica. Se a energia do fóton incidente for suficiente, estes elétrons podem ser arrancados das moléculas deixando-as ionizadas. Os elétrons excitados podem ser elétrons tanto de níveis de caroço, altamente localizados, ou de níveis de valência que têm maior participação na ligação química das moléculas [11, 12].

Fotoionização ou fotoexcitação de um sistema atômico ou molecular pode ocorrer após a fotoabsorção. O sistema excitado ou ionizado fica um tempo num estado altamente instável até ocorrer a relaxação. A relaxação do sistema ocorre quando outro elétron decai de um nível de energia de ligação menor para preencher o buraco originado após a fotoabsorção. O período antes do decaimento é dito tempo de vida do buraco. O elétron pode decair irradiando um fóton com energia característica da transição dos níveis, processo radioativo denominado fluorescência, ou pode decair emitindo um elétron Auger de um orbital de valência. O último processo é o chamado decaimento Auger [14], que ocorre com maior probabilidade que a fluorescência para materiais de baixo número atômico Z .

Durante o tempo de vida do buraco, a molécula pode se quebrar, ou seja, se dissociar originando fragmentos neutros. Em seguida, ocorre o decaimento Auger, que pode gerar íons atômicos simplesmente ionizados, ou duplamente ionizados. Este processo é denominado dissociação ultra-rápida [15, 16]. Entretanto, a possibilidade mais provável é a de que somente após o decaimento Auger ocorra a fragmentação da molécula.

A Figura 2.3 ilustra os processos de fotoionização, fotoexcitação e decaimento Auger possíveis após a absorção de fóton pelo sistema no estado fundamental. A fotoabsorção promove o elétron para um orbital desocupado ou para o contínuo, representado na Figura 2.3 como o espaço vazio, sem representação de linhas de orbitais ocupados ou desocupados. Os processos ilustrados na Figura são descritos nos próximos subitens do capítulo.

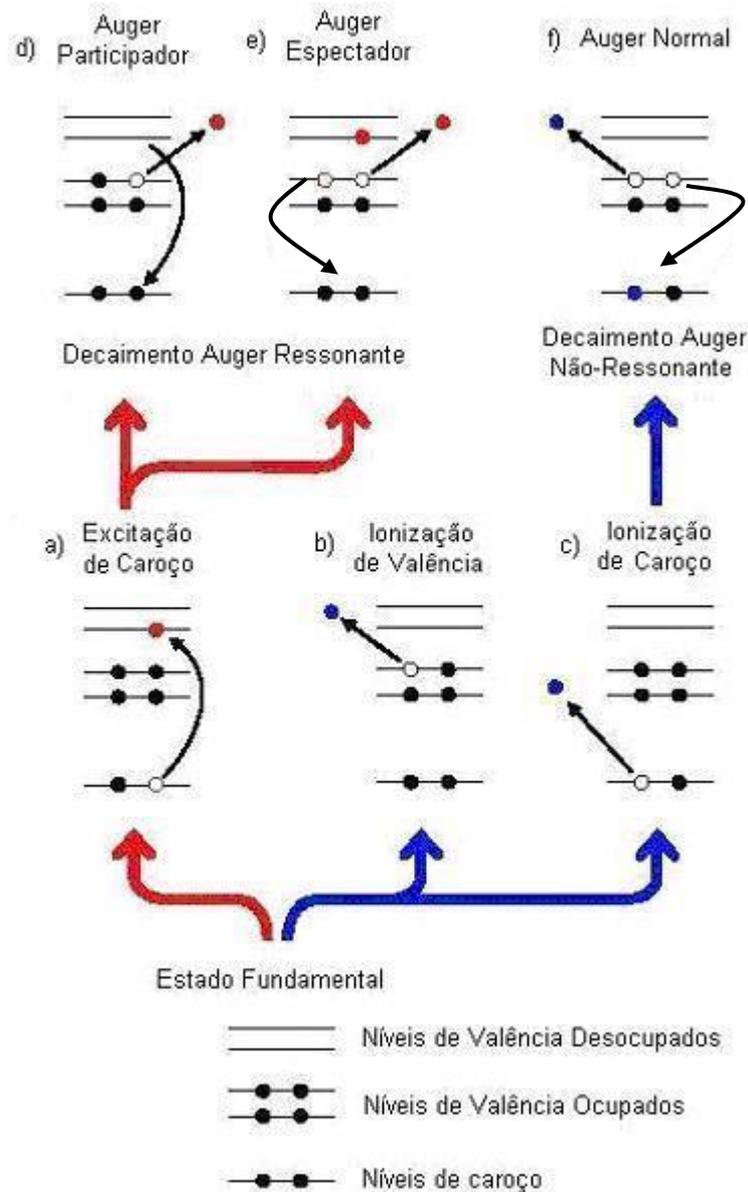


Figura 2.3 – Diagrama esquemático dos processos decorrentes da absorção do fóton pelo sistema no estado fundamental: excitação de caroço (a), ionização de valência (b), ionização de caroço (c); decaimento Auger participador (d) e espectador (e), após excitação de caroço; e decaimento Auger normal (f) após ionização de caroço. Adaptado da Ref. [17].

2.2.1 Fotoionização

A energia do fóton $h\nu$ absorvida pelo átomo ou molécula no processo de fotoionização é maior que a energia de ligação dos elétrons do sistema. O excesso de energia transforma-se em energia cinética do elétron que é arrancado deixando o sistema, A , num estado simplesmente ionizado:

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^- . \quad (2.8)$$

De acordo com a lei da conservação de energia, a energia cinética do elétron emitido fornece informação sobre sua energia de ligação conforme representa a equação (2.1) do efeito fotoelétrico.

A energia necessária para remover elétrons do sistema, ou seja, promovê-los ao contínuo, depende da localização do orbital ocupado pelo elétron no estado fundamental: níveis de valência, mais externos, ou níveis de caroço, mais internos. Por este motivo, também se faz distinção entre fotoionização de valência, quando o elétron da valência é removido do sistema, Figura 2.3 (b); e fotoionização de caroço, quando o elétron do caroço é promovido ao contínuo, como mostra a Figura 2.3 (c).

2.2.2 Fotoexcitação

Quando a energia do fóton $h\nu$ absorvida é menor que a energia de ligação do elétron, ou seja, menor que sua energia de ionização, o átomo ou molécula não será ionizado. Ao invés disso, ocorrerá o processo de fotoexcitação, representado na Figura 2.3 (a). Um elétron de um orbital ocupado será excitado para um orbital de valência desocupado ou parcialmente ocupado, deixando o sistema, A, num estado excitado neutro:



O processo de fotoexcitação é uma transição ressonante: a diferença de energia entre o orbital de caroço do elétron e o orbital de valência para o qual ele será promovido deve ser equivalente à energia do fóton absorvido. Esta exigência vale para átomos ou moléculas.

2.2.3 Decaimento Auger

O processo Auger é geralmente descrito como um modelo de duas etapas, sendo a primeira a fotoabsorção e a segunda o decaimento com a ejeção do elétron Auger, como representado no esquema da Figura 2.3.

Quando o processo de fotoabsorção deixa o sistema ionizado, o decaimento Auger é denominado Auger Normal. No processo Auger Normal, Figura 2.3 (f), o

buraco deixado no orbital de caroço é ocupado por um outro elétron e o excesso de energia é liberado por meio da emissão de um segundo elétron, chamado de elétron Auger, e_A . Desta forma o sistema ficará num estado duplamente ionizado, e poderá ser representado, seguindo o processo da equação (2.8), por:



onde a energia cinética do elétron Auger é dada pela diferença de energia do estado ionizado com um buraco e um elétron e o estado final com dois buracos e dois elétrons.

Para um estado inicial de caroço excitado, o decaimento Auger é ressonante e pode ser descrito a partir da equação (2.9) como:



onde a energia cinética do elétron Auger ressonante é a diferença de energia entre o estado excitado de caroço e o estado final simplesmente ionizado. Como o estado final do decaimento Auger é equivalente ao processo de fotoionização direta de valência, este processo é também chamado de auto-ionização.

O decaimento Auger ressonante é denominado Participador, Figura 2.3 (d), quando o elétron excitado participa ativamente do processo de relaxação preenchendo a vacância do estado excitado e deixando o sistema num estado final de um buraco e uma partícula. Por outro lado, o processo é do tipo Espectador, Figura 2.3 (e) se o decaimento ocorre via outro elétron de valência e o elétron inicialmente excitado permanece no mesmo orbital, resultando em um estado final de duas vacâncias de valência, um elétron espectador e um elétron Auger.

Como observado, o decaimento Auger deixa o sistema no mínimo simplesmente ionizado, no caso de caroço excitado, e no mínimo duplamente ionizado, no caso de caroço ionizado. Outros processos não descritos, como processos *shake-off*, *shake-up* ou Auger cascata, podem gerar ejeção de mais de dois elétrons do sistema [14].

2.2.4 Dissociação e Pré-dissociação

Processos de excitação do caroço ou de ionização levam átomos ou moléculas a estados altamente excitados causando excitação de seus níveis vibracionais. O resultado final é a criação de íons muito instáveis (simples ou multiplamente carregados) que freqüentemente vão dissociar. A dissociação ou fragmentação é um processo dinâmico pelo qual passa uma molécula eletronicamente excitada quando ocorre o rompimento de suas ligações, o que pode ser provocado pela excitação de vibrações da molécula durante a movimentação dos elétrons. A estrutura vibracional de uma banda em um espectro eletrônico é explicada pelo princípio de Franck-Condon:

Em virtude de os núcleos serem muito mais pesados do que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder [11].

Segundo o princípio de Franck-Condon, a estrutura nuclear permanece imutável, ou seja, a distância internuclear de equilíbrio entre os núcleos, R_e , não se altera durante a transição eletrônica. A transição mais intensa é a do estado vibracional fundamental para o estado vibracional que se localiza verticalmente acima dele no estado eletrônico superior, veja Figura 2.4 onde está representada a excitação do estado vibracional fundamental $v'=0$ para o estado excitado vibracional $v'=4$. Esta é a origem do termo transição vertical para uma transição de acordo com o princípio de Franck-Condon. Ocorrem transições para outros níveis vibracionais, mas com menor intensidade. Isso pode ser observado no espectro de absorção ilustrado na parte superior esquerda da Figura 2.4.

A formulação quantitativa do princípio de Franck-Condon é deduzida da expressão do momento de dipolo da transição $\mu_{fi} = \langle f | \mu | i \rangle$. Esta dedução mostra que o fator de Franck-Condon é igual ao quadrado do módulo da integral de superposição entre o estado vibracional $|v_i\rangle$ no estado eletrônico inicial da molécula e o estado vibracional $|v_f\rangle$ no estado eletrônico final da molécula. As intensidades vibracionais ou de absorção no espectro são proporcionais ao fator Franck-Condon, que é dado por:

$$|S(v_f, v_i)|^2 = |\langle v_f | v_i \rangle|^2 . \quad (2.12)$$

De acordo com a equação (2.12), quanto maior for a superposição entre a função de onda vibracional do estado eletrônico superior e a função de onda vibracional do estado eletrônico inferior, maior será a intensidade da absorção das transições eletrônicas.

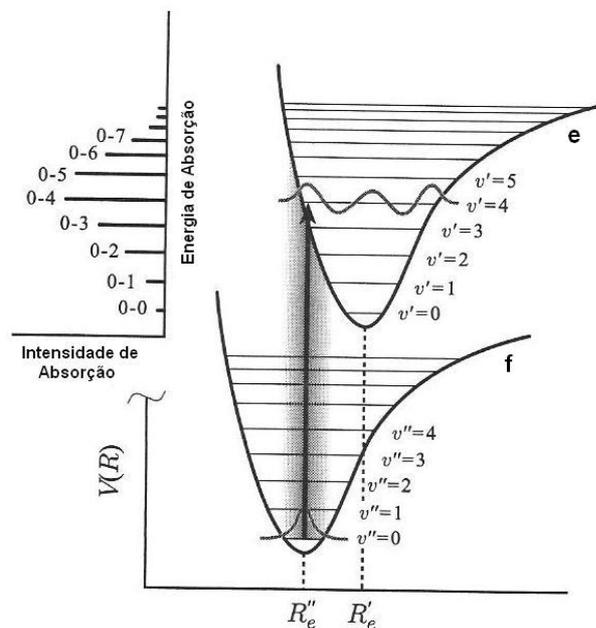


Figura 2.4 – Curva de energia potencial – $V(R)$ em função da distância internuclear R – evidenciando a progressão de Franck-Condon simbolizada pela reta vertical da transição eletrônica entre os níveis vibracionais v' e v'' dos estados fundamental- f e excitado- e . No lado esquerdo superior está representada a intensidade de absorção em função da energia de absorção [13].

A dissociação pode ser analisada a partir do princípio de Frank-Condon. Uma transição eletrônica pode levar a molécula no estado fundamental para um estado intermediário excitado em um estado ligado (representado pela região da curva de potencial com níveis vibracionais). Se a energia do fóton for maior a molécula poderá passar do estado fundamental inicial para um estado intermediário não-ligado ou repulsivo (representado pela região onde os estados vibracionais deixam de existir). Após ultrapassar esse valor de energia a molécula irá se dissociar, ou seja, quebrar as ligações. Esse valor de energia é chamado de limiar de dissociação. Quando a energia incidente sobre o sistema atinge esse limiar, a estrutura vibracional do espectro termina e a absorção ocorre numa banda contínua,

como ilustra a Figura 2.5 (a). Entretanto, se os estados finais permitidos por Franck-Condon tiverem energia similar poderá haver cruzamento entre curvas de energia potencial do estado ligado, (e1), e do estado dissociativo, (e2), veja Figura 2.5(b). A molécula, então poderá fazer a transição de uma curva de potencial para outra, iniciando sua fragmentação antes de seu limite de dissociação. Esse último processo é denominado pré-dissociação.

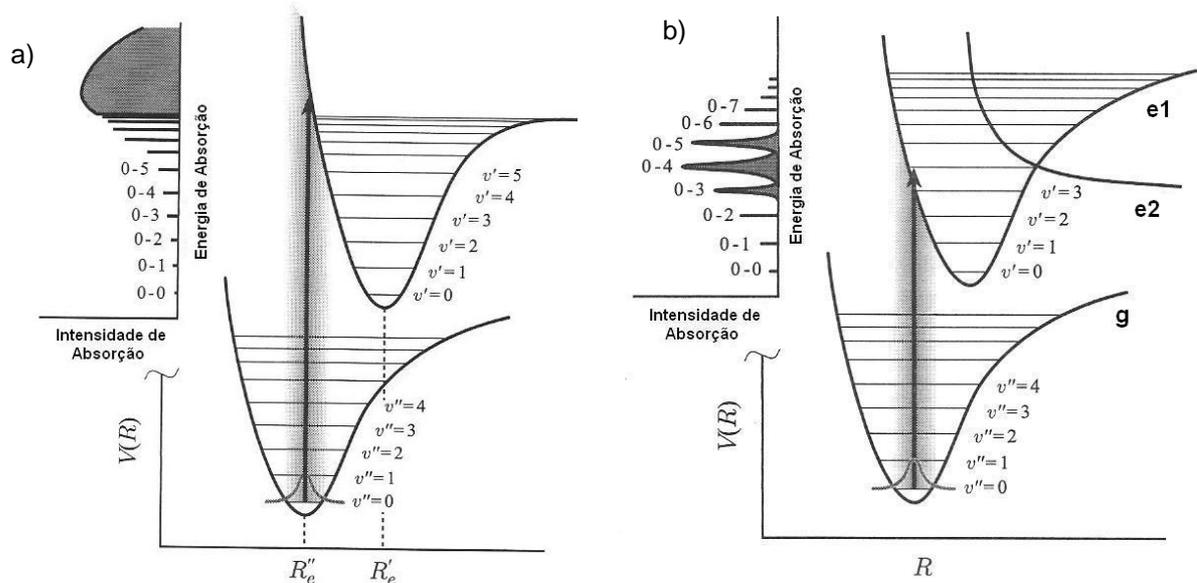


Figura 2.5 – Curvas de energia potencial – $V(R)$ em função da distância internuclear R – levando: à dissociação (a) e à pré-dissociação (b) [13].

A compreensão das estruturas apresentadas nos espectros de transições eletrônicas envolve o entendimento de vários processos, como os descritos neste capítulo, e fornecem informações importantes sobre a estrutura eletrônica do sistema.

Capítulo 3

Ozônio

O papel fundamental do ozônio na absorção de determinados comprimentos de onda de luz ultravioleta proveniente do sol foi reconhecido na parte final do século XIX por Cornu [18] e Hartley [19]. A diminuição da camada ozônio resulta num aumento de incidência de radiação ultravioleta na superfície da terra, que pode afetar a saúde dos seres humanos, animais e plantas. Desde a descoberta do ozônio, numerosos estudos, envolvendo áreas como química, geofísica e física, foram realizados para entender sua estrutura eletrônica e explicar os processos de criação e destruição dessa molécula na atmosfera. Uma descrição dos conceitos e histórico sobre a compreensão dos processos que controlam a diminuição do ozônio estratosférico, particularmente o papel desempenhado pelo uso humano dos clorofluorcarbonetos (CFC) pode ser encontrada no artigo de revisão de Solomon [4].

A criação do ozônio na superfície terrestre ocorre por reações químicas entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e a presença da luz solar. As maiores fontes destes compostos químicos são a exaustão dos veículos motorizados e a emissão de gases poluentes nas indústrias. Estas fontes provocam o aumento irregular da concentração de ozônio na baixa atmosfera, o que aumenta o número de casos de câncer e atrapalha o crescimento de plantas.

A distribuição vertical do ozônio na atmosfera terrestre é praticamente constante na troposfera (a uma altura de 0 a 10 km) e aumenta com a altura na estratosfera (aproximadamente de 10 a 50 km). O ozônio responsável pela absorção

da radiação ultravioleta solar está na estratosfera. A camada de ozônio na alta atmosfera é produzida e destruída naturalmente, por um processo de recombinação, a uma taxa constante. Entretanto, o aumento da emissão de poluentes químicos, como os CFC, tem diminuído sua espessura. Na estratosfera, estas substâncias se fragmentam por meio da radiação ultravioleta em moléculas de cloro e bromo, que interagem com a molécula de ozônio destruindo-a.

3.1 Características do Ozônio

A representação química da molécula de ozônio é O_3 . O ozônio é um gás altamente reativo e apresenta um odor característico. Apresenta ponto de ebulição a 1 atm igual a $-111,7^\circ C$. Em estado líquido o ozônio tem cor azul. Os três átomos de oxigênio que compõem o ozônio são dispostos em forma de V, um átomo de oxigênio central (O_C) ligado a dois outros átomos de oxigênio terminais (O_T), observe a Figura 3.1. No estado fundamental, a molécula tem simetria C_{2v} com ângulo de ligação igual a $116,8^\circ$ e comprimento das ligações igual a $1,27 \text{ \AA}$ [20].

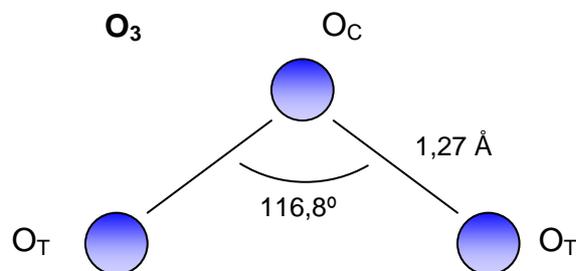


Figura 3.1 – Representação da molécula de ozônio no estado fundamental.

A representação de alguns dos orbitais moleculares do O_3 no estado fundamental é mostrada na Figura 3.2. Nesse estado, a configuração eletrônica do ozônio é dada por [21]:

- Carçoço: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$,
- Valência: $3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2 5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 4b_2^2 6a_1^2 1a_2^2$,
- Orbitais vazios: $2b_1^0 7a_1^0 5b_2^0$.

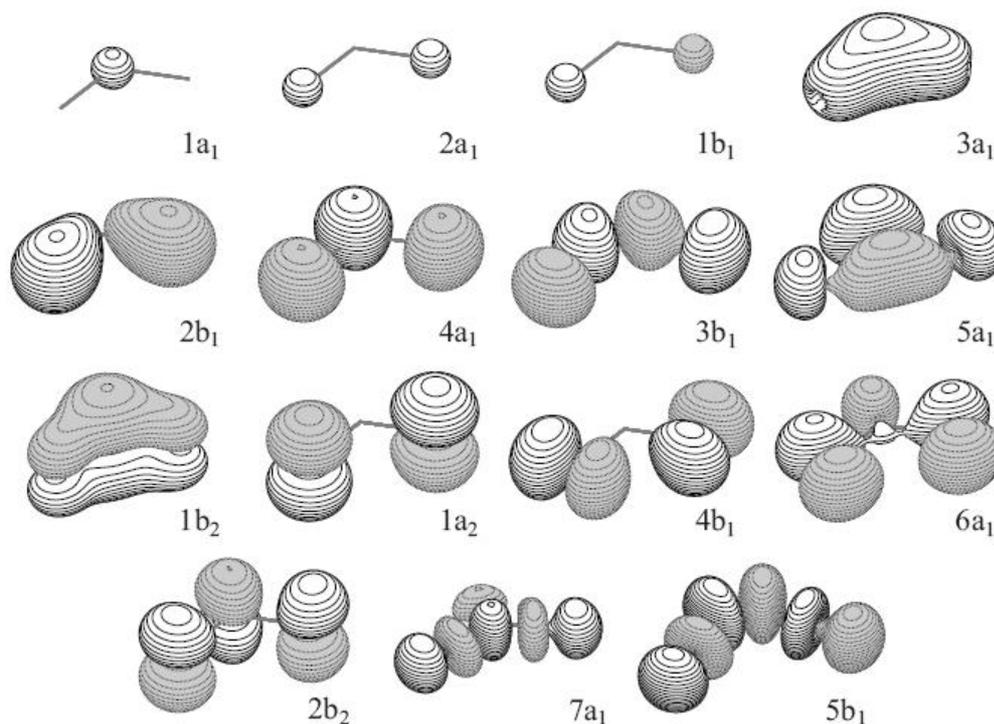


Figura 3.2 – Orbitais moleculares do ozônio no estado fundamental [22].

