

*Espectroscopia de Multicoincidência  
Aplicada ao Estudo da  
Fotofragmentação de Moléculas  
Poliatômicas*

Maria Suely Pedrosa Mundim

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília  
como requisito para obtenção do Título de  
Doutora em Física

Orientadores  
Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito  
Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza

Universidade de Brasília  
Brasília – 2007

Aos meus pais  
Francisco (em memória) e Olívia Pedroza,  
por terem feito de nós uma  
verdadeira família.

## Agradecimentos

Gostaria de expressar meu agradecimento ao Prof. Arnaldo Naves de Brito pela confiança e orientação do presente trabalho. Sua competência profissional e objetividade conseguiram dar um rumo aos meus constantes desvarios.

Ao Prof. Gerardo Gerson Bezerra de Souza, meu primeiro orientador e responsável por introduzir-me nesta área de pesquisa, meu agradecimento especial. Em seu laboratório no Instituto de Química da UFRJ aprendi que é possível fazer pesquisa séria e competente mesmo não tendo as melhores condições objetivas.

Ao Prof. Nestor Correia, grande amigo e companheiro das longas noites de tomada de dados na linha de luz. O trabalho com o tiofeno foi proposto por ele e a sua ajuda nas interpretações dos espectros foi de fundamental importância.

Aos meus amigos do Rio: Heloisa, Luiza, Cássia, Rosana (*“Mulheres de Impacto”*), Fred, Aldo, Anibal, Lucas, Joselito, Wely, Ângela, João Otávio, Lourença, Pedro Pascutti e tantos outros que me adotaram e me ajudaram o tempo todo e por tanto tempo.

Da temporada na França não posso deixar de agradecer ao Prof. Paul Morin e ao Prof. Marc Simon que me receberam no LURE com carinho e atenção. À Soraia e Marcelo, Jô e Samuel que me acolheram em suas casas e tornaram minha temporada longe da família muito mais fácil.

Aos meus amigos do grupo de VUV do LNLS, Lúcia, Sergio, Gustavo, Alex, Reinaldo, Ricardo que sempre estiveram prontos a ajudar-me. Com cada um deles pude aprender um pouco mais sobre a luz síncrotron e os mistérios da interação radiação-matéria.

Ao staff do LNLS agradeço a todos sem exceção. Em especial à Simone, Paulo de Tarso, Gazeta, Roosevelt, Elaine, entre tantos outros.

Do Instituto de Física da UFBA gostaria de agradecer a meus colegas e amigos Luiz, Graça, Dioni, Arthur, Raimundo, Fritz, Edmar... Em especial, destaco as inúmeras gentilezas do Sr. Nelson e Conceição na ajuda com a burocracia acadêmica.

Do Instituto de Física da UnB agradeço aos meus colegas de grupo pela ajuda em sala de aulas durante minhas escapadas para medidas no LNLS. Meus agradecimentos especiais aos professores Pedroza, Gargano e Zilda. Ao Prof. Geraldo, devo meu retorno à Física do Estado Sólido. Pesquisar em sua campanha no LNLS é sempre gratificante e divertido. À Célia e Amanda tão gentis e prestativas mesmo quando deixávamos para última hora os trâmites burocráticos necessários ao bom andamento do curso de doutorado.

Aos amigos Márcia e Nilo, agradeço o trabalho compartilhado no LNLS com o tiofeno.

A minha companheira de laboratório e amiga Prof<sup>a</sup> Alexandra Mocellin, de ajuda inestimável nos trabalhos com o Ozônio e Tiofeno, meus agradecimentos.

Venho de uma família grande, daquelas que se faz presente em todos os momentos, agradeço a todos. Em especial, à minha mãe Olívia, Tirene, irmãos, Antonio Carlos, Sonia, Sandra, Paula, Lucy e suas respectivas famílias pelo apoio e carinho.

Aos meus filhos Bruna, Juliana, e Daniel, que cresceram vendo-me lutar pelos meus ideais, minhas desculpas pelas longas ausências, pelos projetos suspensos, pelas malas desfeitas e tantas outras coisas que tivemos de deixar para depois. Este trabalho é também de vocês.

Ao meu querido Kleber, companheiro das horas boas e ruins, das discussões científicas profícuas e de sua constante ajuda nas correções e críticas a este trabalho, meu maior agradecimento.

## Resumo

Nesta tese, a espectroscopia de massas por tempo de voo, em modo de coincidências múltiplas entre elétrons e íons, PEPICO e PEPIPICO, foi empregada para se estudar a dinâmica de fragmentação de sistemas moleculares. Utilizou-se uma estação experimental montada em uma câmara de vácuo rotatória para posicionar o espectrômetro em diferentes ângulos com relação ao vetor de polarização da luz síncrotron. Os experimentos foram realizados nas linhas SGM e TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – São Paulo.

Estudou-se a fotofragmentação do tiofeno, após sua excitação das camadas internas do C 1s e S 2p. Os resultados mostram que a molécula apresenta seletividade e diferenças entre as bordas quanto aos mecanismos de fragmentação. Na borda do enxofre 2p observou-se dominância de quebra direta da ligação química, diferentemente da borda do carbono 1s onde a fragmentação ocorre em etapas seqüenciais. A dinâmica de relaxação molecular foi investigada nas duas bordas através da análise dos espectros de rendimento parcial de duplas coincidências.

Para o ozônio analisou-se sua fragmentação na borda do O 1s. Usando um sistema de detecção de resolução temporal de 2ns foi possível obter todos os íons em coincidência, sem discriminação. Os canais de fragmentação da molécula de O<sub>3</sub> foram identificados e comparados quantitativamente através da produção parcial de íons, provenientes de coincidências simples, duplas e triplas. Os resultados mostram que a dinâmica da fragmentação é fortemente dependente do átomo excitado, oxigênio central O<sub>C</sub> ou terminal O<sub>T</sub>. Como consequência, tem-se a ocorrência de processos de dissociação ultra-rápidos quando a excitação é feita sobre o O<sub>T</sub> para o estado  $\sigma^*$ , o mesmo não acontecendo sobre o átomo O<sub>C</sub>, demonstrando assim a seletividade de sítio da molécula.

## Abstract

In this thesis, the Time of Flight Mass Spectroscopy (TOF\_MS) in multicoincidence mode, PEPICO and PEPIPICO, was used to investigate the dynamics of fragmentation in molecular systems. The TOF spectrometer was mounted inside a rotating vacuum chamber, to place the spectrometer on different angles in relation to the synchrotron polarization light. The experiments were performed at the TGM and SGM beamline of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas – São Paulo.

We studied the inner shell photofragmentation of thiophene. It was excited around the C 1s and S 2p edges and the results showed that the molecule presented selectivity and distinctive fragmentation pathways. In the sulfur 2p edge, the direct cleavage of the chemical bond dominated the fragmentation process instead of the sequential steps like carbon 1s edge. The molecular relaxation dynamics on both edges was investigated through partial double coincidences yield.

For the ozone, the analysis was done in the oxygen 1s edge. A special 1ns time resolution detection system was used and allowed to separate all ions in coincidences without discrimination. The main fragmentation channels of ozone were identified and quantitatively compared through partial ion yields of simple, double and triple coincidences. The results showed that the dynamics of fragmentation is strongly dependent of the excited atom, the central oxygen  $O_C$ , or the terminal oxygen  $O_T$ . Therefore, it was observed the ultra fast dissociation process when the excitation was done over the  $O_T$  to the  $\sigma^*$  electronic state, although the same process was not found on the  $O_C$ , demonstrating its site selectivity.

# Índice Geral

Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Índice Geral .....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xviii
Glossário .....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Fundamentos básicos da Interação Radiação Matéria	
2.1 – Introdução .....	6
2.2 – Excitação Eletrônica .....	7
2.2.1 – Fotoexcitação e Mecanismos de Relaxação .....	9
2.3 – Fotoionização.....	15
2.4 – Interpretações dos Espectros de Excitação de Carço .....	18
2.4.1 – Transições de Elétrons do Carço para Estados de Valência do tipo $\pi$ .....	20
2.4.2 – Transições de Elétrons de Carço para Orbitais de Valência do tipo $\sigma$ .....	21
2.4.3 – Estruturas de Rydberg e Misturas de Estruturas de Rydberg e Valência .....	22
2.4.4 – Fragmentação de Moléculas de Carço Excitado.....	24

## Capítulo 3 – Técnicas de Detecção e Fonte de Radiação Síncrotron

3.1 – Introdução .....	26
3.2 – Fundamentos Básicos da Espectroscopia de Massas por Tempo de Voo.....	27
3.3 – Espectroscopias de Coincidências.....	32
3.4 – Coincidências Múltiplas – PIPICO, PEPICO e PE2PICO.....	34
3.4.1 – PIPICO .....	35
3.4.2 – Excitação de Carço e a Espectroscopia de Multicoincidência .....	38
3.5 – Radiação Síncrotron.....	40
3.6 – Propriedades da Radiação Síncrotron .....	43

## Capítulo 4 – Montagem Experimental

4.1 – Introdução .....	46
4.2 – O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron .....	47
4.2.1 – Linhas de Luz Utilizadas .....	49
4.2.2 – Estação Experimental para Espectroscopia de Massas .....	55
4.3 – Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo .....	59
4.4 – Determinação de Espectros.....	61
4.5 – Análise de Espectros.....	65
4.5.1 – Espectros de PEPICO.....	66
4.5.2 – Espectros de PE2PICO .....	68



## Capítulo 5 – Estudo da Fotofragmentação de Camada Interna do Tiofeno

5.1 – Introdução .....	74
5.2 – Caracterização da Molécula de Tiofeno .....	76
5.3 – Procedimento Experimental .....	78
5.4 – Análise de Resultados .....	80
5.4.1– Espectros de NEXAFS – Borda do Carbono 1s.....	80
5.4.2– Espectros de NEXAFS – Borda do Enxofre 2p.....	85
5.5 – Medidas de Coincidências – PEPICO .....	90
5.5.1– Borda do Carbono.....	90
5.5.2 – Borda de Enxofre .....	93
5.6 – Medidas de Coincidências – PE2PICO .....	97
5.7 – Conclusões.....	104