O orbital molecular mais interno, $1a_1$, corresponde ao orbital $1s$ do átomo de oxigênio central O_C . Os orbitais degenerados $2a_1$ e $1b_1$ correspondem a combinações pares e ímpares do orbital $1s$ dos átomos de oxigênio terminais, O_T . Os orbitais de valência internos, $3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2$, são combinações dos orbitais atômicos $O2s$. Conforme Laiding e Schaeffer [23], são necessárias duas configurações para descrever melhor os orbitais de valência externos:

- Valência: (Configuração 1) $\dots 5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 6a_1^2 4b_2^2 1a_2^2$ (~77%),
- Valência: (Configuração 2) $\dots 5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 6a_1^2 4b_2^2 2b_1^2$ (~23%).

Os orbitais $5a_1$ e $3b_2$ têm caráter σ ligante. O $6a_1$ e o $4b_2$ são também σ ligantes, mas essencialmente pares solitários dos oxigênios terminais. O $1b_1$ é um orbital π que está fora do plano da molécula e está situado sobre o oxigênio central. Conquanto, os orbitais que representam a diferença entre as duas configurações possíveis, $1a_2$ e $2b_1$, são combinações de orbitais p dos átomos de oxigênio terminais [24]. Os orbitais vazios $7a_1$ e $5b_2$ têm caráter σ^* antiligante, enquanto $2b_1$ tem caráter π^* antiligante (em complemento a $1b_1$).

Um grande número de estudos envolvendo níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais da molécula de ozônio tem explorado suas características, como mostra o artigo de revisão de propriedades espectroscópicas e cinéticas da molécula até 1987 publicado por Steinfeld *et al.* [25]. Entretanto, ainda são necessários novos estudos com técnicas de espectroscopia, como o realizado por Berkowitz em 2008 [26] sobre as seções de choque de fotoionização parcial do ozônio. Com novas investigações sobre o ozônio é possível melhor compreender sua estrutura eletrônica, confirmar dados que apresentem controvérsia na literatura e fornecer dados adicionais que podem ser úteis em medidas de concentração atmosférica do ozônio.

3.2 Revisão da Banda de Valência

O gás ozônio é altamente reativo, o que impossibilita sua armazenagem. Considerando esta característica, para se realizar medidas com a molécula de ozônio é necessário produzir o gás a partir da quebra e recombinação da molécula de oxigênio. Por essa razão, muitos dos dados publicados para o ozônio contêm uma contaminação substancial de oxigênio interferindo na conclusão dos resultados.

Por exemplo, resultados obtidos sobre a estrutura eletrônica da camada de valência são, ainda, objeto de discussões. Há acordo sobre a ordem dos três primeiros estados eletrônicos do ozônio, 2A_1 , 2B_2 e 2A_2 , determinados experimentalmente por Katsumata *et al.* [27] em 1984 e teoricamente por Kosugi *et al.* [28] em 1981. Entretanto, existem controvérsias em especial quanto às energias de ionização, principalmente no primeiro estado eletrônico da molécula. Wiesner *et al.* [29] e Katsumata *et al.* [27] encontraram o valor 12,43 eV para a primeira energia de ionização adiabática, enquanto Weiss *et al.* [30] mediram 12,52 eV. Também, existe algum desacordo no lado de mais alta energia do espectro, nas energias de ionização tanto vertical como adiabática, porque nessa região as bandas são fracas e difusas, e há sobreposição dos estados que compõem cada uma delas.

Em relação à fotoionização da banda de valência, foi publicado recentemente por Couto *et al.* [5] o único artigo sobre a molécula de ozônio usando a espectroscopia de fotoelétrons limiares (TPES – *Threshold Photoelectron*

Spectroscopy). A utilização da técnica TPES em conjunto com radiação síncrotron une duas importantes características para as medidas: alta sensibilidade e alta resolução. Medidas TPES são obtidas sobre elétrons com energia cinética nula ou quase zero. Neste artigo, as energias adiabáticas de dois estados eletrônicos foram determinadas e cinco bandas de progressões vibracionais foram resolvidas para a molécula de ozônio. A Figura 3.3 apresenta o espectro em escala expandida de Couto *et al.* [5] que mostra os três primeiros estados eletrônicos do ozônio, eles concordam com as referências [28, 29], especialmente com os resultados das medidas de espectro de fotoelétrons (PES– *Photoelectron Spectroscopy*) obtidas por Wiesner *et al.* [29]. O espectro PES do ozônio está representado na Figura 3.4. Nesses espectros, o eixo das ordenadas representa a intensidade da produção de íons, que é dada em unidades arbitrárias (u.a.). O primeiro estado, 1^2A_1 , corresponde a uma banda com 7 níveis de progressões vibracionais. O estado 1^2B_2 apresenta 3 níveis e o terceiro estado, 2^2A_2 , apresenta 5 níveis de progressão vibracionais. A primeira energia de cada um desses estados está na Tabela 3.1.

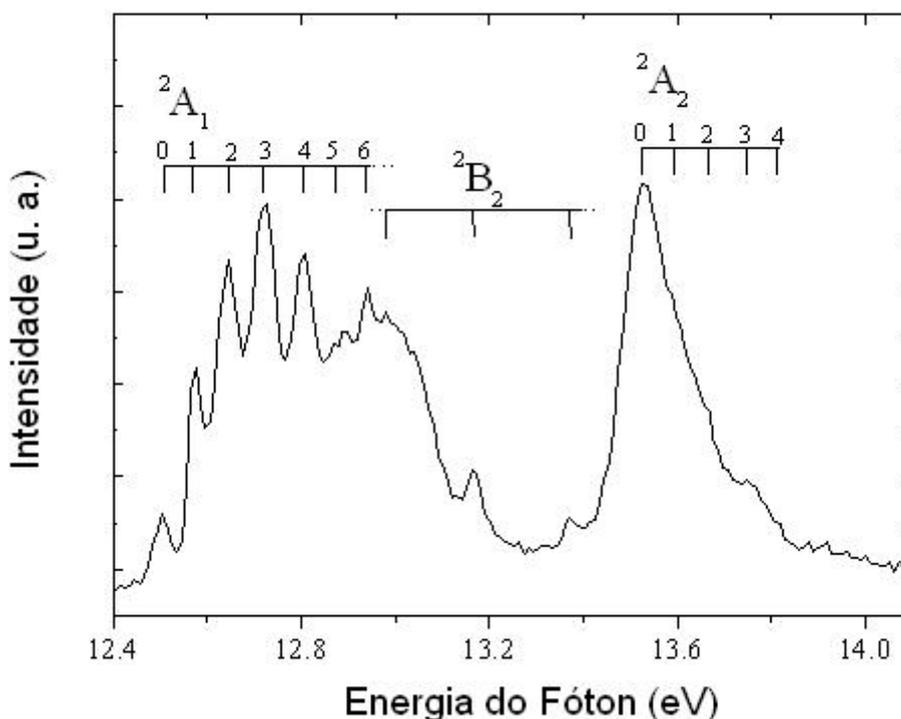


Figura 3.3 – TPES – Espectro de fotoelétrons de energia cinética nula do ozônio detalhando seus três primeiros estados eletrônicos do O_3 : $2A_1$, $2B_2$, e $2A_2$ [5].

Tabela 3.1 – Energias do primeiro estado vibracional e número de progressões vibracionais dos três primeiros estados eletrônicos do O₃.

Estado Eletrônico	Número de progressões vibracionais [5]	Energia do primeiro estado vibracional [5]
2A_1	7	12,51 eV
2B_2	3	12,98 eV
2A_2	5	13,52 eV

Weiss *et al.* [30] em 1976 publicaram medida de produção parcial de íons na região de valência do ozônio. Mocellin *et al.* [31] mediram a produção parcial pela primeira vez usando medidas de multico incidência PEPICO e luz síncrotron como fonte de excitação em 2001. Técnica PEPICO mede em coincidência um elétron e um íon criado no mesmo processo de ionização. A análise da produção parcial e total de íons em conjunto com dados publicados com espectro de fotoelétrons do ozônio obtido por técnica de espectroscopia de fotoelétrons limiares, com energia cinética próximo de zero, por exemplo, permitiram a identificação das bandas nos espectros de produção de íons. Um acréscimo de energia em torno de 12,5 eV coincidiu com o limiar da primeira energia de ionização, que representa a primeira energia adiabática da molécula, indicando concordância com os resultados previamente obtidos por Weiss *et al.* [30]. Contudo, os resultados obtidos estavam misturados com efeitos de mais alta energia, pois os harmônicos superiores não eram filtrados pela linha de luz com monocromador de grade toroidal – TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS utilizada para as medidas na época.

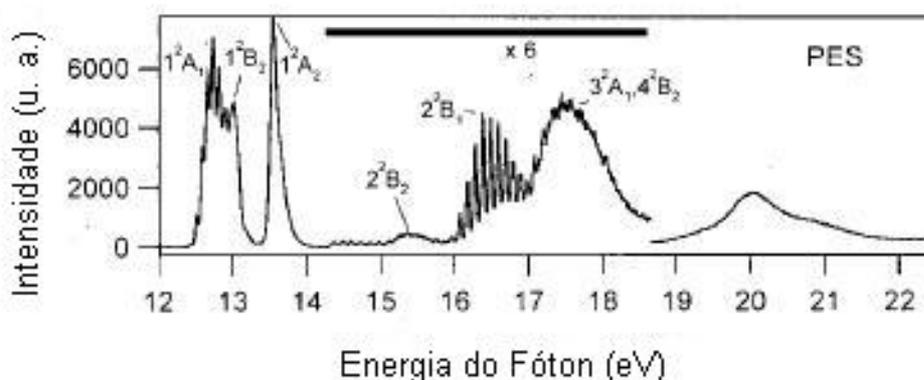


Figura 3.4 – PES – Espectro de fotoelétrons do ozônio detalhando seus estados eletrônicos entre 12 e 22 eV. Adaptado da Ref. [29].

As medidas realizadas por Mocellin *et al.* [31] foram refeitas durante este trabalho de Dissertação utilizando a linha TGM do LNLS, com a energia dos fótons variando entre 12 e 21eV, mas agora sem a contaminação por harmônicos de mais alta ordem [32]. As novas medidas da banda de valência tornaram possível a determinação exata das energias adiabáticas dos primeiros estados eletrônicos do ozônio. Estas informações sobre a banda de valência do ozônio podem ser cruciais para cientistas trabalhando com problemas de altas atmosferas.

3.3 Produção de Ozônio

O ozônio é obtido a partir da quebra da molécula de oxigênio, O_2 , por uma descarga elétrica resultando em dois átomos de oxigênio, $2O$, que, em seguida, se recombinam com moléculas de O_2 formando moléculas de O_3 [33], como mostra o diagrama simplificado da Figura 3.5.

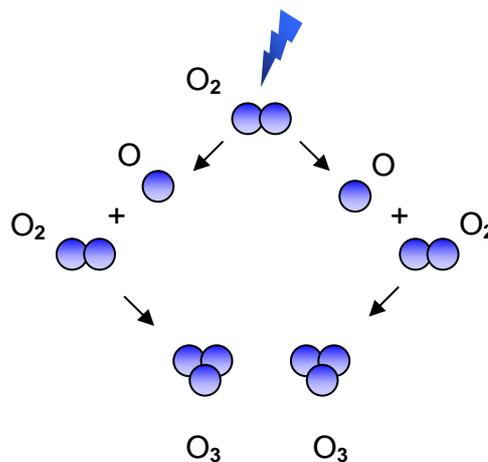


Figura 3.5 – Representação da formação de moléculas O_3 a partir da quebra de moléculas de O_2 .

O esquema da montagem utilizada neste trabalho para produção e purificação do gás ozônio é apresentado na Figura 3.6. Toda a montagem é revestida de papel alumínio para não entrar luz e provocar a quebra da molécula de ozônio. A montagem é construída de material inerte, como vidro ou teflon, pois o ozônio é muito reativo e se quebra em contato com materiais como o cobre, por exemplo. O sistema também é protegido por caixas de isolamento, pois podem ocorrer explosões provocando acidentes.

O ozônio é produzido num gerador de ozônio comercial [34] que provoca descarga elétrica no gás oxigênio quebrando algumas moléculas. As moléculas intactas de O_2 se recombinam com os átomos de oxigênio formando uma mistura de aproximadamente 90% de moléculas de oxigênio e 10% de moléculas de ozônio. A passagem do gás do ozonizador para o sistema de purificação é controlada por meio de um fluxômetro, que permite a manutenção de baixa pressão, da ordem de 10^{-1} mbar. Durante a produção, a mistura resultante, ozônio mais oxigênio, é aprisionada num tubo em U, submerso em um recipiente com nitrogênio líquido, a uma temperatura de -196°C , onde se mantém liquefeita. A mistura obtida é insuficiente para a obtenção de bons resultados com o ozônio, devido a sua baixa concentração. Para melhorar a porcentagem de ozônio faz-se um processo denominado purificação da amostra.

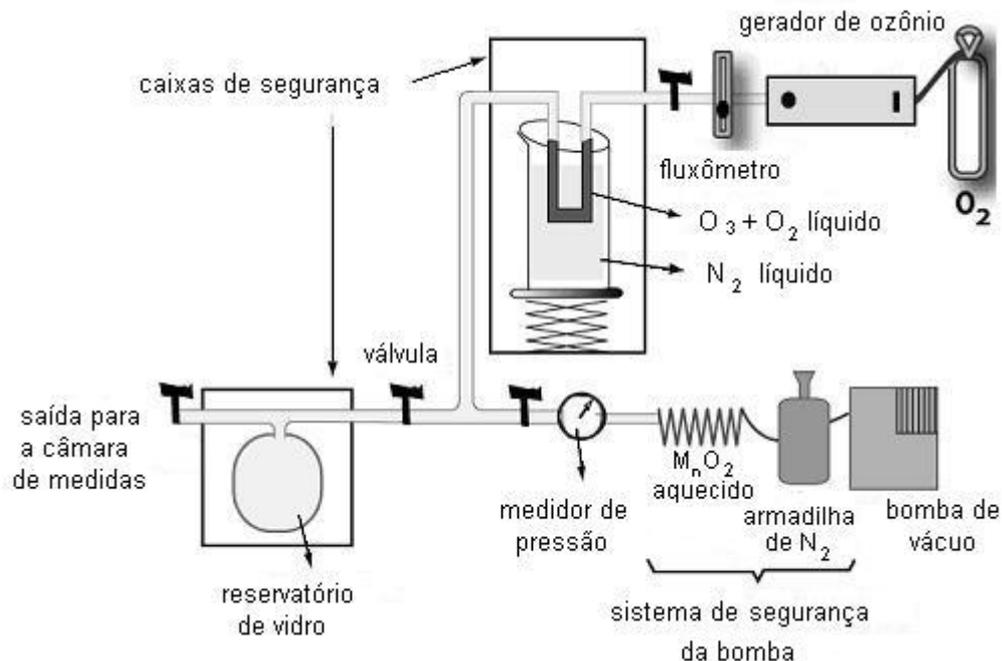


Figura 3.6 – Esquema da montagem para produção e purificação do gás ozônio [35].

A purificação da amostra consiste em eliminar as moléculas de oxigênio presentes na mistura $O_3 + O_2$. O procedimento é baseado no processo de destilação, pois o ponto de ebulição do oxigênio é menor que o do ozônio. Inicialmente, abaixa-se o recipiente de nitrogênio líquido para que a temperatura do tubo em U, e conseqüentemente a da amostra, aumente. Observa-se atentamente a variação de temperatura através de um termopar colocado no tubo em U. A temperatura não pode superar o ponto de ebulição do ozônio para não ocorrer perda da amostra. A

mistura é aquecida até a temperatura de ebulição do O_2 , $-182.8^\circ C$, quando o O_2 é bombeado. Repete-se esse procedimento três vezes para que todo O_2 da mistura $O_3 + O_2$ seja bombeado. A última etapa consiste em fechar o sistema de bombeamento e aquecer a amostra pura de O_3 para que ela possa ser armazenada na forma gasosa no reservatório de vidro que é conectado à câmara experimental, através de uma válvula agulha.

Finalizada a purificação, obtém-se amostras que contém aproximadamente 90% de ozônio [5, 36], o que representa uma amostra de qualidade para medidas de fotofragmentação. Após a etapa de purificação, o ozônio é isolado no reservatório de vidro, de onde sai para a câmara experimental para dar início às medidas. Dentro da câmara o gás é mantido a uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar.

Para retirar o excesso de ozônio do sistema de produção, abrem-se as válvulas do sistema de segurança da bomba, que é preparado para quebrar as moléculas de ozônio restantes através da passagem por uma serpentina de MnO_2 aquecida. Desta forma, o gás que atravessa a armadilha de nitrogênio, N_2 , apresenta pouco gás ozônio reduzindo o perigo de uma possível explosão do gás em contato com o óleo da bomba de vácuo.

Cada amostra de ozônio dura cerca de quatro horas. Essa limitação é devido a sua alta reatividade e à escolha de se produzir amostra em pouca quantidade. Como o ozônio em estado líquido pode explodir, é conveniente manter o mínimo possível de ozônio neste estado, prevenindo acidentes. Ao final das medidas com uma amostra de ozônio, inicia-se a produção de uma nova amostra para continuar as medidas.

O maior desafio encontrado ao se trabalhar com o ozônio é obter amostras com um grau de pureza elevado, ou seja, com pouca contaminação de O_2 , e em quantidade suficiente para fazer medidas com longa duração. Os espectros de massa obtidos para o ozônio, conforme analisado no capítulo de resultados, evidenciam a boa qualidade das amostras produzidas durante os experimentos. Um artigo sobre o procedimento de produção de amostras de ozônio [35] foi produzido durante esse trabalho e encontra-se no apêndice desta Dissertação.

Capítulo 4

Técnicas de Espectroscopia e Descrição Experimental

Espectroscopia é uma técnica experimental relacionada com a absorção, a emissão, ou o espalhamento de radiação eletromagnética por átomos e moléculas [37]. Como descrito no capítulo 2, a absorção do fóton pode deixar a molécula excitada ou ionizada dependendo da energia do fóton. O estudo das transições eletrônicas de átomos e moléculas é objeto de interesse da espectroscopia de absorção eletrônica que permite a caracterização eletrônica do sistema e tem denominações específicas conforme a técnica experimental utilizada e a energia do fóton incidente.

As técnicas de espectroscopia envolvidas na realização deste trabalho e o aparato experimental utilizado são apresentados neste capítulo. As duas primeiras técnicas, espectroscopia de absorção e espectroscopia de multicoincidência, foram utilizadas para a obtenção de espectros para análise da região de valência da molécula de ozônio. Para a realização destas medidas três equipamentos básicos são necessários: uma fonte de luz síncrotron; uma linha de luz e uma estação de trabalho, ou câmara experimental. A espectroscopia de líquidos é abordada em seguida, fundamentando a necessidade do desenvolvimento do bico injetor de micro-jato. O instrumental relacionado com a construção e a caracterização do bico para futura montagem na câmara experimental de medidas de amostras líquidas é descrito no final do capítulo.

4.1 Radiação Síncrotron

A luz síncrotron foi vista pela primeira vez em um feixe de luz proveniente do anel de armazenamento de um laboratório da *General Electric* em 1947 [38]. Desde então, diversos avanços tecnológicos têm destacado a radiação síncrotron como poderosa ferramenta de pesquisa científica em diversas áreas do conhecimento incluindo física, química e ciência de materiais. Entre as décadas de 1960 e 1970, devido ao aumento da importância e possibilidades de aplicação da luz síncrotron, laboratórios exclusivos para este tipo de experimento foram construídos. As fontes de luz destes laboratórios eram baseadas em ímas de dipolo, que caracterizam os chamados laboratórios de segunda geração. Os laboratórios de terceira geração caracterizam-se pela utilização de dispositivos de inserção mais avançados, como onduladores e *wigglers*, que tornam o feixe de elétrons altamente colimado e com brilho intenso.

A origem da radiação síncrotron é a aceleração de partículas carregadas (elétrons, pósitrons, entre outras) com velocidades próximas à velocidade da luz ($v/c \leq 1$) em uma trajetória circular. Quando essas partículas relativísticas têm sua trajetória desviada por campo magnético, elas emitem radiação eletromagnética. No caso da radiação síncrotron, essa radiação emitida compreende comprimentos de onda que vão do infravermelho aos raios-X. O feixe de luz emitido é intenso. Seu formato é de um cone bem estreito na direção de propagação dos elétrons. O ângulo de abertura desse cone é dado aproximadamente por $2\gamma^{-1}$ onde:

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2}, \quad (4.1)$$

que é a razão entre a energia total e a energia da massa de repouso dos elétrons.

Equações que caracterizam a radiação síncrotron podem ser obtidas pela aplicação da eletrodinâmica clássica ao movimento relativístico de uma partícula carregada em órbita circular [39]. Um importante parâmetro do anel de armazenamento de uma fonte de luz síncrotron é a potência total radiada, P_{tot} . É válido assumir que a intensidade da radiação para N elétrons é igual a N vezes a intensidade de um único elétron. Desta forma, a potência total radiada por cada elétron, P , é dada por:

$$P = \frac{2e^2 c}{3R^2} (\beta\gamma)^4, \quad (4.2)$$

onde e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, e R é o raio de curvatura do magneto de dipolo. O fator β é dado pela razão entre a velocidade do elétron e a da luz ($\beta = v/c$) e, portanto, é aproximadamente igual a 1.

A equação (4.2) indica importantes propriedades da potência emitida pela luz síncrotron: ela cresce com a energia elevada à quarta potência e decresce com a massa à quarta potência. Isto explica porque os aceleradores de elétrons são usados como fonte de radiação síncrotron. Um elétron emite radiação durante o tempo necessário para ele viajar ao longo das seções curvas de sua trajetória em torno do anel, ou seja, $t = 2\pi R/\beta c$. Com este tempo, a energia perdida pelos elétrons por volta no anel é [39]:

$$\Delta E = \left(\frac{2\pi R}{\beta c} \right) P = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R} \beta^3 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4. \quad (4.3)$$

A consideração de órbita circular serve como boa aproximação teórica, entretanto, na prática, a trajetória do anel de armazenamento tem a forma de um polígono com diversos dispositivos, como dipolos magnéticos (*bending magnets*), que provocam a curvatura da trajetória dos elétrons e a conseqüente emissão da radiação síncrotron.

A fonte de luz síncrotron apresenta características únicas que a diferenciam das fontes de luz convencionais (laser, lâmpadas de gases, tubos de raios-X, etc), pois possibilita experimentos com resolução temporal, espacial, angular ou em energia. Ela representa uma poderosa ferramenta experimental para pesquisas aplicadas em diferentes áreas, sendo ideais para espectroscopia [40]. As principais características da radiação síncrotron que a colocam em vantagem sobre outras fontes de luz são:

- Amplo intervalo espectral

A energia dos fótons no intervalo de poucos eV à ordem de 10^5 eV, abrangendo desde o infravermelho até o raio-X, correspondendo a energia de ligação de elétrons em átomos, moléculas, sólidos e sistemas biológicos. Esses elétrons incluem

elétrons da valência, elétrons envolvidos nas ligações químicas e elétrons do caroço, que podem ser indiretamente afetados por algumas ligações.

- Alta intensidade

A intensidade liberada por uma fonte de radiação síncrotron sobre uma amostra é mais alta do que a de outras fontes, dentro dos intervalos de interesse.

- Polarização

Uma propriedade importante da radiação síncrotron é a sua polarização. A radiação pode ser considerada linearmente polarizada no plano do anel e, acima e abaixo deste plano, a luz torna-se elipticamente polarizada à esquerda ou à direita, respectivamente.

- Estrutura temporal pulsada

Os elétrons circulam em grupos compactos (pacotes) no anel de armazenamento. Neste caso, a radiação é emitida em pequenos “pulsos” que duram o comprimento do pacote, da ordem de nanosegundos ou frações de nanosegundo, e têm intensidade muito estável de pacote para pacote.

- Alta colimação natural

As características relativísticas do processo de emissão confinam a direção da radiação a um intervalo fechado muito pequeno no plano da órbita dos elétrons. Essa característica permite concentrar alta intensidade em uma pequena área. O tamanho do feixe no foco pode chegar a algumas dezenas de μm .

- Sintonia da energia dos fótons

Essa importante propriedade permite ajustar com facilidade a energia dos fótons de acordo com as experiências a serem realizadas. Esta sintonia é feita pelos elementos ópticos das linhas de luz e monocromadores.

As medidas espectroscópicas deste trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, localizado em Campinas-SP, um laboratório de segunda geração. O LNLS possui uma energia nominal de operação de 1,37 GeV e é capaz de gerar uma corrente máxima no feixe de elétrons de 250 mA. O tempo de vida do feixe gerado é de 15 horas. Para manter a órbita do feixe estável, uma cavidade de radiofrequência repõe a energia perdida pelo feixe [2]. A Figura 4.1 é

uma foto do anel de armazenamento do LNLS, onde podem ser identificados alguns de seus componentes, proteção contra radiação e algumas das 12 linhas de luz.



Figura 4.1 – Foto do anel de armazenamento do LNLS [2].

4.1.1 Linha de Luz TGM

A radiação síncrotron oferece um amplo intervalo espectral para fins de pesquisa científica em diversas áreas. Após a produção da radiação, portanto, são necessários dispositivos óticos, tais como espelhos, grades de difração e monocromadores, que selecionem, focalizem e filtrem uma determinada faixa do espectro de energia de interesse. Ao conjunto de instrumentos que selecionam a faixa espectral desejada da radiação síncrotron e a conduzem à estação de trabalho, ou câmara experimental, dá-se o nome de linha de luz.

A linha de luz utilizada neste trabalho é uma linha de grade toroidal do LNLS denominada linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*). A TGM fornece luz linearmente polarizada de energia entre 12 a 330 eV com um fluxo de 10^{13} fótons/s com um poder de resolução maior que 700 [32]. Para o presente trabalho a faixa de energia de 12 a 21 eV representa a região espectral de interesse, pois correspondente à região de valência do ozônio. A linha de luz TGM é constituída de um monocromador de grades toroidais, com uma fenda de cada lado do

monocromador (as fendas de entrada e saída), além de um sistema de capilares e espelhos de focalização, vide diagrama esquemático na Figura 4.2.

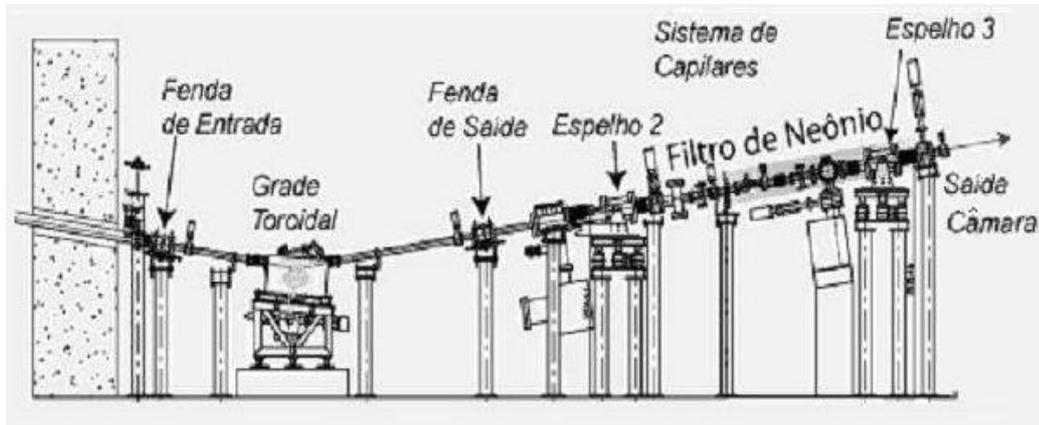


Figura 4.2 – Esquema da configuração atual da linha de luz TGM. Adaptada da Ref. [32].

Na faixa de energia de 12 a 21 eV a linha de luz TGM do LNLS sofreu modificações relevantes para medidas de fotofragmentação na região de valência. Um filtro de altos harmônicos de Neônio (Ne) foi instalado entre o monocromador e a saída para a câmara experimental [3], como mostra esquema da Figura 4.2. Esse filtro impede a passagem de fótons com energia acima da energia de absorção do Ne, ou seja, acima de 21,54 eV. Desta forma, medidas realizadas entre 12 e 21 eV não contêm mais contribuições indesejáveis de harmônicos de segunda ordem (24 e 42 eV, por exemplo) e superiores. Isto possibilita a obtenção de medidas reais dos processos de ionização em função da energia do fóton, ou seja, com resultados espectrais correspondentes apenas à faixa de energia de interesse.

4.2 Espectroscopia de Absorção

Na espectroscopia de absorção a intensidade de absorção da radiação incidente é monitorada à medida que a energia da radiação varia num determinado intervalo. A absorção de radiação é geralmente dividida em um número de regiões de energia. Originalmente a divisão foi feita em radiação infravermelha – IR, visível – VIS, e ultravioleta – UV, na base da sensibilidade do olho humano. Entretanto, a divisão conceitualmente clara é separar o espectro eletromagnético nos tipos de excitações que eles produzem [41]. Radiação IR produz excitações que provocam

alterações nos níveis de liberdade rotacional e vibracional de moléculas. Luz UV/VIS produz excitações da banda de valência que podem excitar ou retirar seus elétrons, deixando a molécula ionizada.

A absorção de raios-X, por sua vez, produz excitações de nível de caroço, levando um elétron de um estado de caroço para um estado vazio. Para cada elemento químico a absorção tem um certo valor, pois a energia de ligação de nível de caroço é específica para cada um deles. Esta técnica é normalmente conhecida como espectroscopia de absorção de raios-X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*).

Quando se analisa o sistema próximo a sua borda de absorção, ou seja, próximo ao valor de energia a partir do qual o sistema começa a absorver, a técnica é mais conhecida como NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) [42]. A Figura 4.3 representa a relação de um espectro NEXAFS com as energias necessárias para levar o sistema à fotoexcitação ou fotoionização.

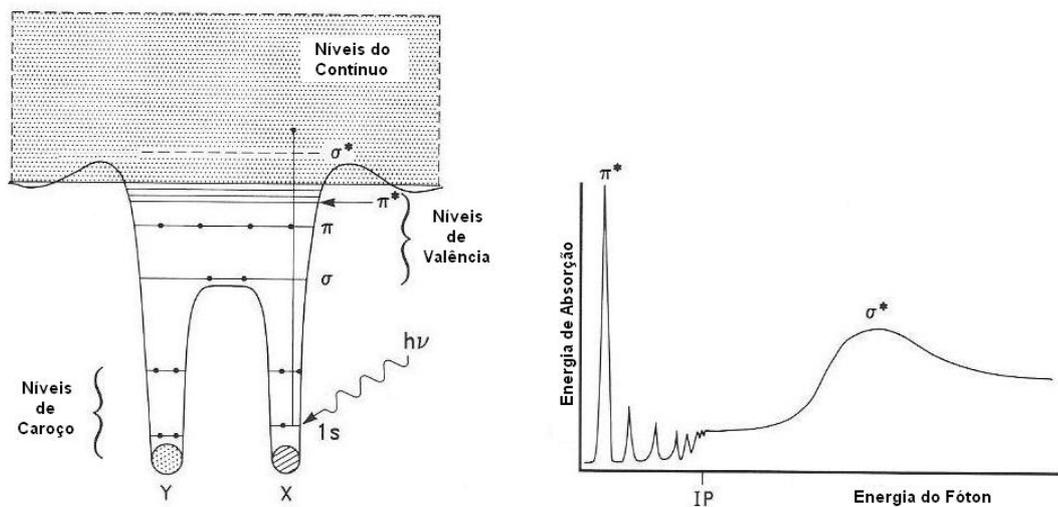


Figura 4.3 – Esquema da formação de um espectro NEXAFS. Os picos de absorção indicam a energia necessária para excitar o elétron do caroço para os respectivos orbitais desocupados ou parcialmente desocupados. Adaptada da Ref. [42].

O esquema da Figura 4.3 mostra que os picos de absorção em um espectro NEXAFS indicam a energia necessária para excitar o elétron do caroço do nível 1s, por exemplo, para orbitais do nível de valência ou para o contínuo. Quando a energia do fóton é exatamente igual à energia necessária para que o elétron seja excitado do seu orbital inicial para um orbital desocupado, ou parcialmente desocupado, a probabilidade de absorção é maior, o que faz com que a intensidade

de absorção aumente. O resultado são picos com alta intensidade nas ressonâncias, o que pode ser observado no espectro de absorção da Figura 4.3 quando o elétron do orbital de caroço $1s$ é promovido para o orbital π^* . Por outro lado, no exemplo desse espectro de absorção, a promoção do elétron para o orbital σ^* leva-o para o nível do contínuo, ou seja, o elétron é retirado do sistema deixando o sistema num estado simplesmente ionizado. A borda de absorção em torno da energia do fóton que leva o elétron para o orbital σ^* , no espectro da Figura 4.3, evidencia que a partir de certo valor de energia do fóton, quando o elétron já atinge níveis do contínuo, dá-se início o processo de fotoionização. O valor da energia no início da borda de absorção é identificado como a energia de ionização, IP.

Um espectro de absorção obtido pela técnica NEXAFS é proporcional à seção de choque de absorção de raio-X, σ_x , de um átomo ou molécula [42]:

$$\sigma_x = \frac{P_{if}}{F} \quad (4.4)$$

onde P_{if} é a probabilidade de transição por unidade de tempo de um estado inicial para um estado final, e F é o número de fótons incidentes por unidade de tempo por unidade de área.

A transição de um estado inicial i para um estado final f é permitida se a integral $\langle i | \hat{O} | f \rangle$ for diferente de zero, onde \hat{O} é o operador apropriado ao tipo de transição, podendo ser: operador momento de dipolo, operador momento de quadrupolo ou operador momento angular [13].

Pela Regra de Ouro de Fermi a probabilidade de transição é dada por:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \bar{V} | i \rangle \right|^2 \zeta_f(E) \quad (4.5)$$

onde $\zeta_f(E)$ é a densidade de energia dos estados finais. O operador V é um termo perturbativo devido ao campo eletromagnético relacionado ao potencial vetor A , que é dado por $V(t) = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$, onde $\vec{p} = \sum \vec{p}_i$ é a soma dos operadores de momento linear dos elétrons.

O fluxo de fótons F , associado com uma onda plana, é dado pelo fluxo de energia de um campo eletromagnético dividido pela energia do fóton:

$$F = \frac{E_0^2 c}{8\pi\hbar\omega} \quad (4.6)$$

Considerando as definições da probabilidade de transição e do fluxo de fótons, além da aproximação de dipolo elétrico, a seção de choque de absorção de raio-X é dada por [42]:

$$\sigma_x = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega} \left| \langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \zeta_f(E) \quad (4.7)$$

A medida da absorção de fótons pode ser obtida também pela produção de elétrons ou íons, resultantes do processo de fotoabsorção e possível fotofragmentação molecular, pois o máximo de produção destes fragmentos também ocorre no máximo de ressonância, como ocorre com a seção de choque.

4.3 Espectroscopia de Multicoincidência

A detecção e a análise de partículas ou fragmentos criados num mesmo evento em processos de fotofragmentação são realizadas a partir de técnicas de multicoincidência. As técnicas recebem nomes diferenciados de acordo com as letras iniciais em inglês dos tipos de fragmentos analisados: PEPICO (*Photoelectron Photoion Coincidence*) são medidas em coincidência entre o elétron e um íon criado no mesmo processo de ionização, que freqüentemente são utilizadas para estudar ionizações simples; PEPIPICO ou PE2PICO (*Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*) referem-se a medidas de dupla coincidência que colecionam um elétron e dois íons criados ao mesmo tempo; por outro lado, PEPECO (*Photoelectron Photoelectron Coincidence*) são medidas de espectroscopia de coincidência de elétrons, e assim por diante. Artigos de revisão de J. Eland e I. Nenner *et al.* [1, 14] relatam a teoria e a prática relacionadas a essas técnicas.

Um espectro de multicoincidência pode fornecer informações importantes como momento e energia cinética dos fragmentos gerados na dissociação. Para isso é preciso relacionar o tempo que um fragmento carregado leva para atingir o detector após a sua criação. Este tempo é denominado tempo de vôo do fragmento. O tempo de vôo, t , é o tempo medido entre o momento de emissão do fragmento

carregado e o momento de sua detecção. O procedimento para a detecção e correlação dos sinais é freqüentemente possibilitado pela utilização da espectroscopia de massa por tempo de voo em conjunto com a de multico incidência.

A espectroscopia de massa por tempo de voo consiste de uma fonte de excitação (tubo de raios-X, lâmpada de He ou luz síncrotron), um sistema de alto vácuo e um espectrômetro por tempo de voo (TOF – *time of flight*). A técnica é potencializada quando se utiliza radiação síncrotron para excitar as amostras. Uma câmara experimental equipada com um espectrômetro TOF do tipo Wiley-McLaren [43] torna possível medir o tempo de voo dos fragmentos gerados em coincidência. A Figura 4.4 mostra um diagrama do TOF utilizado para as medidas em coincidência entre elétrons e íons, usando radiação síncrotron.

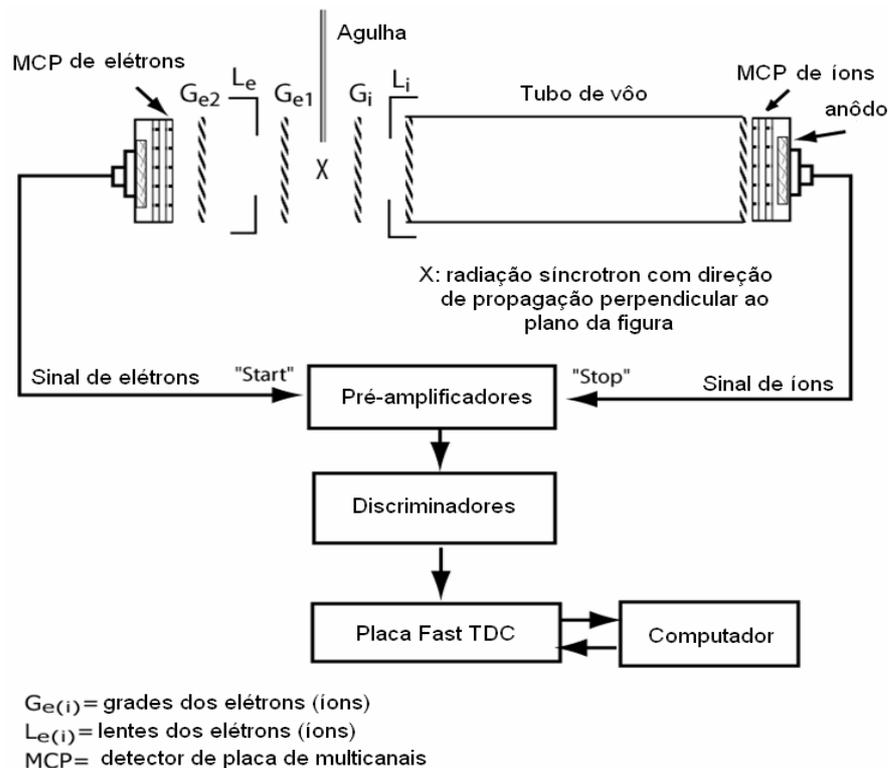


Figura 4.4 – Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo montado para medidas em coincidência entre elétrons e íons [44].

O princípio de trabalho de um espectrômetro de massa é simples. Moléculas de amostras gasosas são fragmentadas na região de ionização. Os íons formados são, então, acelerados através de grades com campos elétricos constantes e entram num tubo de voo livre de campo. No final do tubo, os íons alcançam o detector de placas de multicanais MCP (*multi channel plate*) [45]. A amostra de moléculas gasosas é inserida na região de ionização do TOF, mostrada na Figura 4.4, através de uma

agulha fina, no plano do TOF e perpendicular à direção de propagação da radiação síncrotron. A região de ionização fica entre duas grades de sinais opostos que atraem os elétrons, G_{e1} , e íons, G_i , para lados contrários. As lentes, L_e e L_i , focalizam os fragmentos e uma segunda grade, G_{e2} , acelera os elétrons na região de aceleração.

O processo de detecção se inicia quando um elétron que é arrancado da molécula é atraído por um potencial elétrico positivo para o detector MCP de elétrons que fica localizado no mesmo plano, mas em sentido oposto ao tubo de vôo. Cada elétron que chega dispara um contador de tempo. Quando um íon correspondente a este elétron é detectado no MCP de íons, o contador de tempo é parado. Com isso, é obtido o tempo de vôo do íon [45]. A montagem experimental da Figura 4.4 permite também detectar múltiplos fragmentos de íons depois de apenas um sinal de início de contagem do tempo. Uma Placa Fast TDC identifica e correlaciona os diferentes sinais detectados, após a pré-amplificação e discriminação dos mesmos. O sistema de aquisição de dados apresenta no computador os espectros de tempo de vôo dos fragmentos para cada valor de energia do fóton incidente.

O tempo de vôo é proporcional à raiz quadrada da razão da massa pela carga elétrica do íon, m/q . O tempo de vôo t pode ser expresso em função do ângulo de ejeção θ do fragmento relativo ao eixo de simetria do detector [46]:

$$t = \alpha \sqrt{\frac{m}{qE}} + \frac{p \cos \theta}{qE} \quad (4.8)$$

onde α é um fator geométrico do espectrômetro, m é a massa do fragmento, q é a sua carga, p é o seu momento linear, E é a intensidade do campo de extração e θ é o ângulo formado entre a direção de ejeção dos fragmentos e o eixo do detector.

A técnica permite a análise não só da razão m/q e da porcentagem dos fragmentos, mas também da projeção do seu momento ao longo do eixo de detecção, dando acesso à dinâmica de dissociação. Além disso, varrendo-se a energia do fóton de excitação da molécula, diferentes estados eletrônicos podem ser mapeados e correlacionados com os fragmentos produzidos e com a energia cinética liberada (*KER – Kinetic Energy Release*) na quebra das moléculas. Por exemplo, analisando os espectros obtidos pela técnica, obtêm-se: a abundância do

íon produzido, que é refletida na área relativa de cada pico do espectro; e a KER que é proporcional à largura do pico.

Os dados experimentais resultantes de medidas de multicoincidência por tempo de voo geram espectros, por exemplo para medidas PEPICO, de simples coincidência ou espectros de massa por tempo de voo simples. Os espectros obtidos podem fornecer informações mais completas sobre o processo de fotofragmentação. Entre elas está a identificação dos diferentes íons através da posição dos picos no espectro de tempo de voo. Isso é possível, pois experiências de multicoincidência permitem a separação unívoca dos íons correspondentes a um canal de fragmentação, além da comparação dos diferentes canais diretamente.

Outra forma de representar os dados é por meio de espectros de produção de íons. Esses espectros são gerados pela contagem de todos os íons criados, ou de um íon selecionado, em função da energia do fóton. A varredura da energia do fóton é realizada conforme a região de interesse de determinado experimento. Para o caso onde todos os íons são contados, o gráfico resultante é denominado espectro de produção total de íons – TIY (*Total Ion Yield*). O espectro relacionado à produção de um íon específico é denominado espectro de produção parcial de íons – PIY (*Partial Ion Yield*). No espectro PIY é possível medir a probabilidade de formação de um certo íon, por meio das integrais das áreas sob os picos do espectro de tempo de voo.

A principal vantagem de usar um espectrômetro TOF é a possibilidade de comparar os diferentes canais de dissociação, resultantes de um processo de fotofragmentação diretamente. Desta forma é possível determinar os produtos de fotoionização de cada energia e como eles contribuem para a produção total de íons do processo, que está diretamente relacionada à medida de absorção da energia do fóton incidente.

4.3.1 Câmara Experimental

A estação de trabalho, ou câmara experimental, utilizada para as medidas de fotofragmentação de amostras gasosas é equipada com um espectrômetro de

massa por tempo de voo – TOF (*time of flight*) do tipo Wiley-MacLaren [43], que foi construído no Instituto de Física Universidade de Brasília [47]. A foto da Figura 4.5 mostra a câmara já conectada ao final da linha de luz TGM. À frente da foto está a montagem utilizada para a produção de amostras gasosas de ozônio, que foi realizada conforme procedimento descrito no capítulo 3.