## Capítulo 6 – Estudo da Dissociação Seletiva do Ozônio

6.1 – Introdução.....	105
6.2 – Absorção de Fótons de Alta Energia e Relaxação Molecular .....	106
6.3 – Procedimento Experimental para a Produção de Ozônio .....	110
6.3.1 – Processo de Produção e Purificação de O <sub>3</sub> .....	112
6.4 – Descrição da Montagem Experimental no LNLS.....	115
6.5 – Tratamento de Dados .....	117

6.6 – Análise de Resultados.....	118
6.7 – Conclusões.....	125
Capítulo 7 – Conclusões e Perspectivas.....	127
Referências.....	131
Anexos .....	137

## Índice de Figuras

- Figura 2.1 – Espectro de rendimento de fluorescência. No segundo gráfico destaca-se o rendimento de fluorescência para átomos leves,  $Z < 20$  u.a., cujo percentual de fluorescência é inferior a 10%.....9
- Figura 2.2 – Esquema representativo dos orbitais moleculares.....11
- Figura 2.3 – Processos de relaxação Auger molecular  $(AB)^*$  e Auger atômico  $(A+B^*)$  após dissociação dita ultra-rápida:  $(AB)$  corresponde à molécula em seu estado fundamental;  $*$  corresponde ao estado excitado;  $+$  corresponde ao estado ionizado.....12
- Figura 2.4 – Mecanismos de relaxação Auger após excitação de camada interna. XAS - corresponde à espectroscopia de absorção de raios-X; XPS – corresponde à espectroscopia de fotoelétrons de alta energia (Raios-X); UPS - corresponde à espectroscopia de fotoelétrons de energia correspondente à camada de valência (Ultra-violeta).....14
- Figura 3.1 – Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo (TDV), desenvolvido pelo Laboratório de Impacto de Elétrons e Fótons do Instituto de Química da UFRJ <sup>27</sup> .....28
- Figura 3.2 – Espectro de PEPICO e PIPICO do ozônio: (a) - espectro PEPICO com as atribuições em massa dos fragmentos; (b) – detalhe do espectro de PIPICO para os pares  $[(O^+/O_2^{2+}) + O^+]$  e  $[O^{2+} + (O^+/O_2^{2+})]$ .....37
- Figura 3.3– Padrão de emissão de um elétron em órbita circular, circulando com velocidade  $v$  ( $v/c \approx 1$ ).....42

- Figura 3.4 – Luz síncrotron gerada pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas – SP.....43
- Figura 3.5 – Produção de luz síncrotron: A luz branca emergindo de um anel de síncrotron contém um largo espectro de luz que vai do infravermelho aos Raios-X duros. A separação da luz branca em comprimentos de onda específicos é feita por instrumentos óticos denominados monocromadores.....44
- Figura 3.6 – Gráfico comparativo entre os diferentes elementos de inserção. Os termos abreviados correspondem respectivamente: *BM* - *Bending Magnets*; *W* – *Wiggler*; *U* – *Undulator*<sup>46</sup> ..... 45
- Figura 4.1 – Fotografia panorâmica do anel de luz síncrotron. A região central coberta por placas de concreto constitui o anel de armazenamento. A região em forma de elipse no interior do anel corresponde ao anel injetor (*booster*). O acelerador linear (LINAC) é subterrâneo e conecta-se ao anel através do booster. As linhas de luz saem do anel central e podem ser identificadas na figura pelos tubos metálicos correspondentes às suas linha de vácuo.....47
- Figura 4.2 – Esquema do anel de síncrotron. O LINAC é subterrâneo e constitui a região de aceleração linear do feixe de elétrons. O BOOSTER constitui o anel injetor e o STORAGE RING, o anel de confinamento. Os elementos de desvio de feixe “ *bending magnets*” estão colocados no início de cada parte curva seguidos pelos elementos de focalização como os quadrupolos e sextupolos.....48
- Figura 4.3 – Distribuição de fluxo para as diferentes linhas do LNLS.....49
- Figura 4.4 – Distribuição das linhas de luz em operação no LNLS.....50
- Figura 4.5 – Feixe branco que atravessa o interior da estação de trabalho para espectroscopia de massas do LNLS com fendas de 500 micra.....52

- Figura 4.6 – Desenho da linha de luz TGM – A linha é composta por sistemas de fendas localizadas na entrada e saída do monocromador; espelhos de focalização na entrada do filtro de harmônicas (filtro de Ne) – (espelho 2) e na entrada da câmara de amostra - (espelho 3).....53
- Figura 4.7 – Fotografia da linha de filtro de harmônicas. O filtro de harmônicas está montado entre duas fendas localizadas entre a saída do monocromador e o espelho de focalização para a câmara de amostra. Para garantir o confinamento do gás nesta região em alta pressão, o sistema está conectado por capilares e munido de um sistema de bombeamento diferencial com sistema de válvulas pneumáticas de fechamento ultra-rápido.....54
- Figura 4.8 – Fotografias da Estação Experimental para espectroscopia de massas por tempo de voo instalada na linha SGM do LNLS. (a) Visão panorâmica da estação com seus constituintes: sistema de admissão de amostras, câmara de vácuo, sistema de detecção e análise. (b) Detalhe da câmara rotatória na configuração de  $54,7^\circ$  do eixo de simetria do TDV com o vetor de polarização da luz.....56
- Figura 4.9 – Esquema da câmara rotatória com relação ao vetor de polarização da luz. Espectrômetro de massas por tempo de voo (TDV) posicionado em duas possíveis configurações de detecção: a) o eixo do TDV é paralelo ao vetor de polarização; b) o eixo do TDV é perpendicular ao vetor de polarização da luz.....57
- Figura 4.10 – Espectrômetro de massas por tempo de voo (TDV) com eletrônica de aquisição e controle.....60
- Figura 4.11 – Espectrômetro de massas por tempo de voo. As dimensões são dadas em mm e estão referidas ao centro de colisão.....60
- Figura 4.12 – Espectros de rendimento iônico total (TIY) e parcial (PIY) da molécula de ozônio e fragmentos  $O_2^+$  e  $O_3^+$ . Os espectros foram obtidos na linha TGM - LNLS, na região de energia da camada de valência (12-14 eV). Os dados

- foram re-escalados para apresentar as intensidades máximas das três curvas dentro de uma mesma ordem de grandeza e facilitar a comparação qualitativa entre os espectros de TIY e PIY.....63
- Figura 4.13 – Espectros de multico incidência da molécula de  $O_3$ . (a) PEPICO - coincidência elétron-íon, b) PE2PICO - coincidência elétron-íon-íon; (c) PE3PICO - coincidência elétron-íon íon íon. Em (b), as cores representam as intensidades, que aumentam do vermelho para o azul; em (c), temos para cada íon as contagens de coincidências triplas projetadas sobre o eixo dos tempos de vôo.....64
- Figura 4.14 – Espectro de PEPICO da molécula de água deuterada – Espectro obtido na linha SGM do LNLS.....68
- Figura 4.15 – Espectro de PE2PICO da molécula de CO para o par de fragmentos  $C^+/O^+$ . Neste caso a reta contida na figura de coincidência possui inclinação igual a -1.....70
- Figura 4.16 – Espectros de PE2PICO da molécula da água deuterada obtidos na linha SGM do LNLS ( $E= 535.0$  eV). O primeiro gráfico, da esquerda para direita, representa dissociação em dois corpos, o segundo e o terceiro correspondem à separação atrasada de cargas. O quarto espectro corresponde ao resultado de uma ionização tripla e se assemelha em termos de inclinação ao processo de dois corpos. A discriminação apresentada neste caso deve-se ao excesso de energia cinética de saída dos fragmentos.....73
- Figura 5.1 – Molécula de tiofeno – possui estrutura plana em sua conformação de equilíbrio e simetria  $C_{2v}$ .....77
- Figura 5.2 – Espectro de Rendimento Iônico Total da molécula de tiofeno na região de excitação do C1s. Dado obtido na linha SGM do LNLS – Campinas – SP.....81

- Figura 5.3 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial I - Dados em u.a.:  $H^+(m/q=1)$ ,  $C^+(m/q=12)$ ,  $C_2^+(m/q=24)$ ,  $S^+(m/q=32)$ ,  $C_3H_3^+(m/q=39)$  e  $CHS^+(m/q=45)$ .....83
- Figura 5.4 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial II. Dados em u.a.:  $CH^+(m/q=13)$ ,  $C_2H_2^+(m/q=26)$ ,  $C_4H_i^+(m/q=48-52)$ ,  $C_2H_iS^+(m/q=57-59)$ ,  $C_3H_iS^+(m/q=69-61)$  e  $C_4H_4S^+(m/q=86)$ .....84
- Figura 5.5 – Espectros de rendimentos iônicos parciais (*Branching Ratios*) -  $H^+$ ,  $CH_i^+$ ,  $C_2H_i^+$ ,  $S^+$ ,  $C_3H_i^+$ ,  $CH_iS^+$ ,  $C_4H_i^+$ ,  $C_2H_iS^+$ .....84
- Figura 5.6 – Espectros de Rendimento Iônico Total - borda S 2p. A molécula apresenta separação spin-órbita de 1,2 eV, cujos potenciais de ionização correspondem aos pontos 7 e 8.....86
- Figura 5.7 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial - borda S 2p para os íons mais abundantes,  $C^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $S^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $CHS^+$  e,  $C_2H_2S^+$ .....88
- Figura 5.8 – Espectros de *Branching Ratios* para os íons,  $C^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $S^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $CHS^+$  e,  $C_2H_2S^+$ .....89
- Figura 5.9 – Espectro de PEPICO da molécula  $C_4H_4S$  – Energia de excitação 247,5eV, correspondente à transição  $C1s^{-1} \rightarrow \pi^*(4b_1)$ .....91
- Figura 5.10 – Espectros de PEPICO da molécula  $C_4H_4S$  com variação de energia do fóton.....92
- Figura 5.11 - Espectro de PEPICO, sob a ressonância a  $S2p \rightarrow \pi^*$  (166,9 eV) com as atribuições em massa.....94
- Figura 5.12 – Espectros de PEPICO, com variação de energia do fóton – borda S 2p. A energia cresce da base (155,9 eV) para o topo (212,9 eV). Destacamos variações significativas para os fragmentos de razão  $m/q = 26, 36, 45, 50, 58, 84$  (em u.a.).....95