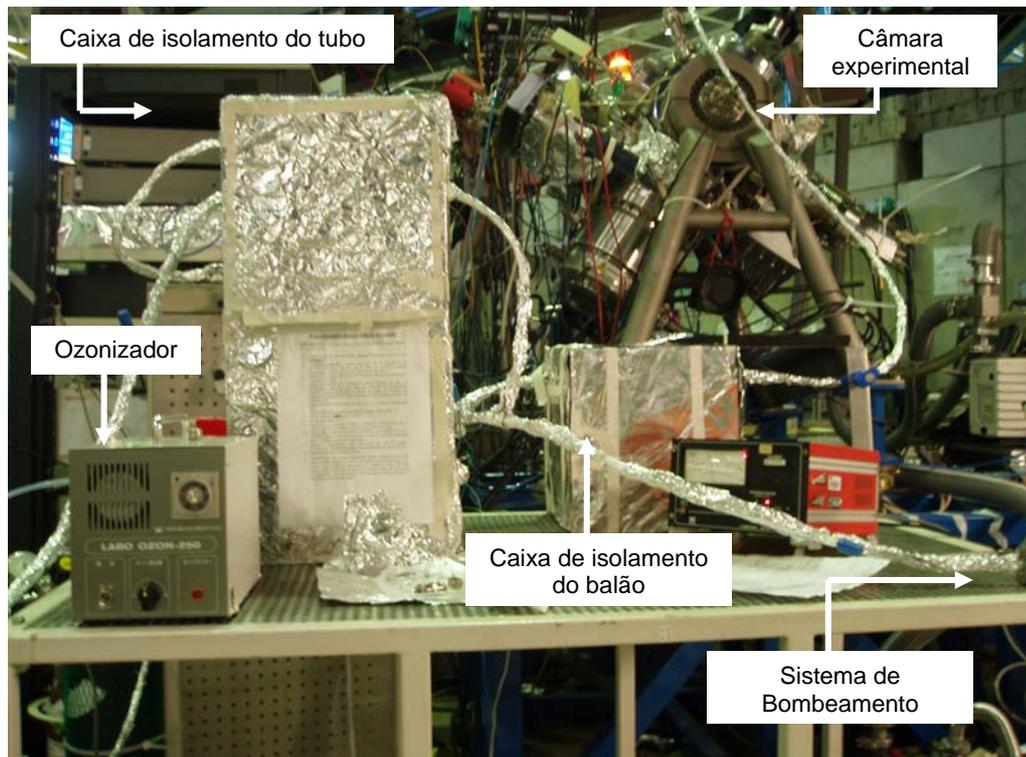


Figura 4.5 – Ao fundo, câmara experimental conectada à saída da linha de luz TGM no LNLS; à frente, montagem para produção do gás ozônio.

Essa câmara pode girar ao redor da direção de propagação da luz permitindo medidas em diversos ângulos. Essa característica da câmara permite a obtenção de medidas independentes da distribuição angular anisotrópica no espaço dos íons formados. A distribuição angular dos fragmentos para luz linearmente polarizada, como a luz síncrotron, pode ser expressa por [48]:

$$d\sigma/d\Omega = \sigma_t/4\pi[1 + \beta P_2(\cos\vartheta)] \quad (4.9)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque de absorção, $d\Omega$ é a unidade de ângulo sólido, σ_t é a seção de choque de absorção total integrada no espaço, ϑ é o ângulo entre o vetor de polarização e a direção de dissociação e P_2 é o polinômio de Legendre de segunda ordem. O parâmetro β representa a anisotropia da distribuição angular e é dado por:

$$\beta = 3 \cos^2 \vartheta - 1 \quad (4.10)$$

Substituindo o ângulo ϑ por $54,7^\circ$, obtém-se um valor constante de $\beta=0$ para qualquer distribuição angular dos fragmentos. Por esta razão, medidas onde se mantém a câmara experimental com o espectrômetro girada a $54,7^\circ$ não apresentam dependência com a distribuição angular. Este ângulo é conhecido como ângulo mágico.

Num espectrômetro TOF do tipo Wiley-McLaren, como o dessa câmara, os potenciais aplicados sobre as grades de extração são otimizados de acordo com as condições de resolução espacial e de energia. A resolução espacial é a capacidade do espectrômetro distinguir massas, independente da distribuição espacial inicial. A resolução em energia é a capacidade do espectrômetro em reduzir a diferença no tempo de voo introduzida por uma distribuição na energia cinética inicial [43].

O TOF usado [47] apresenta uma melhoria em relação ao proposto por Wiley-McLaren que consiste na inclusão de um sistema de lentes de focalização para os elétrons e para os íons, L_e e L_i , como pode ser visto na Figura 4.4. O objetivo deste sistema de lentes é aumentar a eficiência de detecção dos fragmentos e evitar a discriminação dos íons e elétrons mais energéticos. Os potenciais aplicados nas fontes de alta tensão que geraram a melhor resolução do TOF estão na Tabela 4.1. Estas fontes de alta tensão são responsáveis pelas voltagens nos eletrodos do espectrômetro que alimentam: os detectores de placas de multicanaís-MCP de íons e de elétrons; as grades, G_i , G_{e1} e G_{e2} , e as lentes, L_i e L_e , de íons e elétrons.

Tabela 4.1 – Tensões aplicadas para a melhor resolução do TOF.

Eletrodo do TOF	Tensão (V)
MCP de elétrons	-4350
Lente de elétrons – L_e	-1500
Grade de elétrons – G_{e2}	+1100
Grade de elétrons – G_{e1}	+425
MCP de íons	-4850 e +1900
Lente de íons – L_i	-2950
Grade de íons – G_i	-425

4.4 Espectroscopia de Líquidos

As superfícies de líquidos com pressões de vapor relativamente altas, maiores que 0,10 Torr ($1,3 \times 10^1$ Pa), não são facilmente acessíveis para investigações com muitos métodos experimentais desenvolvidos para o estudo de moléculas livres e superfícies sólidas. Exemplos de tais técnicas espectroscópicas são *Espectroscopia de Multicoincidência* (PEnPICO), *Espectroscopia de Raios-X do Fotoelétron* (XPS), *Espectroscopia de Ultravioleta do Fotoelétron* (UPS), *Espectroscopia de Absorção de Raios-X* (XAS) e *Espectroscopia Auger Ressonante* (RAS).

Todas essas técnicas requerem sistemas em vácuo tornando-as muito difíceis de serem aplicadas a líquidos dentro dos procedimentos convencionais. Contudo, desenvolvimentos recentes de técnicas de micro-jatos têm tornado estes estudos factíveis. Resultados de espectroscopia eletrônica de ultravioleta (UPS) em água líquida [6] e de espectroscopia de raios-X próximo à borda de absorção (NEXAFS) utilizando radiação síncrotron [49] demonstraram a viabilidade de extensão da técnica a sistemas em fase líquida. A interpretação dos resultados obtidos para líquidos são feitos à luz daqueles obtidos para os sistemas em fase gasosa, ou sólida, implicando que essas espectroscopias devam ser feitas em paralelo e conjuntamente a simulações computacionais, buscando modelos teóricos para seu entendimento.

O ponto crucial para o desenvolvimento da técnica consiste em obter um sistema de vácuo, altamente eficiente que garanta uma pressão de trabalho para a câmara experimental de 1×10^{-6} mbar (1×10^{-3} Pa). Um potente sistema de bombeamento diferencial com uma velocidade de bombeamento superior a 9.000 litros por segundo [6] garante o vácuo necessário para funcionar o espectrômetro TOF. Para isso, uma boa opção é um sistema constituído por uma bomba turbomolecular pequena e uma bomba criogênica [49].

A condição para transferir fotoelétrons da superfície do líquido para a entrada do espectrômetro é relacionada ao produto da pressão de vapor P (que é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio com o líquido que lhe deu origem) vezes o comprimento d , ou espessura efetiva da camada de vapor. Para um jato cilíndrico, essa espessura é dada por [50]:

$$Pd = \int_{R_{jato}}^{R_{espec}} P(r)dr = P_0 R_{jato} (\ln R_{espec} - \ln R_{jato}) \quad (4.11)$$

onde R_{jato} é o raio do jato, R_{espec} é a posição radial da entrada do espectrômetro medido do centro do jato, e P_0 é a pressão de vapor de equilíbrio local correspondente na superfície do jato. Para evitar o espelhamento inelástico no vapor em medidas de espectroscopia UPS, a espessura efetiva da camada de vapor é igual a $Pd \leq 0,10$ Torr mm ($1,3 \times 10^1$ Pa mm). Isso corresponde a $R_{espec} < 1$ mm e $R_{jato} \leq 5 \mu\text{m}$. Estes valores equivalem a limitar a pressão de vapor da superfície do líquido a $P_0 \leq 0,30$ Torr ($4,0 \times 10^1$ Pa), o que é muito menor que o valor de pressão de vapor da água, por exemplo, que é igual a 4,6 Torr ($6,1 \times 10^2$ Pa) a 273K.

Para amostras livres de colisão em superfícies líquidas o diâmetro do jato d_{jato} deve ser menor que o livre caminho médio λ_{gas} das moléculas de gás no equilíbrio térmico correspondente:

$$d_{jato} < \lambda_{gas} \quad (4.12)$$

O livre caminho médio das moléculas de água no vapor a 273K é aproximadamente 10 μm . As equações (4.11) e (4.12) correspondem, portanto, à condição de que o diâmetro do jato seja da ordem de poucos microns. Jatos de líquido da ordem de poucos microns de diâmetro são necessários para conseguir manter a pressão de trabalho da ordem de 1×10^{-6} mbar (1×10^{-3} Pa), fazendo com que uma área relativamente pequena do líquido esteja exposta ao vácuo. Jatos muito pequenos (10 μm) permitem ter uma quantidade de vapor de líquido pequena dentro da câmara experimental e então ser possível fazer vácuo. A vazão ou quantidade de água por segundo colocada no vácuo, V_{liq} , é dada pelo produto da velocidade pela área [51]:

$$V_{liq} = v \cdot A = v \cdot \pi r^2 \quad (4.13)$$

Pelo princípio de Bernoulli, se um fluido estiver escoando em um estado de fluxo contínuo, então a pressão depende da velocidade do fluido. Quanto mais rápido o fluido estiver se movimentando, tanto menor será a pressão à mesma altura no fluido. Aplicando a equação de Bernoulli para escoamento horizontal, a velocidade da equação (4.13) é dada por:

$$v = \sqrt{\frac{2p}{\rho}} . \quad (4.14)$$

Assim, para um jato de água ($\rho=1,00 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$) de $10 \mu\text{m}$ pressurizado a 725 psi (5,00 MPa), obtém-se $v=100\text{m/s}$ e a quantidade de água colocada no vácuo será $V_{liq}=28,3 \text{ cm}^3/\text{h}$ ($7,86 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$). Para estimar a quantidade de vapor saindo do micro-jato com o tempo, V_{evap} , considera-se a quantidade total de calor transferida na mudança de fase de água para vapor, Q_{evap} :

$$Q_{evap} = \alpha V_{evap} , \quad (4.15)$$

onde α é o calor de vaporização que vale aproximadamente $2,30 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ para a água à temperatura ambiente ($T \approx 300\text{K}$). O calor total retirado do líquido, ao esfriá-lo, Q_{liq} , é dado por:

$$Q_{liq} = c_p V_{liq} (T_f - T_i) , \quad (4.16)$$

onde $c_p = 4,19 \times 10^3 \text{ J/(kg.K)}$ é a capacidade térmica da água. Como $Q_{evap} = Q_{liq}$, uma diferença de temperatura em torno de 20K resulta em $V_{evap}/V_{liq} \approx 4\%$. Portanto a quantidade de vapor saindo do feixe será aproximadamente $V_{evap} = 1,13 \text{ cm}^3/\text{h}$ ($3,14 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$), um valor baixo compatível com medidas de líquidos em vácuo.

A pressão tão alta de injeção do líquido, da ordem de mega Pa, e o diâmetro tão pequeno do capilar são necessários para se ter um espaço para medidas depois que o líquido sai do capilar da ordem de 1mm, depois disso o líquido congela devido à baixa pressão de trabalho. Também para que a quantidade de vapor ao redor do jato de líquido seja pequena para que se possa fazer espectroscopia sem interferência do vapor, ou seja, para que o elétron não sofra espalhamento inelástico.

A exploração da fase líquida é uma técnica nova, por isso necessita de desenvolvimento de instrumentação específica, como a câmara experimental que foi projetada pela equipe do Laboratório de Espectroscopia Eletrônica da UnB, conforme esquema da Figura 4.6. A câmara experimental projetada é equipada com um espectrômetro TOF. Ela recebe líquidos voláteis e possibilita a medida, em alto vácuo, antes que o líquido congele devido à baixa pressão. Pode-se observar no esquema da Figura 4.6 (a) a posição da armadilha de N_2 líquido colocada em frente à flange para a conexão do bico de micro-jato. Essa armadilha equipada com

bombas difusoras armazenará o líquido congelado. A baixa pressão de trabalho na câmara é controlada pela bomba turbo e por uma bomba criogênica, não mostrada no esquema, que será posicionada abaixo da câmara. O espectrômetro TOF é posicionado de forma a possibilitar a coleta dos íons gerados na região de interação, sem dependência com a distribuição angular dos fótons, ou seja, a $54,7^\circ$ com o feixe de luz incidente. A Figura 4.6 (c) destaca a região de interação onde o feixe de líquido cruza com o feixe de fótons a 90° e é excitado pela radiação eletromagnética.

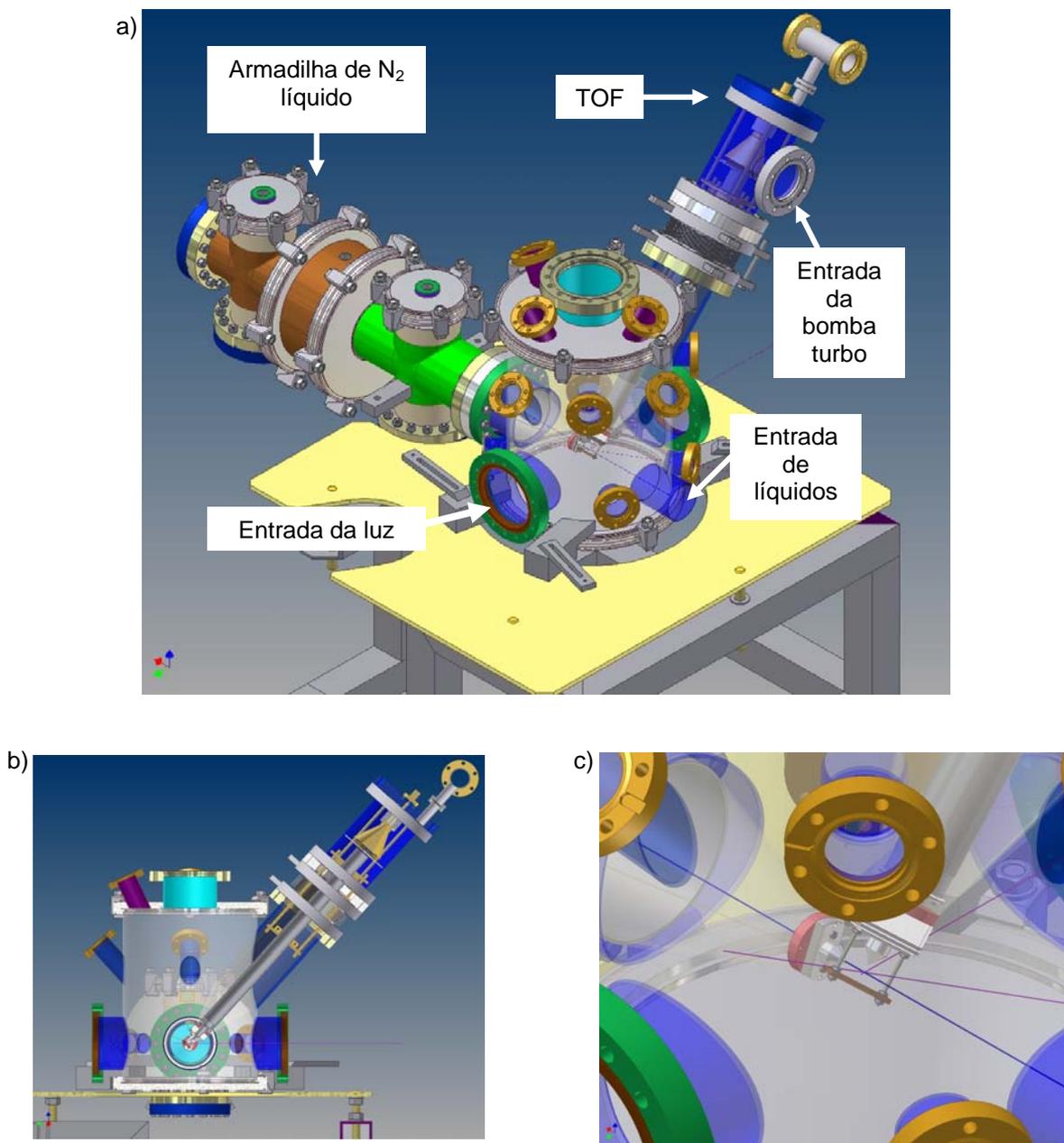


Figura 4.6 – Esquema da câmara experimental projetada para possibilitar medidas de amostras líquidas: a) vista frontal, b) lateral, c) ampliação da região de interação.

4.4.1 Micro-jato para Líquidos

Em experimentos com amostras líquidas é necessário acoplar à flange de entrada de líquidos da câmara experimental o bico de micro-jato que injetará a amostra líquida bombeada a uma alta pressão. A técnica de micro-jato desenvolvida tem como base uma bomba de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography* - Cromatografia Líquida de Alta Precisão), Figura 4.7, que fornece pressão da ordem de 0 a 6.000 psi (0 a 41,37 MPa) ao líquido. A bomba HPLC utilizada é o modelo Waters 510 da marca Millipore.

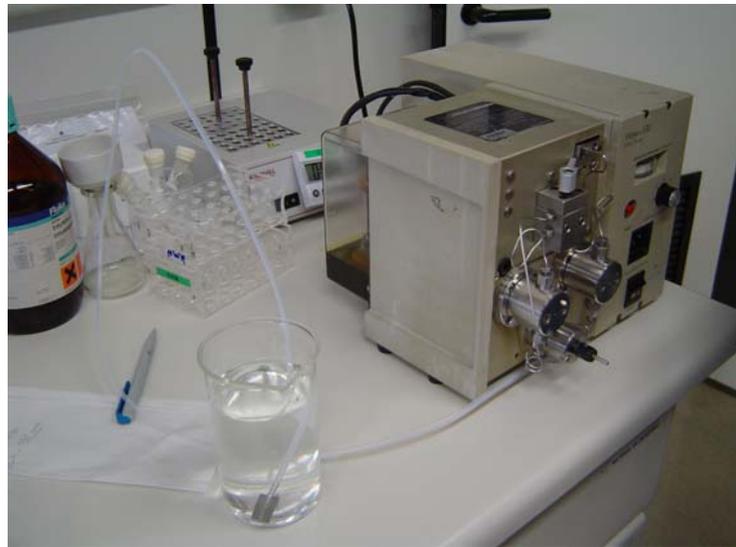


Figura 4.7 – Bomba de HPLC usada para pressurizar o líquido que entrará na câmara experimental.

Optou-se por montar o bico injetor com acessórios *swagelok* e capilar de sílica, conforme ilustra o protótipo da Figura 4.8. Durante os testes, cada bico injetor montado, com uma determinada espessura de capilar, é conectado à saída da bomba de HPLC que dará pressão ao líquido. A bomba utilizada pode pressurizar o jato líquido para fluxos variando de 1 a 9 mililitros por minuto. Os testes foram sempre iniciados pela pressão menor. O aumento da pressão foi feito de forma gradual para observar a resposta do bico injetor.

Testes em diferentes condições foram realizados para cada espessura de capilar de sílica utilizado, conforme procedimentos descritos no capítulo 5. Vale aqui ressaltar o procedimento utilizado para medir o diâmetro do feixe de líquido que foi

realizado por difração. Para obter o valor do diâmetro, analisou-se o padrão de difração formado de acordo com o procedimento realizado para se medir o diâmetro de um fio de cabelo ou da abertura de uma fenda, por exemplo, conforme ilustra a Figura 4.9.

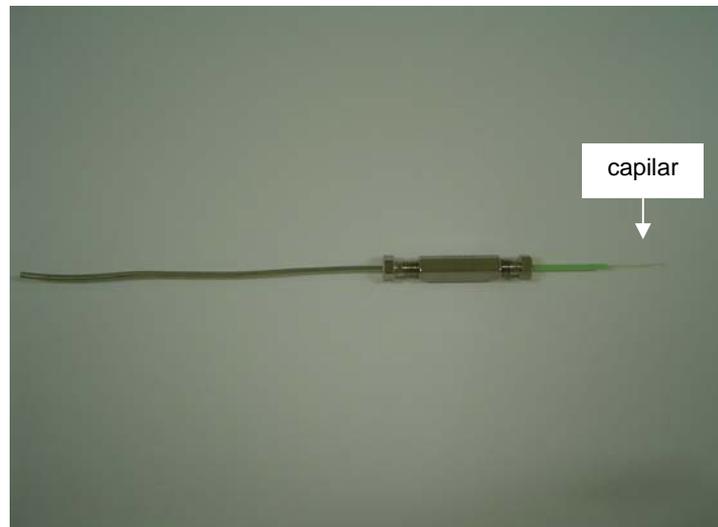


Figura 4.8 – Protótipo do bico injetor de micro-jatos montado a partir de acessórios para HPLC e capilar de sílica com diâmetro interno de 10 µm.

Para realizar a medida do diâmetro por difração, posiciona-se o laser de forma que a luz incida no feixe perpendicularmente. Desta forma, observa-se a projeção do padrão de difração no anteparo, onde podem ser vistas manchas claras ou iluminadas (os máximos) e manchas escuras (os mínimos). Na Figura 4.9 as manchas cinzas representam os máximos claros que apresentam cor em um padrão de difração. Para calcular o diâmetro, utiliza-se a relação [52]:

$$a \operatorname{sen} \theta = m \lambda , \quad (4.17)$$

onde a corresponde à abertura da fenda ou ao diâmetro do fio ou feixe de líquido; m corresponde à ordem do mínimo escuro escolhido (para a terceira mancha escura então $m=3$); e λ corresponde ao comprimento de onda da luz do laser. O valor de θ é determinado usando a geometria, como ilustrado na Figura 4.9. A distância entre o centro do máximo central (mais brilhante) e o terceiro mínimo será o cateto oposto (y) do triângulo retângulo. A distância entre o fio e o anteparo será o cateto adjacente (L). Para medidas onde se garante que o feixe do laser forma 90° com o anteparo, o valor de $\operatorname{sen} \theta$ é dado aproximadamente por y/L . Para essa verificação

posiciona-se um espelho plano como anteparo e ajusta-se até o raio refletido retornar na mesma direção do raio incidente.

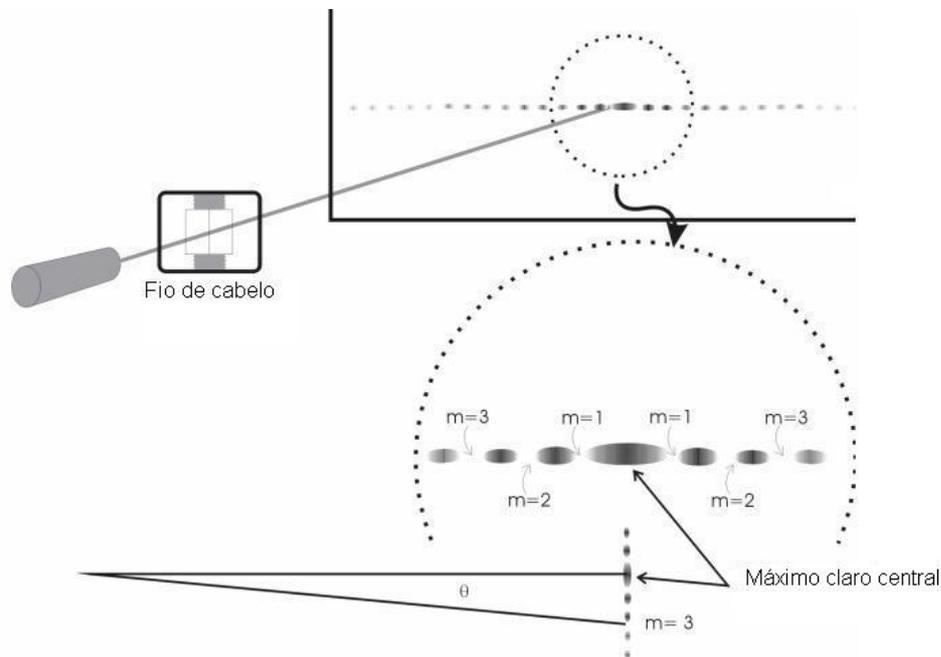


Figura 4.9 – Ilustração do procedimento para a medida de diâmetro de fio de cabelo por difração. Na região ampliada, são destacados os mínimos escuros de ordem $m=1, 2$ e 3 , em torno do máximo claro central. Desenho fora de escala [53].

Substituindo os valores acima descritos na equação (4.17), obtém-se o valor do diâmetro do feixe do líquido, $a=d_{\text{feixe}}$, dado por:

$$d_{\text{feixe}} = m \frac{\lambda L}{y} . \quad (4.18)$$

Incidir o laser sobre o feixe líquido serve também para caracterizá-lo quanto a sua uniformidade. Quando o feixe torna-se não uniforme ou difuso o padrão de difração desaparece.

A caracterização instrumental do bico injetor é necessária para subsidiar sua utilização em sistemas de espectroscopia de líquidos. Os testes do bico desenvolvido foram realizados em função de alguns parâmetros, tais como: pressão, medida de fluxo e diâmetro do feixe; usando como líquidos testes água destilada e metanol.

Capítulo 5

Resultados e Análise

5.1 Medidas de Ozônio e de Oxigênio

Medidas em coincidência entre um elétron e um íon, PEPICO, foram realizadas para estudar a fotofragmentação da molécula de ozônio na região de valência. Os espectros de produção total de íons (TIY) e também os espectros da produção parcial de íons (PIY) são apresentados para a molécula de ozônio e oxigênio. Neste trabalho pode-se notar uma diferença enorme nos espectros devido ao filtro de altos harmônicos utilizados para estas novas medidas. A análise é baseada na comparação de espectros obtidos anteriormente, em 2001 [31], sem o filtro, com os atuais. As mudanças que aparecem são discutidas.

Os resultados mais recentes da região de valência da molécula de ozônio foram publicados por Wiesner *et al.* [29] em 2003 que mediram com alta resolução o espectro de fotoelétron (PES – *Photoelectron Spectroscopy*) com energia do fóton fixa em 100 eV; por Couto *et al.* [5] em 2006, que mediram também com alta resolução o espectro de elétrons limiares (TPES); e por Willitsch *et al.* [54] em 2005 que mediram o espectro de ionização de campo pulsado – elétron de energia cinética nula (PFI-ZEKE) com altíssima resolução podendo resolver até o espectro rotacional. E também, o artigo bastante recente de J. Berkowitz [26] onde ele republicou os dados de valência já existentes e calculou a seção de choque absoluta na fotoionização parcial do ozônio.

A preparação inicial do sistema para as medidas de fotofragmentação consiste em ajustes de tensão, verificação do funcionamento dos componentes do sistema e alinhamento do feixe de luz com a câmara experimental. Todo o sistema é mantido em vácuo por várias bombas de vácuo dispostas estrategicamente ao longo da linha de luz TGM, da câmara e do sistema para a produção do ozônio. As bombas utilizadas são desde bombas do tipo pré-vácuo, que fornecem pressões da ordem de 10^{-3} mbar, até bombas iônicas que mantêm o sistema em pressões da ordem de 10^{-10} mbar.

Após a obtenção do correto funcionamento do sistema, as medidas foram iniciadas com o gás oxigênio. As amostras de gás ozônio são obtidas a partir da quebra de moléculas de oxigênio. Então é preciso obter espectros de oxigênio nas mesmas condições para que, na análise dos dados, seja possível descontar a contaminação de oxigênio nos espectros de ozônio.

Em seguida, amostras do gás ozônio foram preparadas com a montagem ilustrada na Figura 4.5. Após injetar o ozônio produzido na câmara experimental, foram coletados espectros PEPICO para analisar a qualidade da amostra de ozônio produzida. A duração de cada amostra de ozônio, evidenciada pela manutenção do valor de pressão na câmara de medidas, foi de 4 horas em média. As amostras de ozônio com menor contaminação foram utilizadas nas medidas. Os sinais medidos são registrados pelo sistema de aquisição de dados. Eles são mostrados no computador em forma de espectros de simples coincidência, PEPICO, ou de massa e espectros de produção parcial e total de íons, PIY e TIY. A aquisição dos espectros PIY e TIY dura por volta de quatro horas para medidas da produção de íons entre 12 e 14 eV, com um passo de 0,01 eV e com 100 segundos por ponto. Vários conjuntos de dados são coletados para possibilitar o tratamento de dados e a análise de resultados. A análise dos espectros obtidos é realizada com o programa de análise Igor Pro produzido pela Wavemetrics [55].

Um espectro de massa simples ou PEPICO relaciona a intensidade de cada íon gerado com seu respectivo tempo de voo em determinada energia do fóton. A área relativa dos picos reflete a abundância relativa de cada íon e a largura é proporcional à energia cinética liberada ($KER - Kinetic Energy Released$) na quebra da molécula. O íon molecular ou íon pai, como é chamado, sempre tem a menor largura à meia altura, pois não tem energia cinética liberada porque não se fragmenta. A largura

deste pico reflete a resolução instrumental e o alargamento Doppler, que é devido ao movimento térmico das moléculas. Após uma conversão do tempo de vôo, a abscissa do espectro de massa é dada normalmente pela razão de massa por carga, m/q , dos íons criados.

A Figura 5.1 mostra um espectro de massa medido com energia do fóton de 12,65 eV para as moléculas de (a) oxigênio e (b) de ozônio. Nela verifica-se a presença de O_2^+ (32 u.m.a.) para o oxigênio; e de O_3^+ e O_2^+ para o ozônio, representados pelos picos de massa atômica 48 e 32 u.m.a., respectivamente. O pico que é observado a 18 u.m.a. se refere à contaminação da amostra por H_2O^+ . O pico de O_2^+ , no espectro do ozônio, dá uma idéia da pequena contaminação da amostra pelo oxigênio. A energia de 12,65 eV está abaixo do potencial de formação do O_2^+ proveniente do ozônio, então o O_2^+ que aparece no espectro vem da contaminação de oxigênio. Considerando-se que a seção de choque para o O_2 e para o O_3 é a mesma, pode-se estimar pela área dos picos que a contaminação do oxigênio na amostra do ozônio é de 11 % e de água é de 8%. A contaminação de oxigênio pode ser subtraída pelas medidas realizadas para esta molécula. Já a contaminação de água poderá influenciar somente no espectro de PIY do íon O^+ , e não há como subtraí-la dessas medidas. A energia do fóton utilizada nas medidas, menor que 21,54 eV, está abaixo do limite de dupla ionização, então não há contribuição de dupla ionização das moléculas do ozônio e oxigênio.

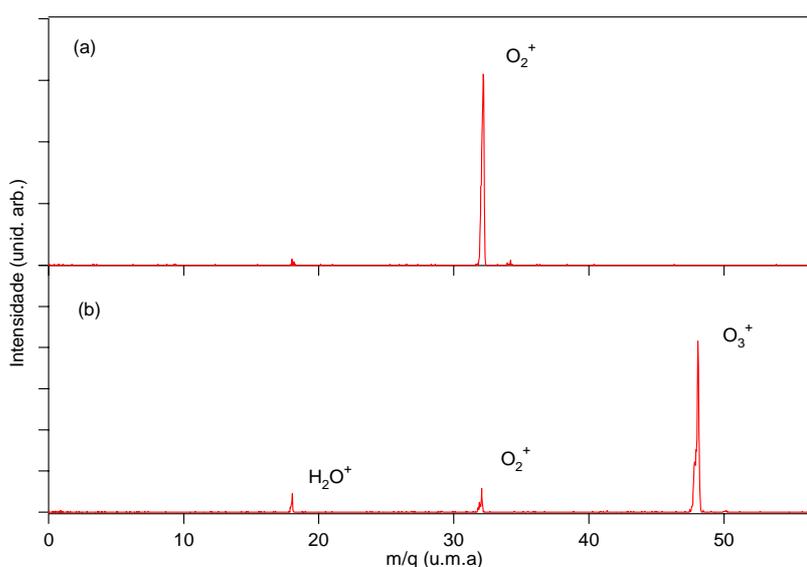


Figura 5.1 – Espectros de PEPICO das moléculas de (a) oxigênio e (b) ozônio para a energia do fóton de 12,65 eV, usando-se na linha de luz o filtro de Ne.

A Figura 5.2 mostra as mesmas medidas da Figura 5.1, espectros de PEPICO para o (a) oxigênio e (b) ozônio obtidos para a mesma energia 12,65 eV. Esses espectros foram obtidos em 1999 sem o filtro de Neônio (Ne) na linha de luz e foram publicados na Ref. [31]. Comparando-se os dois espectros pode-se observar a grande produção de O_2^+ e O^+ no espectro de ozônio e de O^+ no oxigênio. Mesmo estando abaixo do limiar de produção do íon O^+ , ele aparece bastante significativamente. Isto acontece porque, nas medidas sem o filtro de Ne, a energia do fóton igual a 12,65 eV e seus múltiplos estão presentes. O segundo harmônico tem energia de 25,3 eV, que já é barrada para o caso do filtro de Ne (21,54 eV). Pode-se observar a melhora extraordinária na qualidade dos espectros.

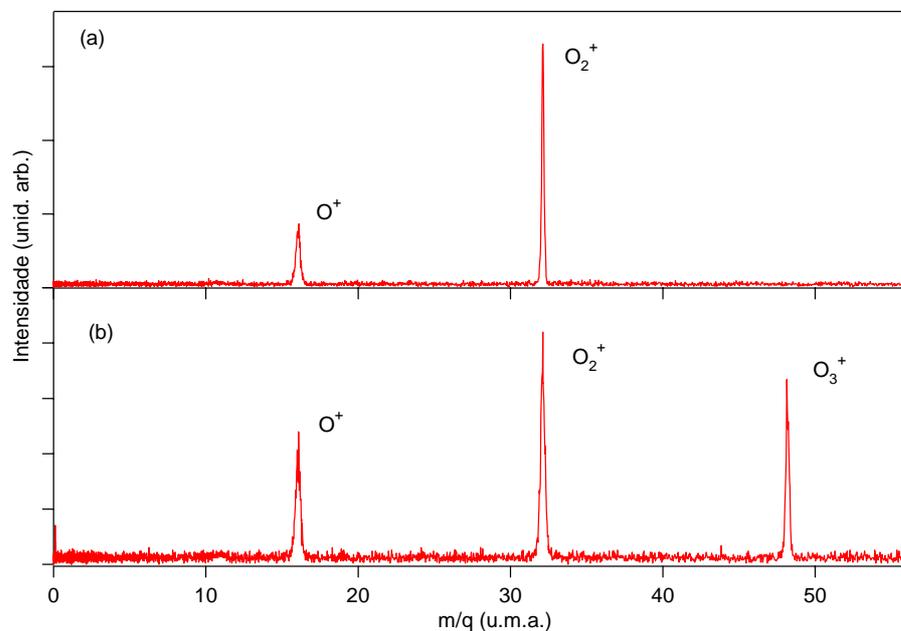


Figura 5.2 – Espectro de PEPICO da molécula de (a) oxigênio e (b) ozônio para a energia do fóton de 12,65 eV, sem o filtro de Ne. Medidas realizadas anteriormente e publicadas na Ref. [31].

A Figura 5.3 mostra os espectros de produção total de íons – TIY resultantes da ionização e fragmentação das moléculas de ozônio e oxigênio. Espectros TIY representam a soma das contribuições de todos os íons em função da energia do fóton. Ou seja, eles mostram a soma das intensidades registradas nos espectros de massa para todos os íons que foram relacionados no início da aquisição da medida TIY. Devido à utilização do filtro de Ne a intensidade de absorção sofre uma queda brusca em 21,54 eV, a energia de absorção do Ne. Esses espectros foram normalizados pelo tempo de aquisição, pela pressão da amostra e pela corrente do

fotodiodo, que é proporcional a intensidade da luz. Eles foram calibrados pela energia de absorção do Neônio (Ne), que é de 21,54 eV, responsável por filtrar os altos harmônicos da linha de luz TGM. A contaminação de O₂ nos espectros de O₃ foi subtraída usando-se as medidas de O₂ puro, realizadas nas mesmas condições do O₃. Para isso os dados do oxigênio foram multiplicados por um fator de proporcionalidade para que a intensidade no início dos espectros de TIY tanto do ozônio quanto do oxigênio seja igual. Para verificar se a quantidade de oxigênio molecular na amostra de ozônio se mantém constante durante uma medida, foram feitos espectros de PEPICO para energias fixas do fóton antes e depois das medidas. Não foram observadas mudanças significativas na quantidade de contaminação.

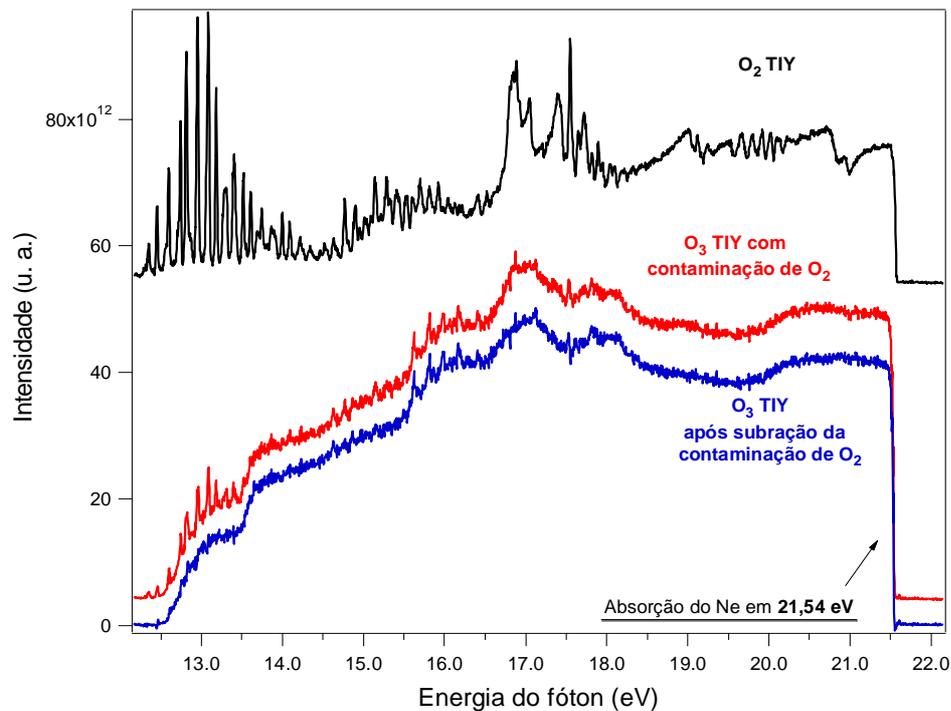


Figura 5.3 – Espectro de produção total de íons da molécula de O₂ (linha preta) e de O₃ com contaminação (linha vermelha), e após a subtração da contaminação (linha azul), na região de 12,10 a 22,10 eV.

Na Figura 5.4 é apresentado o mesmo espectro da Figura 5.3, a diferença entre as duas figuras é que a primeira foi medida sem o filtro de harmônicos de Ne e a segunda com o filtro. A maior diferença observada é que os espectros têm sua intensidade aumentada com o aumento da energia do fóton na Figura 5.4, devido aos harmônicos de ordem superior. Pode-se observar também que com o uso do filtro de Ne as estruturas presentes no espectro de TIY do ozônio ficam mais

evidentes, Figura 5.3. Na Figura 5.3 observa-se que o espectro não está sobre um ruído de fundo como no caso da Figura 5.4, esse “background” também é proveniente de harmônicos superiores, o que tornava, anteriormente, a determinação da energia de primeira ionização mais difícil e imprecisa.

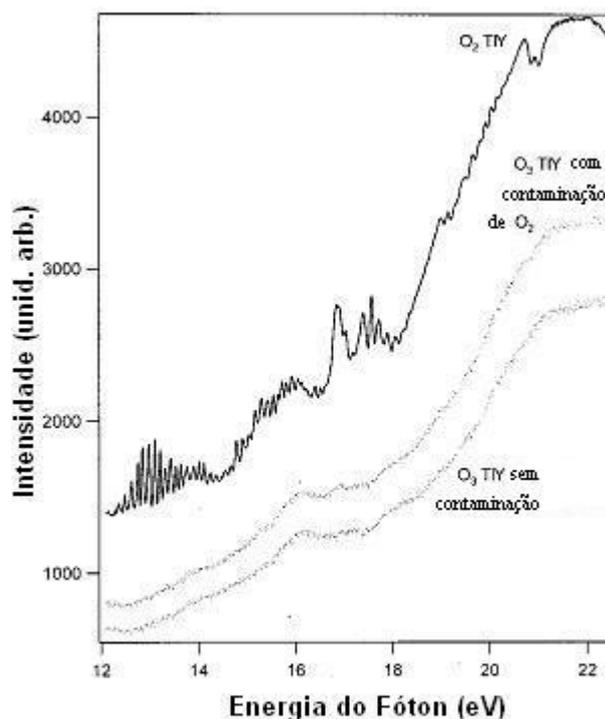


Figura 5.4 – Espectro de TIY do oxigênio molecular (linha contínua) e do ozônio, com contaminação (pontos, espectro do meio), e sem contaminação (pontos, espectro de baixo) na região de 12,0 a 22,5 eV, sem o filtro de Ne, ver Ref. [31].

Nas duas moléculas, a intensidade do espectro de TIY aumenta com a energia do fóton. Pode-se identificar no espectro de ozônio um aumento na produção de íons em $12,50 \pm 0,02$ eV que coincide com seu o limiar de ionização. Usando um modelo, o mais simples possível, pode-se esperar um aumento na produção de íons cada vez que um novo estado iônico é alcançado. Portanto, quando o primeiro estado iônico é atingido, o íon O_3^+ começa a ser produzido. A produção dos íons O_2^+ e O^+ podem ou não coincidir exatamente com a energia de ionização identificada no espectro de PES, representado anteriormente na Figura 3.4. Se o estado iônico tem um canal de dissociação levando diretamente a produção dos íons observados, então haverá uma coincidência. Nos estados ligados, entretanto, excitações para estados vibracionais mais baixos dentro da região de Franck-Condon levarão a produção de O_3^+ inicialmente. Aumentando-se a energia do fóton pode-se alcançar

estados vibracionais mais altos os quais podem dissociar ou pré-dissociar, levando a formação de O_2^+ e O^+ no lugar de O_3^+ . Estas mudanças no padrão de fragmentação irão influenciar o espectro de PIY, mas não o de TIY. Portanto, no espectro de TIY, um degrau maior ou menor será observado cada vez que um novo estado iônico é alcançado. O tamanho do degrau dependerá da seção de choque do estado. Do espectro de fotoelétrons (PES) pode-se determinar a posição em energia de cada estado iônico e também sua denominação. Pela presença de progressões vibracionais no espectro PES é possível determinar quais estados que são ligados dentro da região de Franck-Condon. Também, se um certo modo vibracional é excitado predominantemente, pode-se inferir que produtos podem ser mais ou menos produzidos. Para facilitar o estudo, o espectro de TPES do ozônio na mesma região será usado para comparação, retirado da Ref. [5].

A primeira mudança na inclinação do espectro TIY do ozônio ocorre para $12,50 \pm 0,02$ eV que concorda com a energia adiabática do estado 1^2A_1 ($6a_1$). Este valor está de acordo com os resultados prévios de TPES da Ref. [5]. E concorda também com valores de PFI-ZEKE de Willitsch *et al.* [54] que mediram $12,52495 \pm 0,00006$ eV e com medidas de fotoionização de Weiss *et al.* [30] de $12,519 \pm 0,004$ eV. Este valor não leva em conta uma banda quente “hot band” a 12,44 eV medida por Dyke *et al.* [56], Katsumata *et al.* [27] e Wiesner *et al.* [29]. Neste trabalho a presença dessa “hot band” também foi medida no espectro de PIY do O_3^+ e será discutida mais adiante nos resultados de PIY.