- Figura 5.13 – Espectro de PE2PICO da molécula  $C_4H_4S$  sob a ressonância  $C1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Os grupos de fragmentos, referidos como  $XH_i$ , são formados por um átomo pesado (X) ligado a um ou mais átomos de hidrogênio. As figuras formadas neste espectro correspondem aos mapas de correlação temporal e suas formas estão associadas à distribuição de energia cinética entre os fragmentos.....97
- Figura 5.14 – Espectros de PE2PICO sob a transição  $C1s \rightarrow \pi^*$  (285,4eV). As figuras *a, b,c,e* correspondem a descaimentos seqüenciais enquanto *d,f* correspondem à quebra direta das ligações químicas.....99
- Figura 5.15 – Projeção de PE2PICO para o íon  $H^+$ . Observa-se que a maior coincidência ocorre com o íon  $C^+$ .....101
- Figura 6.1 - Fotografia do aparato de produção e purificação de  $O_3$ .....110
- Figura 6.2 – Sistema de produção de ozônio de alta pureza.
- 1- Cilindro de  $O_2$  com regulador de pressão;
  - 2 - válvulas de vidro para regulação de fluxo;
  - 3- bomba de vácuo;
  - 4 - ozonizador comercial;
  - 5 - fluxômetro;
  - 6- tubo em U para deposição de gases quando liquefeitos;
  - 7- reservatório de  $N_2L$  para resfriamento do tubo em U;
  - 8 - plataforma de altura variável;
  - 9- Caixa acrílica de proteção;
  - 10 - balão de vidro pirex para depósito de  $O_3$  purificado;
  - 11 - caixa acrílica de proteção;
  - 12 - medidor de pressão;
  - 13 - armadilha de  $N_2L$ ;
  - 14 - armadilha de  $MnO_2$  com controlador de temperatura;
  - 15- estação de trabalho.....112



- Figura 6.3 – Fotografia do ozônio liquefeito no tubo em U do sistema de produção. O  $O_3$  liquefeito apresenta coloração azul-violeta.....115
- Figura 6.4 – Espectro de Rendimento Iônico Total medido no LNLS - Linha SGM. As ressonâncias principais são atribuídas: (1)  $O_T s^{-1} \rightarrow \pi^*$ , (2)  $O_C s^{-1} \rightarrow \pi^*$ , (3)  $O_T s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ , (4) região próxima ao limiar de ionização do  $O_T 1s^{-1}$  .....118
- Figura 6.5 – Espectro de coincidência simples (PEPICO) do ozônio medido, sob a ressonância  $O_T 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  (529.4 eV). Observamos quatro picos principais correspondentes aos íons  $O_3^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$  e  $O^{++}$  de razão massa/carga 48, 32, 16 e 8 u.a., respectivamente.....121
- Figura 6.6 – Espectros de PE2PICO sob a ressonância  $O_T 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Os pares  $O_2^+/O^+$  (lado esquerdo) e  $O^+/O^+$  (lado direito) foram formados a partir da ionização de camada interna da molécula de  $O_3$  .....12

## Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Potenciais típicos do espectrômetro de massas por tempo de voo. O modo de eficiência de coleção foi o adotado em nossos experimentos.....	58
Tabela 5.1 – Atribuições das ressonâncias principais na borda C 1s - As atribuições foram feitas considerando as transições permitidas por dipolo elétrico na região de ionização do C 1s <sup>-1</sup> .....	82
Tabela 5.2 – Rendimento parcial de dupla coincidência (Partial Double Coincidence Yield-PDCY). Os pares de íons em coincidência estão dispostos nas colunas 1 e 2. As intensidades dos espectros nas bordas de excitação C1s $\pi^*$ e S2p $\rightarrow \pi^*$ estão apresentadas nas colunas 3 e 5. Os resultados para regiões acima das bordas de ionização C1s e S2p estão dispostos nas colunas 4 e 6, respectivamente.....	102
Tabela 6.1 – Rendimentos Relativos dos Canais de Fragmentação do Ozônio. Os números em parênteses correspondem às energias dos fótons indicados na Figura (6.4).....	123

## Glossário

BM	Bending Magnets - Elemento de inserção magnético formado por dipolos
c	Velocidade da luz
CD	Concerted Decay
CI	Configuração de Interação
CLAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
CPr	Cristalografia de proteínas
DCS	Deferred Charge Separation
EC	Energia Cinética
EPEE	Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analyses
FOG	Força do Oscilador Generalizado
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LINAC	Linear Accelerator
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LS	Luz Síncrotron
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
N2L	Nitrogênio Líquido
OM	Orbital Molecular
PEPICO	Photoelectron Photoion Coincidence
PDCY	Partial Double Coincidence Yield
PIPICO	Photoion Photoion Coincidence
PEPIPICO ou	

PE2PICO	Photoelectron Photoion Photoion Coincidence
PI	Potencial de Ionização
PIY	Partial Ion Yield
SAXS	Small Angle X Ray Scattering
SD	Secondary Decay
SGM	Spherical Grating Monochromator
SL	Synchrotron Light
TDV	Tempo de Vôo
TEY	Total Electron Yield
TGM	Toroidal Grating Monochromator
TIY	Total Ion Yield
TPEPECO	Threshold Photoelectron Photoelectron Coincidence
TPEPICO	Threshold Photoelectron Photoion Coincidence
TOF	Time of Flight
TV	Term Value
u.a.	Unidades Atômicas
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
U	Undulator - Elemento de inserção magnético do tipo ondulator
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UVV	Ultravioleta de vácuo
VT	Valor do termo
W	Wiggler – Elemento de inserção magnético
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Dffraction

# Capítulo 1

## Introdução

A proposta básica da presente tese consiste no estudo de fragmentação molecular induzida pela interação de fótons de alta energia. Buscamos correlacionar os mecanismos de fragmentação iônica com os estados eletrônicos da molécula acessados seletivamente com luz monocromática. Nossa ênfase está centrada em processos relacionados com a excitação de elétrons de camadas internas. Para acessar estados eletrônicos de diferentes valores de energias e de forma contínua, utilizamos como fonte de excitação a luz síncrotron, selecionada através de monocromadores dentro de uma região correspondente a raios-X moles (100 eV-1000 eV). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – São Paulo – Brasil. Utilizamos um espectrômetro de massa por tempo de voo (TDV) para coleccionar e identificar os diferentes íons produzidos através da interação dos sistemas moleculares com a radiação ionizante.

Utilizamos como técnica de análise a espectroscopia de multicoincidência entre elétrons e íons. Dados de literatura mostram que estados excitados em moléculas têm tempo de vida muito curto e grande probabilidade de ionização. As moléculas poliatômicas, em especial, mesmo quando excitadas abaixo dos limiares de ionização, tendem a ionizarem-se rapidamente, pois possuem, em sua maioria, estados excitados dissociativos. A complexidade de seu estudo torna-se maior no caso em que ocorrem ionizações múltiplas. Os íons de cargas múltiplas, na maior parte das vezes, também são instáveis e se dissociam gerando espécies menores e mono carregadas. Técnicas convencionais de espectroscopia de massa são pouco eficientes na caracterização e identificação de processos de fragmentação, pois não são capazes de separar íons que possuam a mesma razão massa/carga. Além disso, a espectroscopia de massa convencional não permite observar a cronologia dos eventos. Utilizamos na presente tese a espectroscopia de massas em modo de coincidência com elétrons, PEPICO (*photoelectron photoion coincidence*) e íons, PE2PICO (*photoelectron photoion photoion coincidence*). Demonstramos no

presente trabalho sua eficácia para o estudo da dinâmica de fragmentação tanto para sistemas homo-nucleares como para sistemas poliatômicos.

Mais especificamente, investigamos a dinâmica de fragmentação das moléculas de Tiofeno e da molécula de Ozônio, de fórmula química  $C_4H_4S$  e  $O_3$ , respectivamente.

O primeiro sistema estudado, o tiofeno, é um composto heterocíclico de estrutura plana bastante semelhante, eletronicamente, à molécula de benzeno. Em termos estruturais constitui o oligômero primário (de estrutura mínima) para a formação de polímeros conhecidos como politiofenos. Importantes investigações sobre esta molécula são conduzidas em fase condensada e em regiões de energia correspondente à excitação de camada de valência. Trabalhamos na presente tese com a molécula em fase gasosa, visando entender aspectos eletrônicos relacionados à molécula isolada. Contudo, nosso interesse futuro estende-se também ao estudo de fotofragmentação do sistema em fase condensada, tanto estruturado na forma de polímero puro como, como em estruturas dopadas com metais do tipo Au, Ag e Pt. Esses compostos quando dopados passam a apresentar comportamento semicondutor, tornando-os potencialmente utilizáveis em dispositivos de microeletrônica.

Realizamos as medidas de fotoionização da molécula de tiofeno nas regiões de energia correspondentes às bordas de ionização de elétrons pertencentes aos orbitais correspondentes ao S 2p e ao C 1s. Utilizamos um espectrômetro de massas por tempo de voo (TDV) montado em uma câmara de vácuo capaz de ser girada perpendicularmente à direção de propagação da luz síncrotron, permitindo o posicionamento do TDV em diferentes ângulos com relação ao vetor de polarização. Com isto foi possível investigar efeitos de anisotropia na distribuição dos fotofragmentos.

Analizamos a dinâmica de fotofragmentação através dos espectros de rendimentos iônicos parciais e de dados de PE2PICO. A utilização desta técnica para moléculas poliatômicas contendo enxofre é inédita na faixa de energia de energia estudada. Nos resultados apresentados no presente trabalho, mostramos

que a molécula de tiofeno se fragmenta de forma distinta em função da energia de excitação apresentando assim seletividade de sítio. Demonstramos através das análises de PE2PICO que a molécula relaxa seguindo diferentes mecanismos. Quando o C 1s é excitado, a tendência geral da molécula é a de quebras sucessivas de diversas ligações químicas quando comparada com a borda do S 2p. Isto mostra que excitações na borda do C1s privilegiam a formação de íons multicarregados conduzindo a molécula a uma maior atomização, provavelmente devido a uma forte repulsão Coulombiana.

A molécula de ozônio foi o nosso segundo sistema de estudo. Esta molécula constitui um dos gases mais importantes para a manutenção dos seres vivos na Terra. Em altas concentrações na atmosfera é tóxico à respiração humana, chegando a ser letal em grandes proporções. Contudo, a radiação ultravioleta (U.V.) emitida pelo sol e danosa à pele e aos tecidos humanos mais profundos, são atenuadas através da absorção desta radiação pelas moléculas de ozônio presentes na estratosfera terrestre. O conhecimento dos mecanismos de absorção, relaxação e posterior fragmentação desta molécula são de extrema importância para entendermos a fotoquímica da atmosfera. Apesar de ser constituída por apenas três átomos de oxigênio, ela apresenta comportamento atípico para sistemas moleculares constituídos por poucos elétrons. Em sua conformação de equilíbrio, a posição relativa entre os oxigênios define uma figura semelhante à letra V. Um oxigênio ocupa o vértice da letra – oxigênio central ( $O_C$ ) enquanto os outros dois oxigênios estão localizados em suas extremidades – oxigênios terminais ( $O_T$ ). Nesta tese estudam-se os canais de dissociação do ozônio após sua excitação na região de energia correspondente ao orbital 1s do átomo de oxigênio. Utilizando um sistema de detecção ultra-rápido (1ns) foi possível observar o par  $O^+/O^+$ , sem discriminação, em coincidência temporal. Nossos resultados mostram a ocorrência preferencial de processos ultra-rápidos. Ou seja, a molécula se dissocia em fragmentos menores, demonstrando que o movimento entre os núcleos ocorre em tempos característicos ao movimento dos elétrons. Outra característica observada foi a seletividade de sítio atômico na molécula, visto que os padrões de fragmentação diferem quando a excitação é feita sobre o oxigênio central ou o oxigênio terminal.

Em síntese, na presente tese as espectroscopias de massa convencional e de coincidência, conjugadas com os efeitos de anisotropia provocados pela radiação polarizada, são utilizadas para estudar os processos de fragmentação em compostos moleculares. Observando as diferenças de padrão nos espectros de massas e coincidência busca-se identificar as rotas de fragmentação seguidas pelas moléculas nos processos de relaxação. Adotamos como procedimento, investigar as curvas de rendimento iônico total (*Total Ion Yield*) e parcial (*Partial Ion Yield*), na vizinhança das bordas de ionização dos elétrons de camada interna. Investigamos os sistemas na região de energia correspondente às bordas de ionização do C 1s, S 2p e O 1s. Para as medidas de absorção do S2p utilizamos um monocromador do tipo toroidal (*Thoroidal Grating Monochromator - TGM*) capaz de varrer o espectro de energia no intervalo de 12 eV a 330 eV. Para investigar a região de ionização do C 1s e O1s utilizamos o monocromador do tipo esférico (*Spherical Grating Monochromator - SGM*) cuja varredura em energia está compreendida entre 240 eV a 1,5 keV.

O conteúdo do presente trabalho está organizado da seguinte forma:

- O segundo capítulo está dedicado aos fundamentos básicos da interação radiação matéria;
- No terceiro capítulo discute-se a espectroscopia de massas e coincidências onde se inclui a fonte de radiação síncrotron e o espectrômetro de massas por tempo de voo;
- O quarto capítulo é dedicado à montagem experimental utilizada para realizar os experimentos;
- O quinto capítulo trata da espectroscopia da molécula de tiofeno;
- O sexto é dedicado à espectroscopia da molécula de ozônio;
- O sétimo capítulo está reservado às conclusões e perspectivas futuras de trabalho.



Apresentamos na forma de anexos os artigos publicados durante o decorrer do programa de doutoramento.

## Capítulo 2

# Fundamentos Básicos da Interação Radiação Matéria

O objetivo do presente capítulo é apresentar alguns conceitos, modelos e terminologias usadas no desenvolvimento do trabalho de tese. As discussões que se seguem são levadas em um nível teórico básico suficiente para interpretar os resultados experimentais encontrados. Textos de mecânica quântica apresentam a estrutura formal abordada e podem ser encontrados na literatura especializada<sup>1-4</sup>.

### 2.1 – Introdução

Quando átomos se juntam para formar uma molécula o sistema passa a ser constituído por um conjunto de partículas positivas (núcleos) e negativas (elétrons) que interagem dinamicamente entre si e com o meio exterior. Do ponto de vista teórico, a descrição das propriedades físicas de um sistema de partículas interagentes que evolui no tempo, requer que os princípios da mecânica quântica sejam considerados. De acordo com a teoria atual, soluções são encontradas quando resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo para o sistema. Contudo, exceto para sistemas muito simples como o íon  $H_2^+$ , soluções exatas e analíticas não podem ser obtidas e assim, aproximações e métodos numéricos são utilizados. O grau de confiabilidade das aproximações é testado ao se comparar os resultados obtidos teoricamente com valores experimentais. Neste sentido, deve existir uma relação correlata entre a teoria e o experimento.

Teoricamente, o estudo de um sistema molecular é dado a partir do conhecimento da função de onda  $\psi$  que o representa. Esta função carrega informações sobre energia cinética das partículas constituintes, potenciais de atração

e repulsão entre elas e com o meio exterior e informações sobre momento angular e momento de spin. A função onda molecular  $\psi$  é descrita dentro da teoria do orbital molecular (OM) e a partir do modelo de partícula independente<sup>4</sup>. A solução da equação de Schrödinger para o sistema utiliza uma série de aproximações capazes de separar o movimento nuclear do movimento eletrônico, sendo a mais utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer. A solução da parte eletrônica da função de onda molecular define o potencial que atua sobre os núcleos. Se calcularmos a energia eletrônica para diferentes arranjos dos núcleos (parametricamente) é possível definir a superfície de energia potencial (SEP) sobre a qual eles se movem. O conhecimento da SEP permite determinar propriedades específicas resultantes da dinâmica nuclear, como reatividade e ionização<sup>5</sup>. Contudo, a determinação da SEP é difícil e a maioria dos métodos se restringe às moléculas triatômicas. É importante notar que a complexidade dessas soluções aumenta com o número de núcleos, elétrons e nível do cálculo utilizado. Nosso trabalho estuda a ionização molecular do tiofeno e do ozônio dentro de uma abordagem experimental. Os modelos e as interpretações teóricas usadas baseiam-se na literatura especializada.

## 2.2 – Excitação Eletrônica

Quando tratamos de sistemas atômicos ou moleculares que interagem com a radiação eletromagnética, os processos de relaxação dão origem a mecanismos complexos uma vez que envolvem a interação de muitos corpos. Como exemplo, em sistemas multieletrônicos temos a existência de estados ligados super-excitados acima do primeiro potencial de ionização (PI). A descrição desses estados requer que a interação seja considerada dentro de uma abordagem que vá além do modelo de partícula independente e que inclua efeitos de muitos corpos. Adicionalmente, o decaimento desses estados é instável e de tempo de vida muito curto, o que leva a uma dinâmica de relaxação fortemente correlacionada com os estados iniciais excitados<sup>6</sup>. Problemas como esses desafiam os pesquisadores da área de física atômica e molecular e apontam para a necessidade de uma investigação conjunta entre teoria e experimento. Neste contexto, buscamos na presente tese contribuir

para a compreensão da dinâmica de fotofragmentação de moléculas através da interação dos sistemas moleculares com a luz.

Os experimentos foram realizados com diferentes moléculas em fase gasosa utilizando a luz síncrotron como fonte ionizante. Após detecção e classificação dos fotofragmentos através de um espectrômetro de massas do tipo tempo de voo (TDV), os elétrons e íons gerados no processo de relaxação, foram correlacionados temporalmente na tentativa de resgatar a memória do processo de relaxação. Essas técnicas são conhecidas na literatura como coincidência elétron-íon (PEPICO - do inglês *Photo-Electron-Photo-Ion-Coincidence*); coincidência íon-íon (PIPICO - do inglês *Photo-Ion Photo-Ion-Coincidence*) e coincidência entre o fotoelétron e vários íons surgidos em um mesmo processo (PE<sub>N</sub>PICO - do inglês *Photo-Electron-Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence*)<sup>7</sup>.

Nosso estudo focaliza se em processos de excitação de camada interna, com energia de excitação inferior a 1 keV e aplicado a sistemas moleculares constituídos por átomos de número atômico baixo. Mais especificamente, nos restringimos aos sistemas moleculares formados por átomos de H, O, C, e S. Para moléculas constituídas por esses elementos, os processos de relaxação eletrônica acontecem preferencialmente através da emissão de elétrons Auger<sup>8</sup>, uma vez que o rendimento de fluorescência para este tipo de molécula é muito pequeno. Na Figura (2.1) apresentamos um gráfico representativo que destaca as diferenças de rendimento de fluorescência nas diferentes bordas de excitação em função do número atômico.

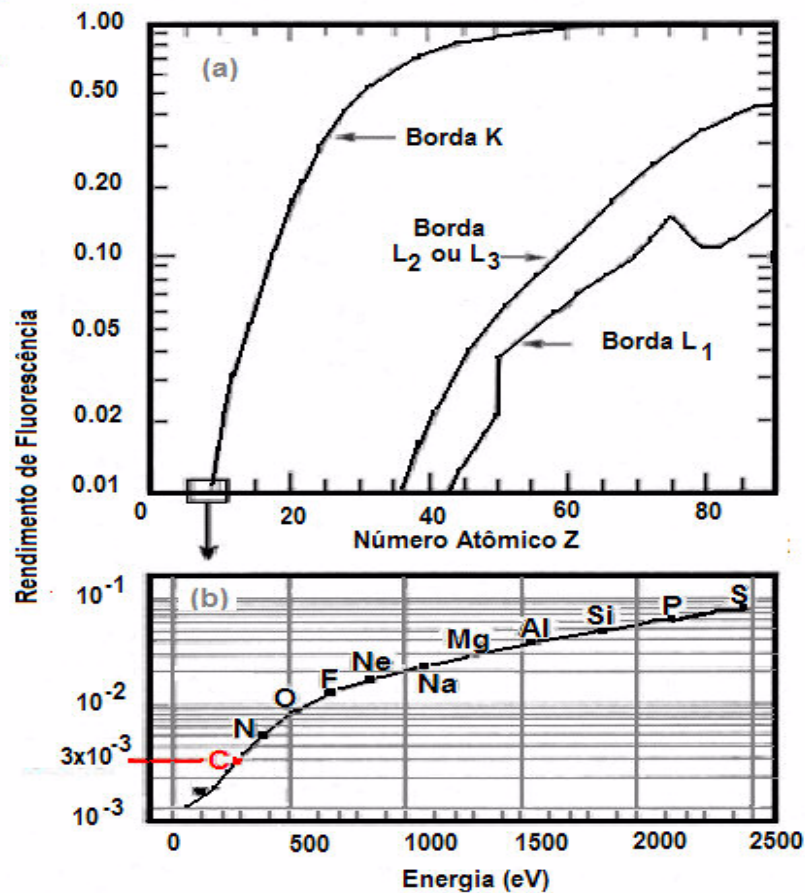


Figura 2.1 – Espectro de rendimento de fluorescência. No segundo gráfico destaca-se o rendimento de fluorescência para átomos leves,  $Z < 20$  u.a., cujo percentual de fluorescência é inferior a 10%.