No espectro de TIY do ozônio, Figura 5.3, pode-se observar dois degraus na região de 12,50 a 14,00 eV. No primeiro degrau, que se inicia em 12,50 eV e termina em aproximadamente 13,50 eV, observa-se uma inclinação mais suave na subida deste até o patamar. Os dois primeiros estados eletrônicos do ozônio estão superpostos neste degrau, o primeiro estado 1^2A_1 em 12,73 eV, e o segundo 1^2B_2 em 13,00 eV. Já o segundo degrau corresponde à ionização do terceiro estado eletrônico 1^2A_2 em 13,54 eV, veja Tabela 5.1. Estes três primeiros estados, quando comparados nos espectros de TPES e PES, não mostram diferenças na intensidade e perfil, levando a concluir que principalmente a ionização direta forma estes picos. Também, estes primeiros estados apresentam vibrações, o que permite inferir que são estados ligados e levam a formação primeiramente de O_3^+ . Na região de 14,00 eV a 15,50 eV há um acréscimo gradativo e lento na produção total de íons, esta

região corresponde a banda 4, 2^2B_2 , no espectro de PES. De 15,50 eV até 18,50 eV pode-se observar três bandas largas no espectro de TIY. A primeira tem seu máximo em 16,07 eV, a segunda em 16,92 eV e a terceira em 17,78 eV, podendo corresponder à abertura dos seguintes estados iônicos, 2^2B_1 , 3^2A_1 , e 4^2B_2 , respectivamente, correspondendo às bandas 5 e 6 do TPES. Estas bandas apresentam progressão vibracional no espectro de TPES e PES e também se pode ver no espectro de TIY, principalmente na banda 5. Na região de 18,50 eV até 19,80 eV o espectro de TIY decresce suavemente para depois aumentar ligeiramente até o limite deste espectro em 21,54 eV. Esse aumento depois de 19,80 eV corresponde à banda 7, 8 e 9 do espectro de TPES, que é a abertura dos estados iônicos, 5^2B_2 , 5^2A_1 , 6^2A_1 ; 6^2B_2 , 5^2B_1 ; e 7^2B_2 , 7^2A_1 . Estruturas vibracionais não são observadas para estes estados, mesmo no TPES que tem uma resolução melhor.

Tabela 5.1 – Potenciais de ionização determinados no espectro de TPES do O_3 e sua designação, na região de 11,50 a 21,00 eV comparados com os dados de PES de Wiesner [29] e Katsumata [27]. O número da banda está associado à Figura 5.5.

Banda	TPES I_v (eV) Ref. [5] ± 10 meV	Estado iônico	PES Ref. [29] ± 35 meV	PES Ref. [27] ± 25 meV
1	12,73	1^2A_1	12,73	12,73
2	13,00	1^2B_2	13,00	13,00
3	13,54	1^2A_2	13,54	13,54
4		2^2B_2	15,4	15,6
5	16,57	2^2B_1	16,38	16,50
6	17,30	3^2A_1 4^2B_2	17,60	17,6
7	19,6	5^2B_2 5^2A_1 6^2A_1	19,4	19,4
8	20,0	6^2B_2 5^2B_1	20,1	20,00
9	20,4	7^2B_2 7^2A_1	20,9	20,8

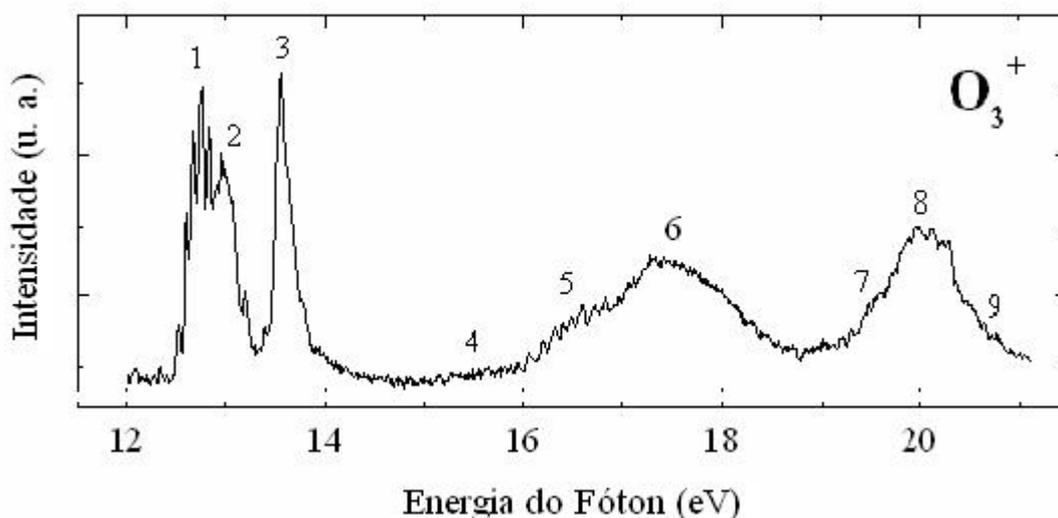


Figura 5.5 – Espectro TPES do ozônio retirado da Ref. [5]. Mostra os primeiros estados eletrônicos para a molécula de ozônio simplesmente ionizada.

Observa-se na Figura 5.3 que o espectro do O_2 apresenta mais vibrações que o do O_3 . Apesar da resolução das estruturas do O_2 , não se consegue ver a progressão vibracional do ozônio, devido ao maior número de graus de liberdade vibracional de moléculas triatômicas em relação às diatômicas. Entretanto, é possível fazer a associação de cada estado eletrônico acessado correlacionando os três primeiros estados iônicos do ozônio indicados por Couto *et al.* [5] com os aumentos de intensidade nos espectros de produção parcial de íons – PIY do ozônio.

As intensidades dos espectros PIY são obtidas pela área abaixo de cada pico no espectro de massa por tempo de voo de determinado íon. Como as medidas PIY são realizadas em uma faixa de energia, cada ponto corresponde a um espectro de massa medido naquela energia do fóton. A produção parcial de íons O_3^+ da amostra de ozônio, identificada por O_3^+/O_3 PIY, é mostrada na Figura 5.6. Esta figura mostra em destaque a região de 12,00 a 12,60 eV. Pode-se identificar no espectro PIY a primeira energia de ionização adiabática em $12,43 \pm 0,01$ eV, que está de acordo com o valor encontrado por Dyke *et al.* [56], Katsumata *et al.* [27] e Wiesner *et al.* [29]. Este valor para a primeira energia adiabática apresenta maior precisão que o valor publicado em 2001 por Mocellin *et al.* [31], pois os espectros não contêm mais a influência dos altos harmônicos de energia. Este início da produção do O_3^+ também pode ser acompanhado pela Figura 5.7. Nessa figura foram plotados os espectros TOF para as energias de fóton de 12,41 a 12,45 eV a um passo de 0,01

eV. Pode-se perceber que para a energia de 12,41 eV não há formação de O_3^+ e que para energias maiores a produção se inicia. O pico de O_2^+ que aparece nesses espectros é proveniente da contaminação de oxigênio. Pode-se afirmar com certeza essa energia de ionização, pois a calibração dos espectros foi feita pela energia de absorção do Ne.

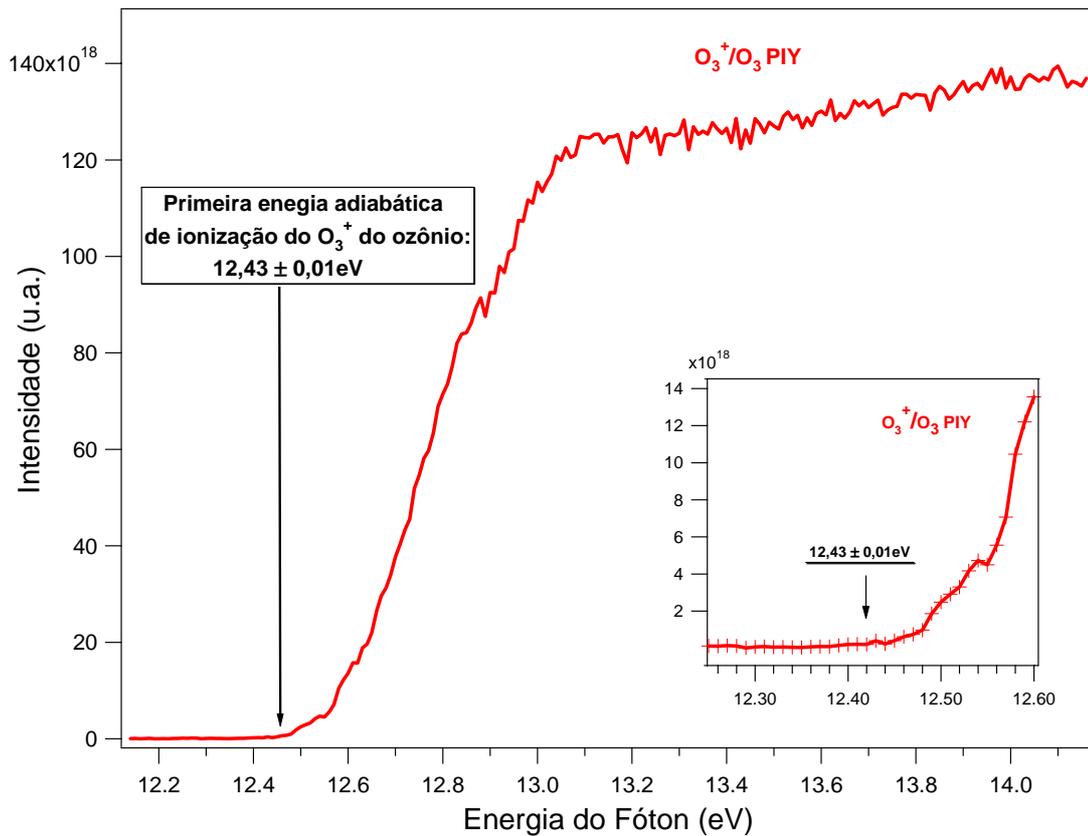


Figura 5.6 – Espectro de produção parcial de íons O_3^+ do ozônio (PIY), indicando a primeira energia de ionização do ozônio em $12,43 \pm 0,01$ eV.

Na Figura 5.6 o espectro mostra um aumento bem pronunciado na intensidade em função da energia do fóton entre 12,43 e 13,10 eV. Este espectro mostra as mesmas características descritas acima para TIY nesta região. Mostrando que os dois primeiros estados iônicos, 1^2A_1 e 1^2B_2 do ozônio formam principalmente O_3^+ por ionização direta. Para energias maiores que 13,10 eV o espectro mantém uma tendência a aumentar, mas muito suavemente. Estas energias correspondem ao terceiro estado eletrônico do ozônio, 1^2A_2 .

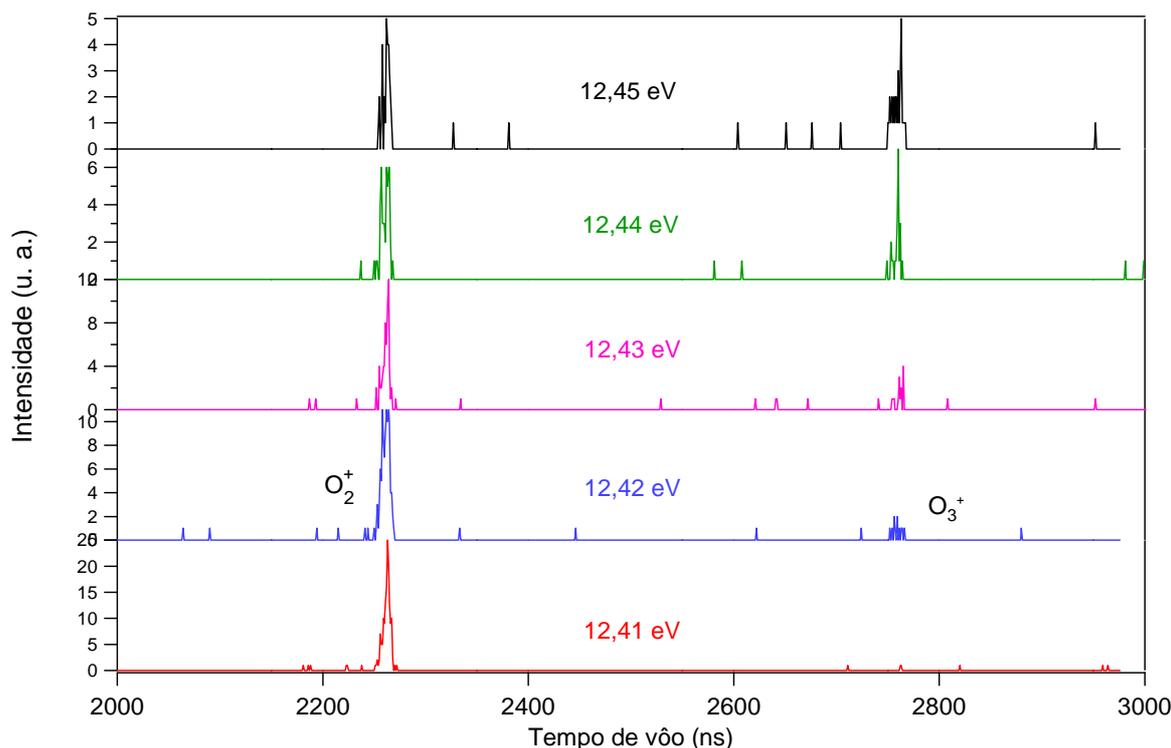


Figura 5.7 – Espectros TOF mostrando o início da produção do O_3^+ da molécula de ozônio na energia de $12,43 \pm 0,01$ eV.

A Figura 5.8 representa as produções parciais de íons O_2^+ do oxigênio, O_2^+/O_2 , e do ozônio, O_2^+/O_3 . O PIY do O_2^+/O_3 após a subtração da contaminação do oxigênio também é apresentado. A formação do O_2^+/O_3 vem do processo $O_3^+ + h\nu \rightarrow O_2^+ + O + e^-$. A contaminação da amostra por oxigênio dá origem ao espectro de fotoionização do oxigênio que é bem conhecido e sabe-se que estas estruturas são de processos de auto-ionização. Então o aumento na inclinação da intensidade da curva do O_2^+/O_3 é devido a este fragmento produzido pelo ozônio. O início da formação do fragmento O_2^+ ocorre à energia adiabática de $13,1 \pm 0,1$ eV e corresponde à energia do segundo estado eletrônico do ozônio, 1^2B_2 . Este valor está em bom acordo com Weiss *et al.* [30] ($13,125 \pm 0,004$ eV). Observa-se nesse espectro um aumento mais íngreme na intensidade correspondendo à energia do terceiro estado eletrônico do ozônio, 1^2A_2 , em $13,49 \pm 0,02$ eV. O espectro PES deste estado é bastante alargado indicando que provavelmente ele é um estado pré-dissociativo, observe a Figura 3.4. Como discutido antes, o aumento na fragmentação não necessita coincidir com a energia de ionização no PES, apesar de que neste caso coincide para o terceiro estado. Isto é verdadeiro somente para estados dissociativos ou pré-dissociativos com um cruzamento no mais baixo nível vibracional permitido na região de Franck-

Condon. Se o cruzamento acontece a energias mais altas, a posição do aumento no PIY será deslocada para maiores energias pela mesma quantidade. Cálculos indicam que a densidade de elétron se localiza principalmente nos átomos de oxigênio terminais. Este estado apresenta progressão vibracional associado ao modo vibracional de estiramento simétrico. O aumento de intensidade no espectro do O_3^+ nesta região de energia é bem suave, quase não há aumento, enfatizando o caráter dissociativo ou pré-dissociativo deste estado. Como este é um estado que apresenta progressão vibracional, ou seja, um estado ligado, e como a energia do aumento da fragmentação coincide com o PES e TPES pode-se confirmar que este é um estado pré-dissociativo, como já havia sido sugerido por Katsumata *et al.* [27].

A produção do íon O^+ aparece em mais alta energia não sendo incluído neste trabalho. Pode-se observar dos espectros de PIY que o íon O_3^+ é o mais formado na região de 12 a 14 eV, que corresponde aos três primeiros estados eletrônicos do ozônio.

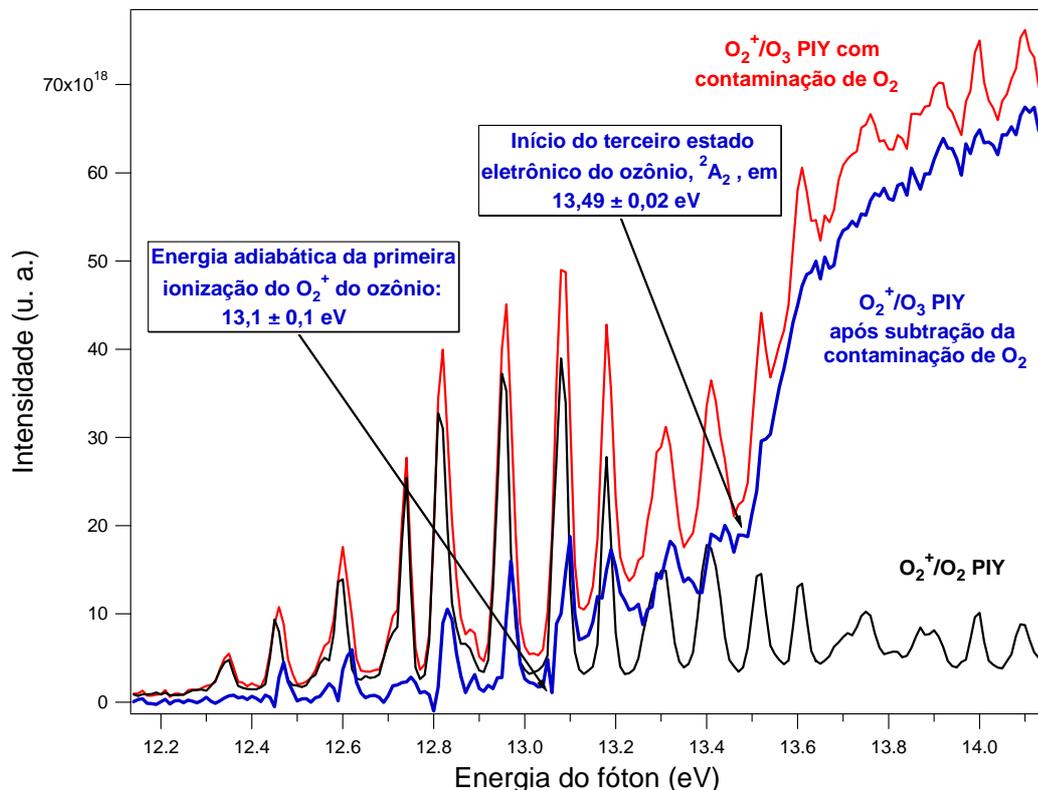


Figura 5.8 – Espectro de produção parcial de íons O_2^+ da molécula de O_2 (linha preta) e de O_3 com contaminação (linha vermelha), e após a subtração da contaminação (linha azul), na região de 12,10 a 14,10 eV.

A Figura 5.9 mostra a produção parcial de íons O_2^+ do oxigênio na região de 12,00 a 14,00 eV. Este espectro apresenta a estrutura vibracional do estado

fundamental do $O_2^+ X^2\Pi_g$. A intensidade da progressão vibracional concorda bem com trabalhos anteriores [57], sendo o sétimo nível vibracional o mais intenso. Pode-se perceber neste espectro que outras séries vibracionais estão presentes com menor intensidade, como por exemplo, em 12,52 eV pode-se ver um pequeno pico superposto ao pico maior. Estas séries aparecem de estados que cruzam com este estado fundamental. A primeira energia de ionização do oxigênio é identificada em torno de $12,06 \pm 0,01$ eV, conforme indica a seta na Figura 5.9. Esse valor está de acordo com o valor dado por muitos autores [58].

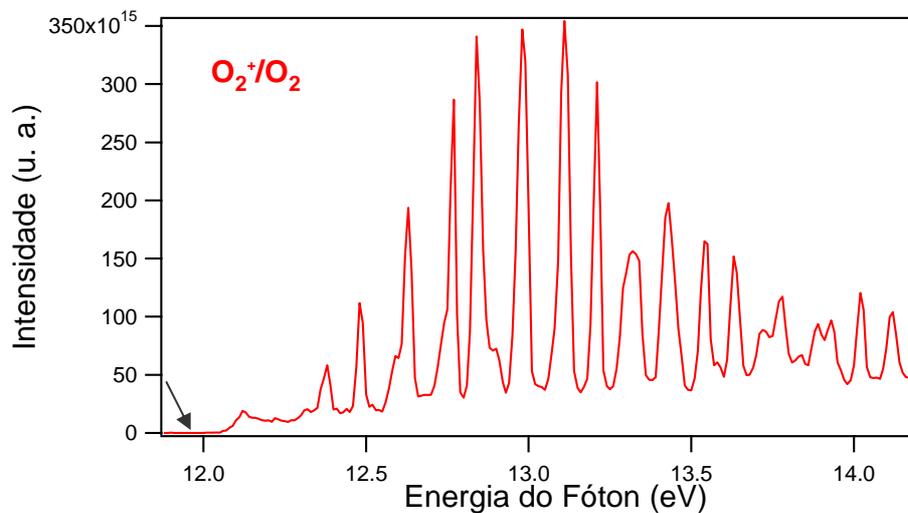


Figura 5.9 – Espectro de produção parcial de íons O_2^+ da molécula de oxigênio, mostrando a primeira ionização em $12,06 \pm 0,01$ eV.

A Figura 5.10 mostra o espectro PIY para o O^+ formado a partir de moléculas de oxigênio. A energia de formação do O^+ ($O_2+h\nu \rightarrow O^++O+e$) é localizada em $18,75 \pm 0,01$ eV, e está de acordo com trabalhos anteriores [57, 58]. O íon mais produzido nesta faixa de energia é o O_2^+ .