### 2.2.1 – Fotoexcitação e Mecanismos de Relaxação

A excitação eletrônica de um átomo ou molécula ocorre quando esses sistemas absorvem a energia eletromagnética da luz que incide sobre eles. Esta energia é convertida em energia interna da molécula a qual é distribuída para os diferentes graus de liberdade molecular. No caso eletrônico, quantidades discretas de energia fazem com que os elétrons saiam de seus estados fundamentais e ocupem regiões de mais alta energia levando a molécula a estados metaestáveis. O tempo de permanência dos elétrons nesses estados é da ordem de  $10^{-15}$  s, bem menor que o tempo de relaxação dos núcleos atômicos,  $10^{-13}$  s.

Um sistema molecular quando excitado relaxa segundo regras de transição específicas, definidas a partir do operador Hamiltoniano do sistema e do campo de radiação da luz <sup>9</sup>. Em geral, após a absorção de luz, a molécula emite um elétron primário (efeito fotoelétrico) e decai segundo regras de transição específicas. Quando um elétron é excitado de um orbital de camada interna ele pode ocupar qualquer um dos orbitais mais energéticos vazios. A vacância formada no caroço é preenchida por elétrons de camadas eletrônicas mais externas e o excesso de energia pode promover a ejeção de um ou mais elétrons. Este tipo de processo denomina-se processo Auger, em homenagem ao físico francês Pierre-August Auger, descobridor do efeito em 1925. Para o caso de uma molécula, temos o conjunto de orbitais passíveis de ocupação após excitação de um orbital de caroço: os orbitais moleculares de valência, a série de orbitais de Rydberg e o contínuo de ionização, vejam a Figura (2.2).

Considerando a energia e a forma espacial da distribuição eletrônica dos orbitais moleculares (OM) podemos classificá-los como se segue<sup>8</sup>:

- orbitais de caroço: possuem um forte caráter atômico, são localizados e não estão envolvidos em ligações químicas;
- orbitais de valência: são deslocalizados, participam de ligações químicas, podem ser do tipo ligantes, não-ligantes e antiligantes;
- orbitais de Rydberg: possuem caráter atômico difuso e são em geral não-ligantes;
- orbitais do contínuo: localizam-se acima do nível de vácuo ( $E=0$ ) e possuem energia positiva.

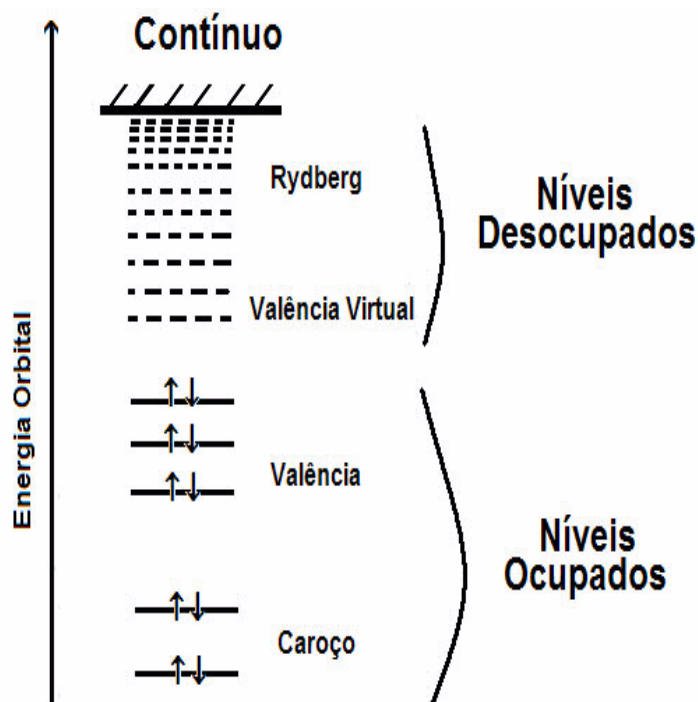


Figura 2.2 – Esquema representativo dos orbitais moleculares.

No presente trabalho, as excitações restringiram-se às primeiras camadas eletrônicas internas (1s, 2p), onde elétrons participantes dos orbitais moleculares de caroço são promovidos para orbitais virtuais vazios, em uma região de energia inferior a 550 eV. Nos casos estudados, a inexistência de orbitais intermediários entre a camada excitada e a camada de valência não permitiram observar processos de relaxação do tipo Auger cascata ocorrendo entre duas camadas internas. Nos processos de relaxação que se estabeleceram sob as condições de estudo, ou seja, baixa energia de excitação e as moléculas constituídas por elementos de número atômico pequeno (H, C, O, e S), os processos de relaxação via fluorescência foram desconsiderados, devido ao seu baixo rendimento, veja Figura (2.1).

Quando um átomo ou molécula absorve um fóton, duas vias preferenciais de relaxação eletrônica são abertas: a fluorescência e a relaxação Auger. O efeito Auger é muito rápido ( $10^{-15}$  s) e muito mais favorável que a fluorescência para moléculas que possuem número atômico ( $Z$ ) pequenos (menores que 30 u.a.) e energia de excitação inferior a 1 keV. Nesses processos, parte da energia absorvida é transferida para graus de liberdade não eletrônicos, como vibração e rotação, o

que pode conduzir o sistema à dissociação e ionização. Como exemplo de processos abertos a partir da absorção de fótons por moléculas, na Figura (2.3) são destacados os mecanismos de decaimento mais comuns para o caso de uma molécula diatômica AB.

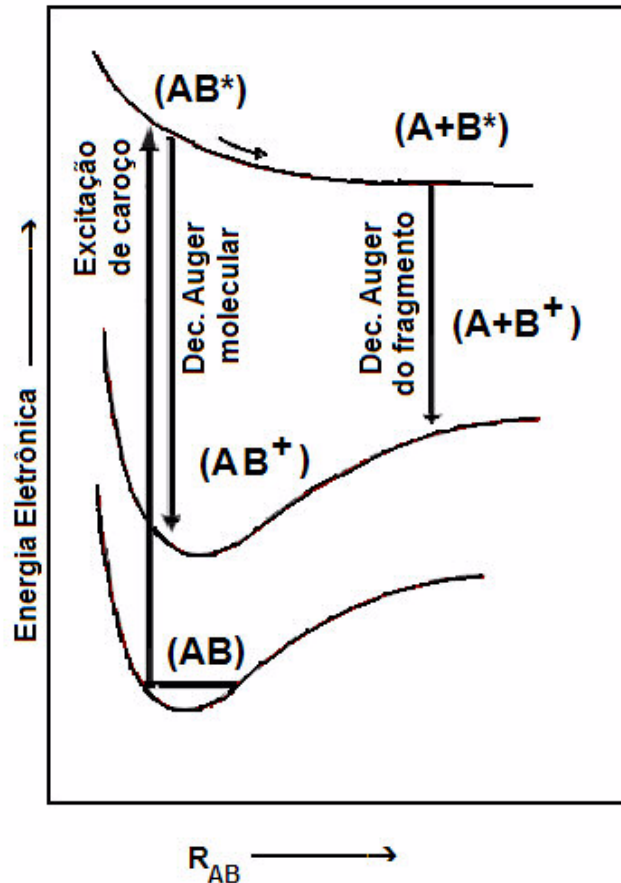


Figura 2.3 – Processos de relaxação Auger molecular  $(AB)^*$  e Auger atômico  $(A+B^*)$  após dissociação dita ultra-rápida:  $(AB)$  corresponde à molécula em seu estado fundamental; \* corresponde ao estado excitado; + corresponde ao estado ionizado.

Uma molécula ( $M$ ) após absorver um fóton de alta energia pode permanecer neutra, embora em um estado excitado ( $M^*$ ), esquematicamente,



Este caso pode dar origem a um efeito Auger conhecido como CVV (caroço – valência – valência). O processo envolve a excitação de um elétron de camada interna para algum estado de valência desocupado com posterior preenchimento do



buraco por um elétron de valência. Quando a energia do fóton contém exatamente a energia necessária para ativar a transição, o processo é dito ressonante.

Um tipo especial de relaxação Auger muito rápido consiste no preenchimento da vacância de caroço por outro elétron pertencente à mesma camada eletrônica, por exemplo, elétrons de mesmo número quântico principal 2p e 2s. Esse processo é referido como transições de Coster-Kroning<sup>10</sup>. No caso do preenchimento de elétrons de mesmo número quântico principal e mesmo número quântico de momento angular  $m_l$  (mesma subcamada,  $p_{1/2}$  e  $p_{3/2}$ , por exemplo), o processo de relaxação é mais rápido que o anterior, sendo denominado por Super-Coster-Kroning.

Dentro dos limites de nosso trabalho, nos processos de excitação e relaxação, as transições são regidas pela interação do momento de dipolo, sendo as seções de choque de excitação e ionização proporcionais a ele. De uma forma geral, os processos de relaxação do estado excitado ocorrem preferencialmente via processos Auger e estes são dominados pelos processos Auger do tipo ressonante. Ou seja,



O termo  $e^-_A$  corresponde à energia cinética do elétron Auger. Esta energia é calculada como sendo a diferença entre a energia do estado intermediário da molécula  $M^*$  e a energia do estado final do íon mono carregado  $M^+$ .

Para ilustrar os possíveis mecanismos de relaxação, apresentamos na Figura (2.4) um esquema ilustrativo sobre o decaimento Auger. Dentro deste esquema, a molécula absorve um fóton e relaxa através de diferentes caminhos. Em uma primeira aproximação, podemos considerar que os processos de relaxação são iniciados em duas situações específicas. A primeira delas tem como estado inicial de decaimento a molécula excitada e a segunda a molécula ionizada. As possibilidades de relaxação com as nomenclaturas conhecidas na literatura especializada são mostradas na referida figura. Os termos XAS, XPS e UPS correspondem às técnicas experimentais de fotoelétrons conhecidas por *X-Ray Absorption Spectroscopy*, *X-*

*Ray Photoelectron Spectroscopy e Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, respectivamente.

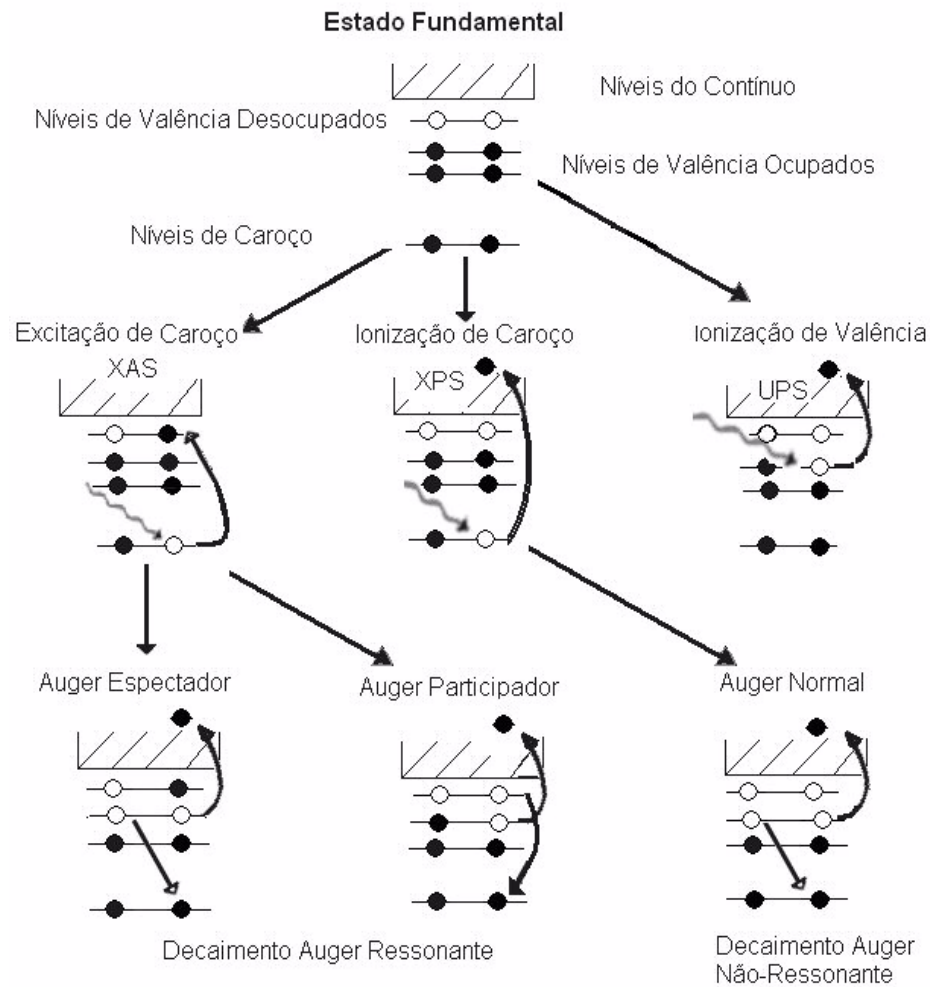


Figura 2.4 – Mecanismos de relaxação Auger após excitação de camada interna. XAS - corresponde à espectroscopia de absorção de raios-X; XPS – corresponde a espectroscopia de fotoelétrons de alta energia (Raios-X); UPS – corresponde a espectroscopia de fotoelétrons de energia correspondente à camada de valência (Ultra-violeta).

Formalmente, a probabilidade de transição de um estado inicial  $i$  para um estado final  $f$  é proporcional ao elemento de matriz de dipolo elétrico, o qual é expresso por,

$$P_{if} \propto |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2. \quad (2.3)$$

Onde,  $\mathbf{e}$  corresponde ao vetor de polarização da radiação, no caso do LNLS a radiação é linearmente polarizada no plano da órbita, e  $\mathbf{r}$  correspondente ao vetor de posição dos elétrons.

Dentro de um modelo de partícula independente, podemos dizer que os processos de relaxação Auger, ressonantes ou não-ressonantes, são resultantes da interação de dipolo elétrico com a radiação eletromagnética, onde o elétron excitado pode participar ou não do processo de decaimento. Nestes casos,  $e^-_A$  é referido como elétron Auger participador ou elétron Auger expectador<sup>8</sup>, respectivamente.

## 2.3 – Fotoionização

Estados moleculares altamente excitados são obtidos através de excitações de camada interna. Diversos mecanismos de relaxação ocorrem, gerando, preferencialmente, a formação de íons multicarregados. Em geral, os espectros de fotoabsorção de camada interna são mais fáceis de serem interpretados devido à grande diferença de energia entre eles. Adicionalmente, os orbitais envolvidos são mais localizados e sofrem menor interferência de outros átomos constituintes da molécula por não participarem de ligações químicas. Desta forma os orbitais moleculares de camada interna, apesar de compostos por uma combinação linear de orbitais atômicos e deslocalizados, possuem contribuições dominantes de determinados orbitais atômicos quando são excitados por uma fonte monocromática. Podemos com isso usar a propriedade de sintonia contínua da luz síncrotron para excitar cada átomo individualmente dentro de uma dada molécula.

Ao colecionarmos os fragmentos resultantes do processo de relaxação, se os mesmos apresentarem diferenças significativas quanto à energia cinética de formação ou diferenças em seu rendimento iônico, podemos inferir que a molécula apresenta seletividade de sítio atômico, o que deve conduzir a diferentes caminhos de fragmentação. Através da espectroscopia eletrônica de caroço investigamos não só a seletividade de sítio atômico para a fragmentação, como também a seletividade de simetria do orbital e ainda a seletividade de quebra de ligação química. Para isso

fazemos uso de algumas propriedades características da luz síncrotron, como a sintonia contínua de comprimentos de onda, grande intensidade, assim como polarizabilidade da radiação.

Em termos gerais, quando um fóton de energia  $h\nu$  é absorvido por um átomo ou molécula, a estrutura eletrônica do sistema será modificada para redistribuir o excesso de energia. Se esta energia for superior ao potencial de ionização dos elétrons, a molécula pode perder um elétron ficando simplesmente ionizada. Esquemáticamente,



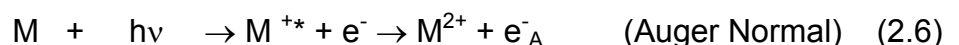
Neste caso, considerando a equação de Einstein para o fotoelétron<sup>2</sup>, temos que a energia cinética do elétron emitido será dada por,

$$E_c = h\nu - (E_f - E_i) \quad (2.5)$$

$$= h\nu - PI. \quad (2.6)$$

$E_c$  corresponde à energia cinética do fotoelétron, resultante da diferença entre a energia fornecida pela radiação ( $h\nu$ ) e a energia mínima para arrancar o elétron da molécula ou do átomo. Os índices  $i$  e  $f$  correspondem aos estados inicial e final, respectivamente.

Quando a excitação é feita em elétrons de caroço, a vacância formada no orbital de camada interna terá seu preenchimento influenciado pelos orbitais envolvidos no processo de relaxação. Se o preenchimento for feito seguido pela emissão de um segundo elétron, temos o efeito Auger Normal, não ressonante. O estado final do sistema molecular corresponderá a um íon duplamente ionizado. Ou seja,



onde,  $M^{+*}$  corresponde ao íon excitado e  $e^-_A$  ao elétron Auger ejetado. A emissão simultânea ou seqüencial de outros elétrons é possível e, nesses casos, os processos são denominados *shake-off* e Auger Cascata, respectivamente. Os processos Auger do tipo *shake-up* não serão discutidos no presente trabalho.

Experimentalmente, os processos descritos acima podem ser obtidos através do espectro de fotoabsorção. O padrão mostrado nesses espectros apresenta várias ressonâncias na vizinhança das bordas de ionização de seus átomos constituintes. Estas estruturas refletem o ambiente químico ao qual o átomo está ligado e as diferenças entre elas podem ser determinadas através da análise da energia cinética dos elétrons. Usando a propriedade de sintonia contínua da luz síncrotron é possível excitar um átomo específico dentro da molécula e assim realizar uma fotoquímica seletiva.

Como exemplo, consideremos uma molécula diatômica AB que tenha sofrido uma vacância na camada L, e que esta vacância relaxe induzindo a criação de duas vacâncias na camada de valência (VV). A probabilidade de decaimento Auger (LVV) depende fortemente do componente atômico (A ou B) e do estado final de dupla vacância. Isto se deve ao fato da probabilidade de decaimento Auger ser governada por processos de dois elétrons, dependendo, portanto, do produto de dois elementos de matriz, o do estado inicial neutro com o caroço ionizado e dos estados finais duplamente ionizados.

Em síntese, a completa descrição de um processo Auger implica no conhecimento dos estados finais dos íons duplamente carregados. Teoricamente, observando as diferenças nas curvas de energia potencial para os diferentes estados acessíveis da molécula é possível inferir sobre a relaxação molecular. Tais modificações são refletidas nas conformações de equilíbrio molecular e na forma das curvas de potencial sobre a qual os núcleos se movem. Para íons positivos as superfícies de potencial são geralmente repulsivas ao longo de determinadas ligações. Cátions, assim como íons multi-ionizados, são instáveis por causa da intensa repulsão Coulombiana, o que pode levar a quebra de diferentes ligações químicas.

A relevância das forças de Coulomb para os mecanismos de multi-ionização foi descoberta em 1951<sup>7</sup>. Posteriormente, foi demonstrada sua importância na liberação de energia cinética dos fotofragmentos. Hoje, acredita-se que além das interações coulombianas entre elétrons e núcleos e elétron-elétron, interações dos elétrons nas camadas de valência são também determinantes para o processo de fotofragmentação<sup>7</sup>.

## 2.4 – Interpretações dos Espectros de Excitação de Carço

As estruturas que aparecem no espectro de fotoabsorção são originadas de transições eletrônicas entre o estado fundamental da molécula e os estados de carço excitado. Considerando que um estado quântico molecular é descrito pela função de onda que contém as informações sobre a localização e movimento de todos os elétrons na molécula, a descrição completa sobre as transições de um dado sistema molecular só pode ser obtida se resolvermos a equação de Schrödinger dependente do tempo. Para descrever e interpretar as estruturas que aparecem nos espectros considera-se muitas vezes, a título de simplificação, que as excitações ocorram como se um único elétron fosse excitado e que os restantes (n-1) elétrons permanecessem congelados, não participando do processo.