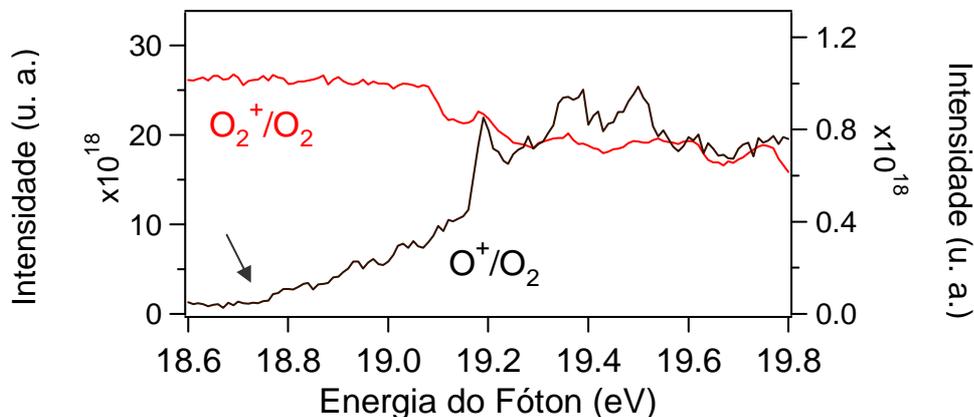


Figura 5.10 – Espectro da produção parcial de íons do oxigênio mostrando o início da produção de O^+ em 18,75 eV.

5.2 Desenvolvimento do Bico de Micro-jato

O desenvolvimento do bico injetor de micro-jato é destinado ao estudo da espectroscopia de amostras líquidas. Os bicos de micro-jato foram montados e testados em temperatura e pressão ambiente, com o propósito de caracterizar o funcionamento do micro-jato com o menor diâmetro interno de capilar possível. Os diâmetros interno e externo dos quatro capilares de sílica, destinados à montagem e aos testes dos bicos de micro-jato, estão na Tabela 5.2. Ao lado dos valores nominais dos diâmetros externos estão os valores medidos com um micrômetro, que apresentaram uma porcentagem de erro em relação ao valor nominal de 5%.

Tabela 5.2 – Diâmetros internos (d_{int}) e externos (d_{ext}) dos capilares de sílica.

Capilar	d_{int} nominal (μm)	d_{ext} nominal (μm)	d_{ext} medido com um micrômetro (μm)
1	75	375	364 ± 5
2	50	375	364 ± 5
3	25	375	364 ± 5
4	10	150	148 ± 5

As aferições dos diâmetros externos dos capilares serviram também para verificar a eficiência do método de difração para medidas de diâmetro de um fio de cabelo, que foi utilizado para as medidas de diâmetro do feixe de líquido do micro-jato. Os valores de diâmetro obtidos por difração apresentaram uma diferença de 3 e 8% em relação aos dados obtidos com o micrômetro, evidenciando que o método de difração utilizado oferece resultados adequados podendo ser usado para medir os diâmetros dos feixes de líquido. A Tabela 5.3 mostra os valores e a diferença percentual resultante da comparação dos dados.

Tabela 5.3 – Comparação dos valores medidos dos diâmetros externos - d_{ext} dos capilares de sílica.

Capilar	d_{ext} nominal (μm)	d_{ext} medido com um micrômetro - d_m (μm)	d_{ext} medido com o método de difração - d_d (μm)	Diferença percentual entre d_m e d_d (%)
1 / 2 / 3	375	364 ± 5	354 ± 9	3
4	150	148 ± 5	160 ± 9	8

A montagem do bico injetor consiste em adaptar um fino capilar de sílica a conexões que receberão o jato de líquido que sai da bomba HPLC. O jato de líquido entrará na região de interação da câmara experimental projetada para permitir medidas de espectroscopia líquida a partir da técnica de micro-jato, veja Figura 4.6. O capilar é envolvido por um tubo de plástico, denominado luva, para se manter firme dentro das conexões sem dobrar ou amassar. Para assegurar que o capilar esteja devidamente fixado na luva que o encobre, aplica-se cola epóxi ao redor do capilar antes de colocá-lo dentro da luva. As conexões são realizadas conforme demonstra o esquema da Figura 5.11, a partir de acessórios *swagelok* próprios para adaptação em bombas HPLC. A utilização de acessórios para HPLC permite a vedação adequada do conjunto. O procedimento de montagem do bico injetor foi idêntico para os quatro diferentes capilares de sílica.

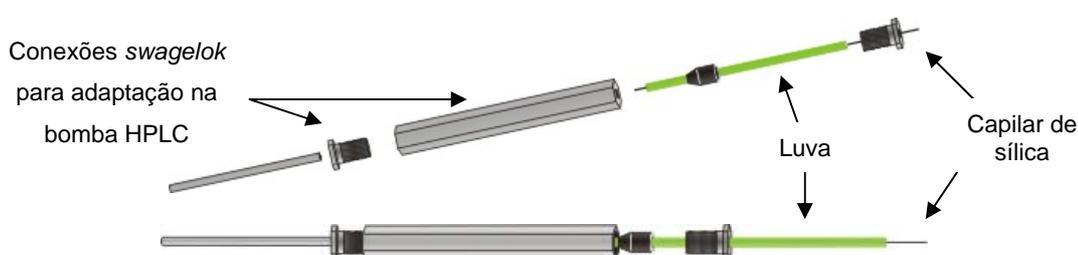


Figura 5.11 – Esquema de montagem do bico injetor de micro-jato.

A verificação inicial de funcionamento dos bicos montados, com diferentes valores de diâmetro interno consistiu em analisar a saída do líquido da bomba HPLC após a conexão de cada bico, como mostra a foto da Figura 5.12. Os bicos com capilares de menores diâmetros, 25 μm e 10 μm , apresentaram vazamento entre a luva verde, as conexões e o capilar em si. Além disso, para o capilar de 10 μm , além do vazamento, não foi observada a formação do feixe de líquido, tanto para a água destilada quanto para o metanol. Estas constatações indicaram que o procedimento de montagem utilizado não se adequou aos menores diâmetros. Como é um requisito da técnica de micro-jato a utilização de capilares com diâmetros em torno de 10 μm [6], novos procedimentos de montagem precisam ser realizados para obter o funcionamento correto do bico com esses capilares.

A caracterização dos bicos montados foi realizada visando os seguintes aspectos de funcionamento do sistema: medida de fluxo; medida do comprimento do feixe de líquido uniforme; e medida por difração do diâmetro do feixe em função do fluxo e da pressão na bomba de HPLC. Como líquido utilizou-se água destilada e metanol, com valores de densidade iguais a $\rho = 1,00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ e $\rho = 0,79 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ e valores de pressão de vapor iguais a 4,6 Torr ($6,1 \times 10^2 \text{ Pa}$) e 92 Torr ($1,2 \times 10^4 \text{ Pa}$), respectivamente.

Para as medidas de fluxo aplicou-se um fluxo nominal na bomba de 1,5 mL/min a 5,0 mL/min, limitando-se a pressão máxima de operação na bomba a 3.000 psi. A pressão foi obtida da própria escala de pressão na parte frontal da bomba de HPLC. Essa escala fornece valores de 0 a 6.000 psi com uma precisão de 50 psi. A medida de fluxo por minuto foi realizada utilizando um cronômetro, para registrar o tempo de duração em minutos e segundos, e um béquer graduado, onde se acompanhava a variação de $25 \pm 1 \text{ mL}$ de volume de líquido na entrada da bomba. A Figura 5.12 mostra uma foto do feixe de líquido saindo da HPLC, deixando em evidência a escala de pressão da bomba.

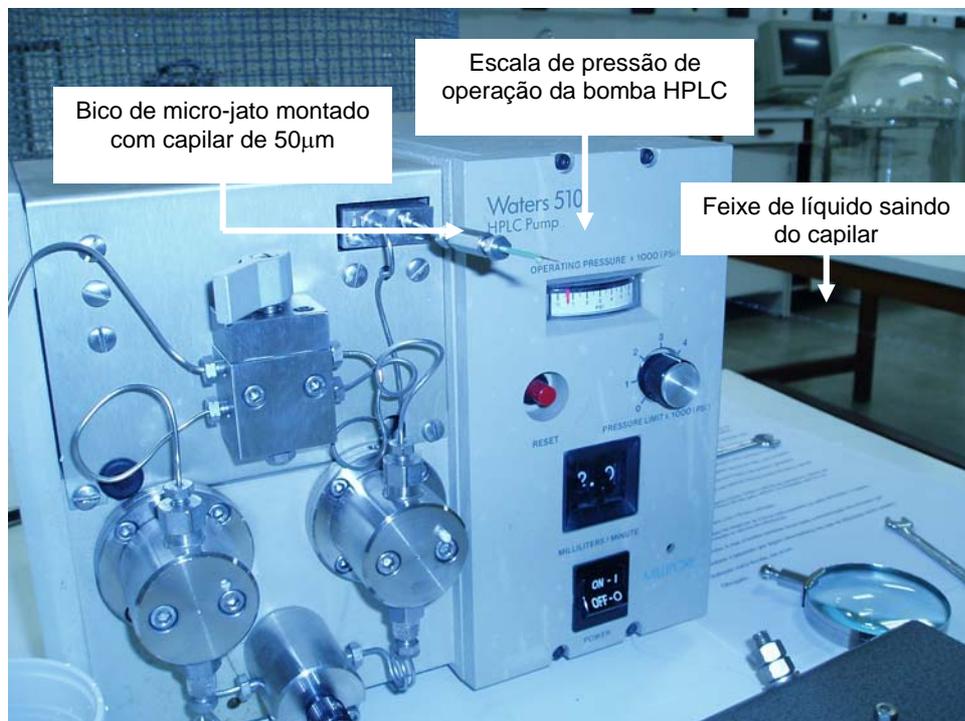


Figura 5.12 – Foto da bomba de HPLC com bico injetor de micro-jato conectado.

Os dados coletados para a medida de fluxo e do comprimento do feixe de líquido uniforme em função do fluxo e da pressão na bomba de HPLC são

apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5. Nessas medidas para os bicos com os capilares de 75 μm e de 50 μm foram utilizados água destilada e metanol, como está identificado nas tabelas. Os valores de fluxos medidos ficam menos precisos para os menores fluxos, 1,5 mL/min e 2,0 mL/min. Entretanto, para valores maiores de fluxo e conseqüentemente de pressão de operação da bomba, observa-se que a medida corresponde aos valores esperados dentro do erro experimental, tanto para o capilar de 75 μm quanto para o de 50 μm .

Tabela 5.4 – Dados das medidas de comprimento uniforme do feixe e do fluxo com água destilada e com metanol para o capilar de 75 μm .

Fluxo da bomba (mL/min)	Pressão (psi)		Comprimento uniforme do feixe (cm)		Tempo medido para 25 \pm 1 mL de líquido (min)		Fluxo medido (mL/min)	
	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol
1,5	100 \pm 50	300 \pm 50	0,50 \pm 0,05	1,00 \pm 0,05	13,77 \pm 0,02	14,62 \pm 0,02	1,8 \pm 0,1	1,7 \pm 0,1
2,0	100 \pm 50	400 \pm 50	0,60 \pm 0,05	1,20 \pm 0,05	11,32 \pm 0,02	11,08 \pm 0,02	2,2 \pm 0,1	2,3 \pm 0,1
3,0	150 \pm 50	450 \pm 50	1,10 \pm 0,05	1,80 \pm 0,05	8,15 \pm 0,02	8,00 \pm 0,02	3,1 \pm 0,1	3,1 \pm 0,1
4,0	250 \pm 50	500 \pm 50	1,20 \pm 0,05	2,30 \pm 0,05	6,28 \pm 0,02	6,12 \pm 0,02	4,0 \pm 0,2	4,1 \pm 0,2
5,0	350 \pm 50	600 \pm 50	1,60 \pm 0,05	3,20 \pm 0,05	4,95 \pm 0,02	4,95 \pm 0,02	5,1 \pm 0,2	5,1 \pm 0,2

Tabela 5.5 – Dados das medidas de comprimento uniforme do feixe e do fluxo com água destilada e com metanol para o capilar de 50 μm .

Fluxo da bomba (mL/min)	Pressão (psi)		Comprimento uniforme do feixe (cm)		Tempo medido para 25 \pm 1 mL de líquido (min)		Fluxo medido (mL/min)	
	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol	Água destilada	Metanol
1,5	100 \pm 50	550 \pm 50	0,30 \pm 0,05	1,0 \pm 0,05	14,48 \pm 0,02	14,85 \pm 0,02	1,7 \pm 0,1	1,7 \pm 0,1
2,0	200 \pm 50	700 \pm 50	0,40 \pm 0,05	1,1 \pm 0,05	11,76 \pm 0,02	11,40 \pm 0,02	2,1 \pm 0,1	2,2 \pm 0,1
3,0	450 \pm 50	1000 \pm 50	0,50 \pm 0,05	0,8 \pm 0,05	8,00 \pm 0,02	7,97 \pm 0,02	3,1 \pm 0,1	3,1 \pm 0,1
4,0	500 \pm 50	1400 \pm 50	0,60 \pm 0,05	0,6 \pm 0,05	6,45 \pm 0,02	6,20 \pm 0,02	3,9 \pm 0,2	4,0 \pm 0,2
5,0	600 \pm 50	1600 \pm 50	0,80 \pm 0,05	0,4 \pm 0,05	5,02 \pm 0,02	4,87 \pm 0,02	4,9 \pm 0,2	5,1 \pm 0,2

O feixe de líquido foi caracterizado também quanto à uniformidade. O comprimento uniforme do feixe foi verificado pela formação do padrão de difração

em um aparato próximo ao feixe após incidir perpendicularmente sobre ele luz de um laser de He-Ne (de comprimento de onda $\lambda = 633$ nm). Quando o padrão de difração não aparecia implicava que o feixe não estava mais uniforme.

O comprimento uniforme do feixe cresce mais rápido para o capilar de $75 \mu\text{m}$ do que cresce para o de $50 \mu\text{m}$. Os dois casos indicam que a uniformidade do feixe depende da pressão na bomba, quanto maior o fluxo e conseqüentemente maior a pressão, o comprimento uniforme cresce. Pode-se observar também que quanto menor o diâmetro do capilar, menor será o comprimento uniforme do feixe, mesmo sendo a pressão maior. A medida para o capilar de $50 \mu\text{m}$ com metanol apresentou ainda um diferencial quanto à pressão de operação da bomba. Essa pressão aumentou muito. Após ultrapassar o valor de 1.000 psi foi observada uma mudança no comprimento uniforme do feixe, que passou a diminuir ao invés de aumentar. Desta forma, verificou-se que o comportamento do feixe de micro-jato apresenta uma limitação quanto a pressões de operação da bomba HPLC superiores a 1.000 psi.

A medida do diâmetro do feixe em função do fluxo e da pressão da bomba de HPLC foi realizada seguindo o procedimento de medida de diâmetro de um fio de cabelo por difração, conforme descrito no capítulo 4, usando a equação (4.18), ou seja,

$$d_{\text{feixe}} = m \frac{\lambda L}{y} . \quad (5.1)$$

A medida do comprimento y entre o máximo central claro e o primeiro mínimo escuro, $m=m_1=1$ na equação (5.1), foi realizada na figura de difração projetada na ausência de luz a uma distância $L=5,26\pm 0,03\text{m}$. A Figura 5.13 mostra a formação de um padrão de difração separando as respectivas manchas claras e escuras causadas pela difração do feixe de líquido.

Os valores de diâmetro do feixe obtidos os bicos de micro-jato montados com os capilares de $75 \mu\text{m}$ e de $50 \mu\text{m}$ em função do fluxo de operação da bomba estão listados na Tabela 5.6. As medidas foram realizadas usando água destilada e metanol. Os valores dos respectivos comprimentos y medidos também estão na Tabela 5.6. O diâmetro do feixe aproximou-se mais rápido do valor nominal do diâmetro interno do capilar com o aumento da pressão para o capilar de $50 \mu\text{m}$. As

medidas com metanol apresentaram, ainda, diâmetros do feixe mais próximos ao diâmetro nominal do capilar que para a água destilada.

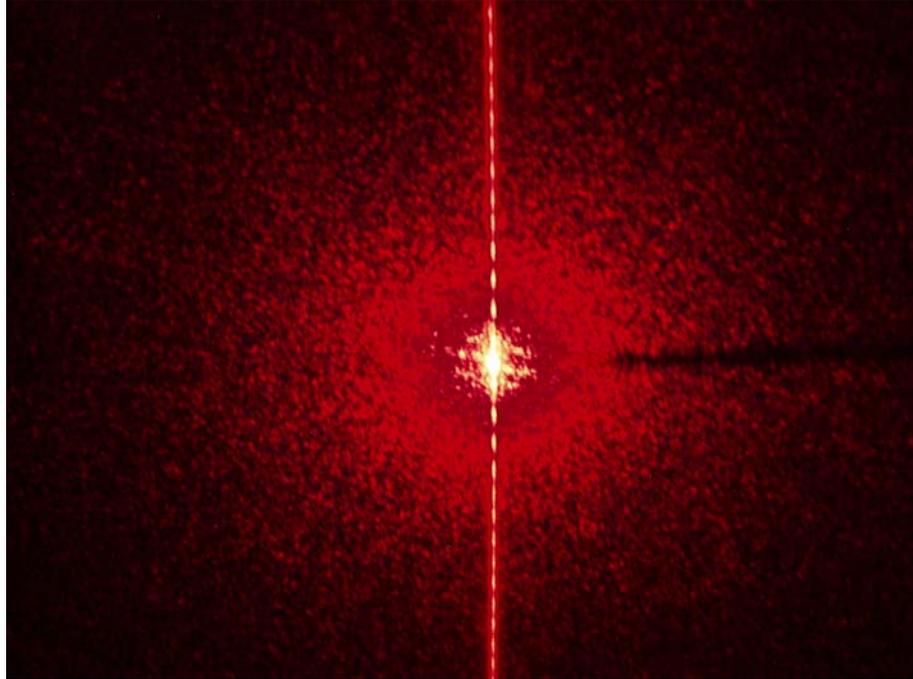


Figura 5.13 – Foto do padrão de difração do feixe do micro-jato.

Tabela 5.6 – Diâmetros do feixe de líquido – d_{feixe} (água destilada e metanol) em função do fluxo da bomba para os capilares de diâmetros internos – d_{int} iguais a 75 e de 50 μm .

Fluxo da bomba (mL/min)	d_{int} (capilar) = 75 μm				d_{int} (capilar) = 50 μm			
	Água destilada		Metanol		Água destilada		Metanol	
	y (cm)	d_{feixe} (μm)	y (cm)	d_{feixe} (μm)	y (cm)	d_{feixe} (μm)	y (cm)	d_{feixe} (μm)
1,5	3,9 \pm 0,1	86 \pm 4	4,0 \pm 0,1	83 \pm 4	4,9 \pm 0,1	68 \pm 3	5,5 \pm 0,1	61 \pm 2
2,0	4,0 \pm 0,1	83 \pm 4	3,9 \pm 0,1	85 \pm 4	5,1 \pm 0,1	65 \pm 3	5,8 \pm 0,1	57 \pm 2
3,0	3,8 \pm 0,1	88 \pm 4	4,1 \pm 0,1	81 \pm 4	5,5 \pm 0,1	61 \pm 2	6,0 \pm 0,1	56 \pm 2
4,0	4,1 \pm 0,1	82 \pm 4	4,2 \pm 0,1	79 \pm 4	6,0 \pm 0,1	56 \pm 2	6,2 \pm 0,1	54 \pm 2
5,0	4,2 \pm 0,1	80 \pm 4	4,3 \pm 0,1	77 \pm 4	6,4 \pm 0,1	52 \pm 2	6,4 \pm 0,1	52 \pm 2

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho de Mestrado foi apresentado o estudo de fotofragmentação da molécula de ozônio na região de energia correspondente à excitação da camada de valência e também a caracterização de um dispositivo experimental de injeção de líquidos que será utilizado em um equipamento para o estudo de fotofragmentação de amostras líquidas.

O ozônio é uma molécula simples de grande interesse científico e ambiental que apresenta controvérsias em relação a dados sobre sua estrutura eletrônica e fotofragmentação. Sua fotofragmentação foi estudada com espectroscopia de multico incidência por tempo de voo entre um fotoelétron e um fóton. As medidas foram realizadas em 2007 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas, São Paulo. A linha de luz TGM foi utilizada para medidas do ozônio e do oxigênio na faixa de energia de 12 a 21 eV. Foram coletados espectros de produção total, TIY, e parcial de íons, PIY. Durante os experimentos foram produzidas amostras de ozônio de boa qualidade, que foi verificada pela análise dos espectros de massa PEPICO obtidos, para energias fixas do fóton, antes e depois das medidas de PIY e TIY. As possíveis contaminações de oxigênio nos espectros de ozônio foram retiradas a partir da subtração de espectros de O₂ obtidos nas mesmas condições experimentais. Os espectros foram calibrados pela energia de absorção do Ne, 21,54 eV. Como a linha TGM dispõe de um filtro de Neônio (Ne) para absorver os harmônicos superiores da luz síncrotron, sua energia de absorção foi utilizada para calibrar os espectros.

A presença do filtro de Ne permitiu a redução do ruído de fundo nos espectros de TIY e observar com maior nitidez as estruturas existentes. A determinação da energia para a primeira ionização do O_3 tornou-se mais precisa do que a resultante das medidas realizadas, sem o referido filtro, por Mocellin *et al.* [31]. Observou-se que para as moléculas de O_2 e O_3 , a intensidade do TIY aumenta com a energia do fóton. Nas estruturas de espectros TIY, um degrau maior ou menor é observado cada vez que um novo estado iônico é alcançado. O início do primeiro degrau no TIY do O_3 ocorreu em $12,50 \pm 0,02$ eV, o que concorda com a energia adiabática do estado 1^2A_1 ($6a_1$), estando de acordo com resultados prévios publicados [5, 30, 54]. O primeiro degrau do TIY do O_3 , compreendido entre 12,50 e 14,00 eV, corresponde à superposição dos dois primeiros estados eletrônicos 1^2A_1 e 1^2B_2 . O terceiro estado eletrônico 1^2A_2 corresponde ao terceiro degrau centrado em 13,54 eV. A comparação desses três estados com espectros TPES e PES indicou que a formação dos picos ocorreu principalmente por ionização direta. As estruturas para maiores energias do espectro TIY foram correlacionados com as bandas 4 a 9 do espectro TPES do O_3 .

Nos espectros PIY do ozônio, o aumento da produção iônica observada para os fragmentos O_3^+ e O_2^+ foi relacionada com os três primeiros estados eletrônicos da molécula, 2A_1 , 2B_2 e 2A_2 . Suas primeiras energias de ionização adiabáticas foram determinadas. Em especial, foi identificada a primeira energia de ionização correspondente a $12,43 \pm 0,01$ eV, cujo valor concorda com as referências [27,29,56]. Este resultado apresenta maior precisão em relação às medidas semelhantes realizadas por Mocellin *et al.* [31], uma vez que, com a utilização do filtro de Ne, a influência de harmônicos superiores foi eliminada, assim como, foi definida uma energia de referência única para calibração dos espectros. A segunda energia adiabática de $13,1 \pm 0,1$ eV está em concordância com a Ref. [30]. A banda de energia centrada em $13,49 \pm 0,02$ eV corresponde ao terceiro estado eletrônico, 1^2A_2 . Na região entre 12 e 14 eV, correspondente aos três primeiros estados eletrônicos da molécula, observou-se maior formação do íon principal do ozônio O_3^+ . O espectro PIY O_2^+ , medido para a molécula de oxigênio, indicou o valor de $12,06 \pm 0,01$ eV para a primeira energia adiabática de ionização do oxigênio, que concorda com valores anteriores [58]. A intensidade da progressão vibracional do O_2^+ também apresentou concordância com trabalhos prévios [57].

Os resultados obtidos para a molécula de ozônio neste trabalho buscam contribuir para o estudo de gases constituintes da atmosfera terrestre, mas não encerram os vários tipos de estudo que ainda precisam ser realizados. Espera-se no futuro contar com fonte de excitação de mais baixa energia no LNLS, para realizar estudos adicionais de forma a simular o efeito da luz solar sobre esses gases.

No que diz respeito à instrumentação científica, para utilização em medidas em espectroscopia de líquidos, foi desenvolvido um bico de micro-jato com capilares de diferentes diâmetros internos: 10, 25, 50 e 75 μm . A caracterização deste dispositivo é essencial ao desenvolvimento de uma câmara experimental, que foi projetada pelo grupo do Laboratório de Espectroscopia Eletrônica (LEE) do Instituto de Física da UnB. Trata-se de um projeto inédito no Brasil que possibilitará medidas de fotoionização em amostras líquidas mantidas em regime de vácuo.

Estudos recentes sobre a técnica de micro-jato [6] indicam que o diâmetro do capilar deve ser menor que o livre caminho médio das moléculas, em torno de 10 μm . Os testes iniciais indicaram que o procedimento de montagem foi adequado para os capilares de maior diâmetro, 50 e 75 μm , cujo funcionamento não apresentou vazamento ou interrupção do feixe. Para estes capilares, alguns parâmetros de funcionamento foram medidos em função da pressão de operação da bomba HPLC. Os líquidos utilizados nas medidas foram a água destilada e metanol. Para os dois líquidos, observou-se aumento de conformidade do fluxo medido em relação ao fluxo nominal, em função da pressão. As medidas realizadas com os feixes indicaram que a uniformidade é diretamente proporcional ao seu diâmetro, fluxo e conseqüentemente à pressão de injeção. O diâmetro do feixe foi medido pelo método de difração e apresentou valores mais próximos ao diâmetro interno do capilar para o caso do metanol, utilizando o capilar de 50 μm .

De acordo com os testes realizados, para viabilizar a aplicação do bico de micro-jato em espectroscopia de líquidos, novos procedimentos de montagem precisam ser realizados para obter o funcionamento do bico injetor esperado teoricamente com capilares de diâmetros menores (10 μm). A abertura dessa nova fronteira de medidas de espectroscopia de líquidos com técnica de micro-jato tem uma potencialidade ainda sem limites devendo proporcionar conexões com aplicações tecnológicas.

Referências Bibliográficas

- [1] J. H. D. Eland, *Coincidence Studies of Multiionized Molecules*, In *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, C.-Y.Ng, World Scientific Publishing, Singapore (1991).

- [2] <http://www.lnls.br>.

- [3] R. L. Cavasso Filho *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **156**, 168 (2007).

- [4] S. Solomon, *Rev. Geophys.* **37 (3)**, 275 (1999).

- [5] H. Couto, A. Mocellin, C.D. Moreira, M. P. Gomes, A. Naves de Brito, M. C. A. Lopes, *J. Chem. Phys.* **124**, 204311 (2006).

- [6] M. Faubel, B. Steiner, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **106**, 9013 (1997); *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **95**, 159 (1998).

- [7] H. Hertz, *Ann. Physik* **31**, 983 (1887).

- [8] A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).

- [9] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York: Dover Publications, Inc. (1996).

-
- [10] J. J. Sakuray, *Modern Quantum Mechanics*, New York: Addison-Wesley Publishing Company (1994).
- [11] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4^a ed, New York: Oxford University Press (1990).
- [12] M. Karplus, R. N. Porter, *Atoms & Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Philippines: W. A. Benjamim (1970).
- [13] McHale, Jeanne L., *Molecular Spectroscopy*, New Jersey: Prentice-Hall (1999).
- [14] I. Nenner, P. Morin, *Electronic and Nuclear Relaxation of Core Excited Molecules*. In U. Becker, D. A. Shirley, editors, *VUV and Soft X-Ray Photoionisation Studies in Atoms and Molecules*. Plenum Press, London (1996).
- [15] P. Morin, I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1913 (1986).
- [16] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A. B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S. L. Sorensen, O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 377 (1999).
- [17] W. Osikowicz, R. Friedlein, M. P. de Jong, S. L. Sorensen, L. Groenendaal, W. R. Salaneck, *New J. Phys.* **7**, 104 (2005).
- [18] A. Cornu, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **89**, 808 (1879).
- [19] W. N. Hartley, *Chem. News* **42**, 268 (1880).
- [20] T. Tanaka, Y. Morino, *J. Mol. Spectroscopy* **33**, 538 (1970).
- [21] T. Gejo, K. Okada, T. Ibuki, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 497 (1997).
- [22] K. Wiesner, *Electronic Structure and Core-Hole Dynamics of Ozone*, Tese de Doutorado, Faculty of Science and Technology, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala (2003).

-
- [23] W. D. Laiding, H. F. Schaeffer III, *J. Chem. Phys.* **74**, 3411 (1978).
- [24] S. Stranges, M. Alagia, G. Fronzoni, P. Decleva, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3400 (2001).
- [25] J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, J. W. Gallagher, *J. Phys. Ref. Data* **16**, 911 (1987).
- [26] J. Berkowitz, *International Journal of Mass Spectrometry*, **271**, 8 (2008).
- [27] S. Katsumata, H. Shiromaru, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1784 (1984).
- [28] N. Kosugi, H. Kuroda, S. Iwata, *Chem. Phys.* **58**, 267 (1981).
- [29] K. Wiesner, R. F. Fink, S. L. Sorensen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 76 (2003).
- [30] M. J. Weiss, J. Berkowitz, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **66**, 2049 (1977).
- [31] A. Mocellin, K. Wiesner, F. Burmeister, O. Björneholm, A. Naves de Brito, *J. Chem. Phys.* **115**, 5041 (2001).
- [32] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landers, A. Naves de Brito, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **144**, 1125 (2005).
- [33] F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed, New York: John Wiley & Sons (1988).
- [34] Labo Ozone - 250, ASAHI - RIKKA Glass Industry Co - Ltd Japan.
- [35] A. Mocellin, M. S. P. Mundim, E. G. P. Lopes, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito, *How to produce pure ozone sample?* Artigo aceito para publicação na "Revista Mexicana de Física".
- [36] A. Mocellin, M. S. P. Mundim, L. H. Coutinho, M. G. P. Homem, A. Naves de Brito, *J. Elect. Spec. Relat. Phenom.* **156**, 245 (2007).

-
- [37] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3^a ed, England: John Wiley & Sons Ltd (1996).
- [38] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock, *Phys. Rev.* **71**, 829 (1947).
- [39] J. D. Jackson, *Classical eletrodynamics*, 3^a ed., John Wiley & Sons (1998).
- [40] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, New York: Oxford University Press (1988).
- [41] F. Groot, *X-ray Absorption of Transition Metal Oxides*, Ph. D. Thesis, Krips Repro, Meppel (1991).
- [42] J. Sthör, *NEXAFS Spectroscopy*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (1992).
- [43] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1995).
- [44] A. Mocellin, *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo de Moléculas*, Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- [45] P. Hakansson, *An Introduction to the Time-of-Flight Technique*, Brazilian Jornal of Physics **29**, 422 (1999).
- [46] M. Simon, M. Savollée, M. Meyer, P. Morin, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **79**, 401 (1996).
- [47] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, M. A. A. de Moraes, A. Mocellin, O. Björneholm, S. L. Sorensen, P. T. Fonseca, A. Lindgren, A. Naves de Brito, *Description and Performance of an Electron-ion Coincidence TOF Spectrometer used at the Brazilian Synchrotron Facility LNLS*. Artigo aceito para publicação na revista "J. Elec. Spec. Rel. Phen".
- [48] R. N. Zare, *Mol. Photochem* **4**, 1 (1972).

-
- [49] K. R. Wilson, B. S. Rude, T. Catalano, R. D. Schaller, J. G. Tobin, D. T. Co, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3346 (2001).
- [50] S. Schlemmer, M. Faubel, J. P. Toennies, *Z. Phys. D* **10**, 269 (1988).
- [51] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física 2*, 4ª ed., Rio de Janeiro: LTC (1996).
- [52] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física 4*, 4ª ed., Rio de Janeiro: LTC (1995).
- [53] <http://davinci.if.ufrgs.br/wiki>.
- [54] S. Willitsch, F. Innocenti, J. M. Dyke, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **122**, 024311-1 (2005).
- [55] www.wavemetrics.com.
- [56] J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **70 (2)**, 1828 (1974).
- [57] L. -E. Berg, P. Erman, E. Kallne, S. Sorensen, G. Sundström, *Physica Scripta*. **44**, 328 (1991).
- [58] 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).

Apêndice

Artigo aceito para publicação na “Revista Mexicana de Física”.

How to produce a pure ozone sample?

Alexandra Mocellin,^{1,*} Maria Suely P. Mundim,¹ Evelinny Gonçalves Pereira Lopes,¹
Ricardo dos Reis Teixeira Marinho,² Arnaldo Naves de Brito^{3,1}

¹*Instituto de Física, Universidade de Brasília-UnB, C. P. 04455, 70919-970, Brasília-DF.*

**mocellin@fis.unb.br*

²*Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável (ICADS) – UFBA, Barreiras-BA, Brasil.*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, Campinas – SP.*

A home-made ozone generating system is described in this paper. A commercial ozone generator produces a gas mixture of 10% ozone and 90% of oxygen. A distillation process purified the mixture that achieves ozone samples with purity between 90 and 95%. A system consisting mainly of glass and PTFE components is used to produce and purify the ozone. The use of these inert materials is imperative to get the purification process and guarantee the non-degradation of the sample.

Keywords: Ozone; Coincidence spectroscopy; Instrumentation

El casero sistema de generación de ozono se describe en este documento. Un comercial generador de ozono produce una mezcla de gases del 10% del ozono y el 90% de oxígeno. Un proceso de destilación purifica lograr la mezcla de ozono con muestras de pureza entre el 90 y el 95%. Un sistema que consiste principalmente de vidrio y componentes PTFE se utiliza para producir y purificado el ozono. El uso de estas inerte materiales es imprescindible para la eficiencia del proceso de purificación y de la no degradación de la muestra.

Descriptores: ozono, espectrometría de coincidencia, Instrumentación

PACS: 33.80.Gj, 82.37.Vb, 33.20.Ni

1. Introduction

The ozone molecule is composed by three oxygen atoms. These atoms are disposed in a V shape with a bond angle of 116.8° and the bond length of 1.27 \AA in the ground state. The molecule is planar and belongs to the C_{2v} symmetry. The three oxygen atoms are in different chemically environments. One site consists of the central oxygen atom (O_C), and it is in the center of the V. The other ones consist of two terminal oxygen atoms, O_T . The distinction between them can be observed in the XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) spectra by the energy separation of the O $1s^{-1}$ core orbital from O_C and O_T atoms of 4.6 eV [1, 2]. The peak width of $O_C 1s^{-1}$ is larger than $O_T 1s^{-1}$, 0.75 and 0.63 eV, respectively.

The molecular electronic configuration on the ground state is written as:

core: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$

valence: $3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2 5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 4b_2^2 6a_1^2 1a_2^2$

empty orbital: $2b_1^0 7a_1^0 5b_2^0$

where the inner molecular orbital (MO) $1a_1$ corresponds to the $1s$ orbital from the O_C . And the degenerated MO orbital $2a_1$ and $1b_2$ are even and odd combinations of $1s$ orbital of O_T atoms, respectively. The inner valence orbitals, $3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2$, are O $2s$ like orbitals. The orbitals $1b_1$, $1a_2$ and $2b_1$ are out-of-plane, and the $5a_1$, $4b_2$ and $6a_1$ are in- plane π orbitals, where $2b_1$ and $6a_1$ have π anti-bonding character. The $3a_2$, $7a_1$ and $5b_2$ orbitals are σ anti-bonding character [3, 4, 5].

2. The ozone production

The ozone gas is produced by an electric discharge of pure O₂ using a commercial ozonizer [6]. The O₂ gas enters the generator and goes through a high electric field, where some molecules can be broken. This reaction in O₂ produces the ozone, O₃. The yield of this process produces a mixture of 10% of ozone and 90% of oxygen. This amount of ozone is not sufficient to do good spectroscopy. Therefore, another stage to improve the O₃ samples is necessary, and it is called “purification of ozone”. A sketch of the experimental set-up is shown in Fig. 1.

The high reactivity of ozone requires the use of neutral material to build the system and produce ozone, such as Pyrex, flexible tubes of PTFE, Viton, etc. To produce ozone it is necessary to use high-purity O₂, a commercial gas cylinder, which is joined to the ozone generator; a cooling system to separate the oxygen and ozone molecules, one reservoir to store the samples and one efficient vacuum system with a cooling trap system included for security. All the connections are made by heating the PTFE tubes and pushing them against valves, connectors, etc. This type of connection links the system to the primary vacuum ($\approx 10^{-3}$ mbar). The gas flux between the generator and the purification system is controlled by the flux meter (0.2-2.5 lpm (liter per minute)). The flux control is very important because the pressure inside the system can rise rapidly and increase the risk of explosion. The purification system consists of a Pyrex U-tube where the O₂/O₃ mixture will be trapped in liquid phase. A security procedure must be followed to avoid fire or explosion inside the vacuum pump. The pumps need to be protected by heated MnO₂ granules which act as a catalyst to break the ozone molecules and, in addition, liquid nitrogen traps.

The system is pumped continuously. The purification of ozone is realized by passing the oxygen/ozone mixture through a U-tube glass that can be cooled externally with liquid nitrogen. At the liquid nitrogen temperature (-196 °C) both oxygen (boiling point -182.8 °C) and ozone (boiling point -111.7 °C) get trapped and can be seen as violet liquid inside the U-

tube. Generally, about 12 minutes is enough time to produce ozone in the generator. This point is crucial because the production for a long time can increase the pressure of the system and can result in an explosion. There are other parameters that must be observed in order to avoid problems: the oxygen pressure inside the cylinder should be around 1 *atm*, higher pressure can damage the ozone generator; the gas flux must be 0.5 *lpm*, approximately, and the pressure inside the system can not be over 20 *mbar*. In resume, the most important precaution that must be taken in order to avoid explosions is to keep the pressure inside the system as low as possible.

When some amount of liquid is obtained in the ozonizer, it is turned off and the purification process will start. The separate process is done by cooling and heating the sample inside U-tube. It is used one platform that moves up and down to put in contact the sample hold with liquid nitrogen reservoir. When the sample reaches the boiling point of oxygen, the oxygen evaporates and can be pumped out. After that the reservoir that contains liquid nitrogen is moved up to freeze the sample again. This cooling and heating procedure is repeated three or more times in order to obtain a pure ozone sample.

The purified liquid ozone is warmed up and filled into a glass reservoir which is connected with the experimental chamber. In order to refill the glass reservoir the connection to the pumps is shut and the liquid is heated up, while monitoring the pressure in the system. Stainless steel proved to be sufficiently inert to prevent ozone from dissociating during the inlet into the experimental chamber. Some care must be shown concerning the diameter of the needle used to inlet the gas in the chamber (that needs to be bigger than usual). The experimental data revealed that following this procedure a gas mixture with more than 90% ozone could be trapped in the system [7, 8]. In Fig. 2 the signal from the O₂ contamination can be compared to the O₃ signal. The spectrum of O1s⁻¹→π* excitation in the total ion yield spectrum from the ozone sample is shown. The O₂ contamination is hard to see, it is appears

like a small shoulder at 530.8 eV photon energy, the $O1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ excitation from oxygen.

Explosions can never be excluded, so it is important to surround the glass U-tube containing the liquid ozone with a Plexyglass box to prevent pieces of glass from injuring anybody. Since ozone is sensitive to visible and UV-light, covering the whole inlet system with non-transparent foil increases the lifetime of the liquid and the gaseous sample.

3. Conclusion

It is very important in spectroscopic studies to have pure samples. In order to separate the contributions coming from ozone from those of the major contaminant, oxygen, which is also composed of oxygen atoms, it is necessary to have very pure ozone sample. With the home made system described above it is shown that is not easy but it is possible to produce a pure ozone sample.

Acknowledgement

We are grateful for financial support from the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), FAPESP-Brazil and CNPq-Brazil. We also thank the help from LNLS staff.

References

1. M. S. Banna, D. C. Frost, C. S. McDowell, L. Noodleman, B. Wallbank, *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 213 (1977).
2. K. Wiesner, *Electronic Structure and Core-Hole Dynamics of Ozone. Synchrotron radiation based studies and ab-initio calculations.*, Ph.D. Thesis, Uppsala University, Sweden, 2003.
3. T. Gejo, K. Okada, T. Ibuki, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4598.
4. P. Decleva, G. De Alti, A. Lisini, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 367.
5. Y. Ohtsuka, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* **332** (2007) 262.

6. Labo ozone-250, Asahi-Rika Glass Industry Co-Ltd Japan

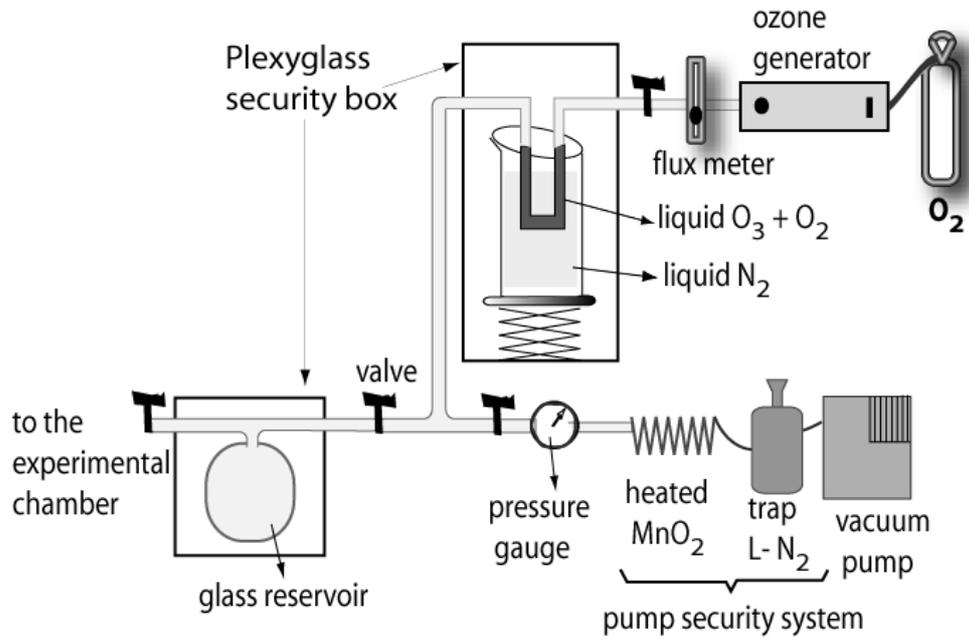
7. H. Couto, A. Mocellin, C.D. Moreira, M.P. Gomes, A. Naves de Brito, M.C.A. Lopes, J. Chem. Phys. 124 (2006) 204311.

8. A. Mocellin, M.S.P. Mundim, L.H. Coutinho, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, J. Elect. Spec. Relat. Phenom. 156 (2007) 245.

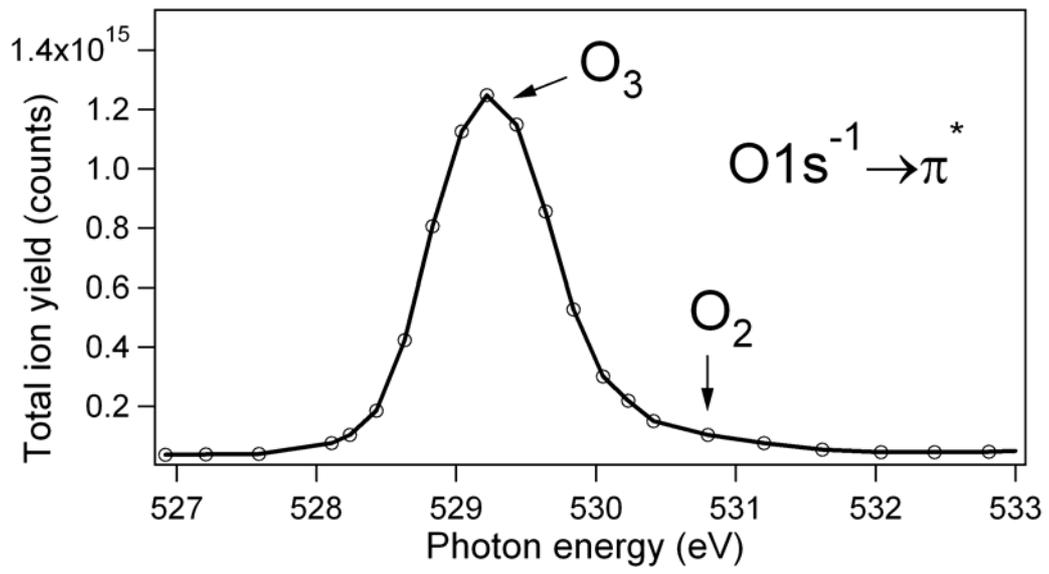
Figure Caption:

Fig. 1: A schematic view of the ozone generation set-up.

Fig. 2: The O₂ contamination in the O1s⁻¹→π* excitation in the total ion yield spectrum from ozone sample.



How to produce a pure ozone sample? A. Mocellin, et al.



How to produce a pure ozone sample? A. Mocellin, et al.