Dentro deste modelo, as transições a um elétron são classificadas em termos do nível eletrônico final, os quais incluem as excitações ressonantes de valência (carço  $\rightarrow \pi^*$ , carço  $\rightarrow \sigma^*$ ) e transições de Rydberg (carço  $\rightarrow$  níveis de Rydberg). As transições para níveis de Rydberg, quando comparadas aos processos de ressonância, são consideradas fracas em moléculas constituídas com mais de dois átomos e praticamente ausentes em sólidos.

Transições de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) podem também estar presentes nos espectros de excitação de carço. As estruturas que aparecem nesses espectros são resultante de interferência da onda do fotoelétron que sai do átomo com a onda retro espalhada (*back scattering*) pelos átomos localizados na vizinhança do átomo de carço excitado. A transformada de Fourier

deste sinal carrega a informação sobre a distribuição radial dos átomos espalhadores. Como estamos trabalhando em fase gasosa esta informação não será pesquisada na presente tese. Nossas considerações sobre as transições estarão restritas a teoria do orbital molecular e a resultados de cálculo de estrutura eletrônica obtidos na literatura.

Transições ressonantes de caroço ocorrem em energias relativamente próximas aos potenciais de ionização (PI) dos elétrons de caroço. As estruturas que aparecem abaixo do PI são chamadas de ligadas ou discretas enquanto aquelas que aparecem acima do PI são referidas como não ligadas ou ressonâncias de forma. Dentro da teoria do orbital molecular é útil distinguir a origem e a natureza dessas ressonâncias em termos da natureza do orbital, o qual pode ter caráter pi ( $\pi$ ) ou sigma ( $\sigma$ ). Contudo, a referência ao orbital molecular como tipo  $\pi$  ou  $\sigma$  corresponde a uma simplificação de notação, uma vez que nosso trabalho vai além de moléculas planas. Muito embora, para moléculas simples a notação continua apropriada e sugere apenas o caráter dominante do orbital envolvido no processo de transição.

A natureza das transições de caroço para estados de valência vazios, do tipo pi, de natureza antiligante ( $\pi^*$ ) ou para o estado sigma-antiligante ( $\sigma^*$ ) ou de caroço para estados de Rydberg serão discutidas nas subseções seguintes.

### 2.4.1 – Transições de Elétrons do Caroço para Estados de Valência do Tipo $\pi$

Em geral as ressonâncias  $\pi^*$  são intensas e mais localizadas. As larguras naturais dessas ressonâncias, desconsiderando o alargamento instrumental, são determinadas pelo tempo de vida do estado de caroço excitado e pelo movimento vibracional da molécula. O estado de caroço excitado pode ser separado em bandas internas, refletindo os seus modos vibracionais. A largura de cada estado vibracional é determinada pela razão de decaimento da vacância do caroço, o qual leva em consideração o princípio de incerteza de Heisenberg. Ou seja,

$$\Gamma \sim \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.7)$$

onde  $\Gamma$  é a incerteza em energia,  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado, corresponde a constante de Planck dividido por  $2\pi$ . Bandas vibracionais podem ser resolvidas em espectros obtidos com alta resolução. Nos laboratórios síncrotrons usualmente consegue-se este nível de resolução com a utilização de elementos de inserção denominados de onduladores. No caso do LNLS estes elementos estão em fase de montagem. Desta forma, em nossos resultados não foi possível observar detalhes de estados vibracionais.

Uma ressonância  $\pi^*$  é observada em moléculas somente quando elas possuem uma ligação  $\pi$  em seu estado fundamental. De forma diferente ao orbital sigma, que existe desde a camada interna, os orbitais  $\pi$  participam das ligações químicas e ocorrem em camadas de valência. Sendo assim, apenas os orbitais complementares de  $\pi$ , antiligantes e não ligantes estão disponíveis para as transições eletrônicas.



## 2.4.2 – Transições de Elétrons de Carço para Orbitais de Valência do Tipo $\sigma$

Transições de carço para orbitais desocupados do tipo  $\sigma^*$  (camada de valência) são observadas em todas as moléculas orgânicas, organometálicas e espécies poliméricas. As estruturas observadas nos espectros de absorção aparecem geralmente em energias superiores às estruturas  $\pi^*$  de moléculas não saturadas. A maioria das transições  $\sigma^*$  ocorre acima do PI embora algumas transições mais fracas possam ocorrer em energias inferiores a ele. O surgimento de estruturas  $\sigma$ , em energias menores que o nível de vácuo, deve-se a um aumento do efeito de blindagem no carço ionizado, quando comparado com o estado fundamental. Isto provoca uma diminuição do potencial repulsivo levando a uma diminuição da energia de transição para uma região abaixo do potencial de ionização.

As transições de orbitais de carço para orbitais do tipo sigma podem ser descritas por diferentes mecanismos. Abaixo do PI, transições ressonantes podem ocorrer levando o elétron do carço para um orbital molecular desocupado na camada de valência. Para estados acima do PI pode ser considerado que a transição ocorra como um processo monoelétrônico, desde que consideremos a transição ocorrendo em duas etapas: excitação de um orbital de carço para um OM desocupado seguido de uma rápida auto-ionização no contínuo. O tratamento teórico neste caso pode ser feito utilizando a teoria de espalhamento múltiplo complementarmente à teoria do orbital molecular, que é o procedimento de cálculo mais utilizado para a determinação de estrutura eletrônica de pequenas moléculas.

As transições de carço para  $\sigma^*$  são sensíveis ao ambiente químico dos constituintes atômicos envolvidos. Empiricamente, existe uma relação estabelecida para as ligações sigma em moléculas diatômicas e moléculas pseudo-diatômicas (caso do acetileno), contendo átomos pertencentes à segunda linha da tabela periódica (B, C, N, O e F)<sup>11</sup>. Observou-se que sob as ressonâncias existe uma diminuição dos comprimentos de ligações  $\sigma$  entre átomos que possuam um forte

caráter  $\sigma^*$ <sup>12</sup>. Contudo, Piancastelli *et al*<sup>13</sup> contestam tal correlação, pois a mesma falha em moléculas conjugadas, como no caso da molécula de CO<sub>2</sub>. O processo que correlaciona uma ressonância específica  $\sigma^*$  com uma ligação covalente  $\sigma$  é somente aplicável em moléculas diatômicas. Quando o átomo excitado participa de várias ligações  $\sigma$  ou ainda que o orbital  $\sigma$  é deslocalizado, a ressonância  $\sigma^*$  não reflete exclusivamente o caráter de uma ligação específica, sendo esses efeitos superpostos e mascarados nas estruturas observadas nos espectros.

A largura de uma estrutura  $\sigma^*$  é determinada pelo alargamento de tempo de vida do estado e pela forma do potencial molecular. Para uma ressonância  $\sigma^*$  o tempo de vida da configuração de caroço excitado é tal que este corresponde a um estado quase-ligado. As estruturas do tipo  $\sigma^*$  são muito alargadas e apresentam assimetrias originadas pelo aumento da probabilidade de ionização e, em alguns casos, devido ao alargamento vibracional.

### 2.4.3 – Estruturas de Rydberg e Misturas de Estruturas Rydberg e Valência

Orbitais de Rydberg são estruturas do tipo atômico que podem ser observadas em espectros de excitação de caroço de átomos e moléculas, e são em geral largos e difusos. Estruturas de Rydberg não são quimicamente sensíveis como nas ressonâncias  $\sigma$  para os estados de valência. Orbitais de Rydberg estão presentes em espectros de excitação de caroço de pequenas moléculas, cujas características são dadas em termos da energia do estado excitado e do potencial de ionização. Quando ocorrem abaixo do potencial de ionização são identificados por bandas largas compostas de estruturas que convergem para o potencial de ionização.

As energias dos estados de Rydberg seguem a fórmula de Rydberg<sup>2</sup>, onde o *valor do termo (VT)* de qualquer membro é dado pela relação,

$$VT = PI - E_n = R/(n-\delta_l)^2. \quad (2.7)$$

$R$  é a constante de Rydberg (13,6 eV),  $n$  o número quântico principal,  $E_n$  corresponde a energia eletrônica e  $\delta_l$  corresponde ao defeito quântico associado ao número quântico de momento angular  $l$ . A natureza dos orbitais de Rydberg difere sistematicamente entre pequenas e grandes moléculas. Quando átomos pesados estão ligados ao átomo de caroço excitado, a região do espaço no qual o orbital de Rydberg ocupa se superpõe com a densidade eletrônica dos outros orbitais das camadas de valência. Isto geralmente atenua as estruturas de Rydberg quando comparada às moléculas mais simples, chegando mesmo a desaparecer em moléculas complexas ou em fase sólida. Fazendo uma analogia com átomos hidrogenóides, as transições de Rydberg podem ser vistas como transições de sistemas monoelêtrônicos, visto que o elétron excitado está a uma grande distância do caroço de forma que o mesmo pode ser considerado como uma carga pontual. Neste sentido, a relação de VT pode ser considerada como uma medida do desvio em energia do elétron excitado com o modelo hidrogenóide, expresso neste caso como o “defeito quântico”.

A identificação dos estados de Rydberg aumenta de complexidade para maiores valores de número quântico principal  $n$ , devido ao aumento da densidade de estados dos elétrons de valência. Em nosso trabalho com a molécula de tiofeno, foi possível observar estruturas do tipo Rydberg quando da excitação na vizinhança da borda de absorção do C 1s. Nossas atribuições foram feitas usando dados de literatura e os resultados para a molécula estão discutidos no capítulo 5.

Outro importante mecanismo de relaxação em moléculas excitadas com fótons de alta energia consiste na fragmentação molecular. Este é o tema de nosso trabalho de tese e sua fundamentação básica será dada na seção que se segue.

#### 2.4.4 – Fragmentação de Moléculas de Carço Excitado

Fotofragmentação e fotoionização em sistemas moleculares são processos importantes que ocorrem em uma larga faixa de energia, de poucas unidades a milhares de eV. Para descrever completamente esses processos seria necessário determinar a posição e o momento de todos os elementos atômicos formadores da molécula. Além da dificuldade matemática inerente à descrição de um sistema constituído por muitos corpos, quanticamente não é possível devido ao princípio da incerteza. Para seguir em detalhes a relaxação de uma molécula, métodos de detecção resolvidos em ângulo<sup>14</sup> e técnicas de coincidência vêm sendo empregados<sup>15</sup>. Contudo, apesar de dispositivos experimentais sofisticados, a descrição dos processos de fragmentação continua sendo feita dentro de uma abordagem semi-clássica.

Processos de excitação de carço deixam a molécula em estados altamente excitados. O resultado final é a criação de íons muito instáveis, mono ou multiplamente carregados, que em geral se dissociam. Definir as bases que governam os mecanismos de relaxação não é simples nem universal. As limitações experimentais existem, pois nos deparamos com eventos que ocorrem em ordem temporal de  $10^{-15}$  s. Além disso, cada sistema mantém a sua especificidade e se comporta de forma distinta, mesmo sujeito às mesmas condições experimentais.

Usamos a espectroscopia de massas para detectar os fragmentos decorrentes da relaxação dos estados excitados. Em nosso caso, usamos a espectroscopia de massas por tempo de vôo. Neste tipo de espectroscopia, os íons são identificados a partir de sua relação massa/carga. Entretanto, o conhecimento da massa e carga de um dado fragmento não é suficiente para identificá-lo, muito menos para dar o caminho de fragmentação seguido por ele, pois distintos caminhos podem conduzir aos mesmos fragmentos finais. É necessário adotar um procedimento capaz de separá-los e, de certa forma, capaz de resgatar a memória de um evento que tenha ocorrido em uma escala de tempo muito diferente da escala

do tempo da medida. A proposta das técnicas de detecção em modo de coincidência entre elétrons e íons surge como procedimento experimental que supera, pelo menos em parte, esta limitação.

A técnica de espectroscopia de coincidência consiste na coleta de fragmentos que tenham sido gerados de um mesmo evento. Na espectroscopia de massas, isto permite correlacioná-los temporalmente e separar os íons que surgiram de um mesmo processo de ionização. A partir do conhecimento dos fragmentos finais e precursores é possível definir alguns dos possíveis caminhos de fragmentação. Busca-se com a técnica de coincidência responder a questões correspondentes ao grau de ionização da molécula após a sua relaxação e aos processos dinâmicos subsequentes. Antes disso precisamos responder a questão:

— Eventos que ocorreram em uma escala curta de tempo (femtosegundos) podem ser inferidos em uma escala longa de tempo da medida (microsegundos)?

Revisões sobre processos e métodos de análise de fragmentação em moléculas multiplamente carregadas podem ser encontradas em uma extensa bibliografia. Entre elas destacamos os trabalhos de Eland *et al*<sup>7,15</sup>, G.Dujardin *et al*<sup>16</sup>, P. Mille *et al*<sup>17</sup>, S. Leach *et al*<sup>18</sup>, Ueda *et al*<sup>19</sup>, entre outros.

Para completarmos nossas considerações teóricas sobre a espectroscopia envolvida em nosso trabalho, discorreremos sobre as técnicas de coincidência entre elétrons e íons no capítulo que se segue.

## Capítulo 3

# Técnicas de Detecção e a Fonte de Radiação Síncrotron

### 3.1 – Introdução

A fotofragmentação envolve a quebra de ligações químicas devido à absorção de radiação. Do ponto de vista teórico, a fotofragmentação envolve elementos de espectroscopia molecular assim como de dinâmica de reação molecular<sup>20</sup>. Por isso mesmo, é foco de investigação em diversas áreas da física e da química. Entre estas, destacamos o estudo da fragmentação molecular.

Existem diversas técnicas experimentais disponíveis para o estudo dos processos de fotofragmentação em moléculas. A fotoabsorção, cuja intensidade da luz transmitida pelo gás é medida em função da energia do fóton, permite determinar a energia de excitação de um estado para outro. Através das diferenças de intensidades entre a radiação que incide na amostra e a radiação emitida por ela é possível determinar seções de choque para absorção. A espectroscopia de fotoabsorção permite fazer um mapeamento de estados eletrônicos acessíveis do sistema. Contudo, pouca ou nenhuma informação sobre a dinâmica de relaxação da molécula é fornecida<sup>3</sup>.

Uma outra espectroscopia existente é a de fotoelétrons. Nesta técnica os elétrons são colecionados e analisados através de sua energia cinética e ângulos de emissão após os sistemas moleculares ou atômicos sofrerem a ionização. O conhecimento desta energia fornece informações sobre a estrutura eletrônica do sistema, permitindo inferir sobre os processos de relaxação<sup>21</sup>. Contudo, a técnica está limitada a processos decorrentes após a ionização. Além disso, os sinais dos

fotoelétrons, quando originados de processos não muito intensos, são difíceis de serem obtidos e podem ser mascarados pelos processos mais intensos ou ainda por ruídos de fundo ou impurezas do sinal.

A fluorescência, por outro lado, é uma das técnicas mais utilizadas. Ela consiste na detecção da radiação emitida após a absorção de energia pela molécula ou átomo. Contudo esta técnica tem pelo menos dois inconvenientes intrínsecos: o baixo rendimento de fluorescência para elementos atômicos leves ( $Z < 30$ ) e a impossibilidade de detecção em processos que ocorram apenas ionizações<sup>22</sup>.

A espectroscopia de massa, por sua vez, permite estudar a fragmentação molecular de uma forma mais completa. Principalmente quando trabalhamos com fontes de ionização que permitem variar a energia de excitação. Dentro deste panorama, a espectroscopia de massas conjugada à luz Síncrotron e utilizada em técnicas de coincidência entre elétrons e íons, tem mostrado com sucesso sua potencialidade. Através dela é possível estabelecer correlação temporal entre as diferentes partículas emitidas dentro de um mesmo processo de relaxação e inferir sobre a dinâmica do processo<sup>23, 24</sup>.

Entre os diferentes tipos de espectroscopia de massas, utilizamos em nosso trabalho de doutoramento a espectroscopia de massas por tempo de voo (TDV). Apresentaremos nas seções que se seguem seus fundamentos básicos e a potencialidade da técnica na análise dos processos de fotofragmentação.

### **3.2 – Fundamentos Básicos da Espectroscopia de Massas por Tempo de Voo**

A análise dos fragmentos através de um espectrômetro de massa por tempo de voo - TDV<sup>23</sup> consiste na identificação de íons gerados a partir da interação de moléculas ou átomos com algum agente ionizante, tais como luz, elétrons ou íons. Através da medida do tempo gasto para os íons percorrerem a distância do ponto onde foram gerados (região de colisão) até um detector, é possível separar os íons

gerados no processo. Os fragmentos iônicos são caracterizados por suas relações massa/carga ( $m/q$ ) e o experimento se assemelha ao confinamento de partículas carregadas (íons) com campos eletrostáticos. Dentre os diversos aparelhos com este tipo de funcionamento, os mais comuns seguem o modelo proposto por Wiley & McLaren<sup>25</sup>.

Um espectrômetro de massas por tempo de voo (TDV) é constituído, basicamente, por três regiões de simetria cilíndrica, nas quais são aplicados campos elétricos para acelerar os íons e focalizá-los em um detector. Um espectrômetro característico de McLaren possui duas regiões de aceleração (veja a Figura (3.1)). A região I do espectrômetro corresponde à região de ionização. Os íons são gerados na região I pela interação da amostra com o agente ionizante. A amostra é introduzida na região de colisão como um jato gasoso efusivo através de uma agulha hipodérmica,. Esta região, de comprimento  $2s_0$  está submetida a uma diferença de potencial (ddp)  $V_s$ , aplicada de forma contínua entre a primeira e a segunda grade, resultando em um campo elétrico  $E_s$ . A agulha está localizada na região central desta região e é mantida aterrada, pois o potencial aplicado a ela é igual à metade de  $V_s$ . Em nosso caso aplicamos um potencial de +425V na grade onde passam os elétrons e -425 V na grade dos íons (positivos), minimizando assim as distorções do campo elétrico na região de colisão.

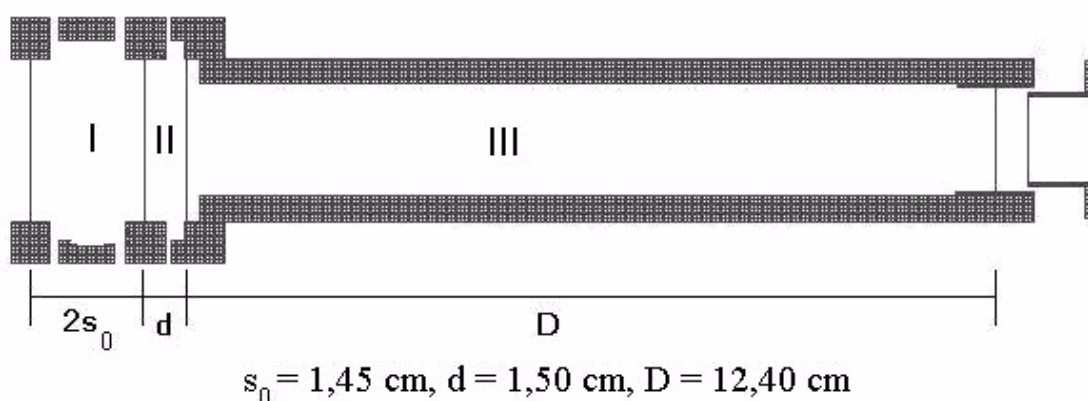


Figura 3.1 – Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo (TDV), desenvolvido pelo Laboratório de Impacto de Elétrons e Fótons do Instituto de Química da UFRJ<sup>27</sup>.



Na região II, aplica-se uma ddp contínua e igual à  $V_d$  entre as grades, separadas por uma distância  $d$ , dando origem ao campo elétrico  $E_d$ . Após a dupla aceleração, os íons penetram na região III, livre de campo (*drift tube*), formada por um tubo metálico de comprimento  $D$ , até se chocarem com um detector do tipo micro-canais (MCP). O campo se anula em seu interior devido ao efeito de blindagem das grades em suas extremidades.

A contagem do tempo de vôo dos íons é feita por algum pulso externo que inicializa (*start*) o processo ou pela detecção de um fotoelétron. O espectrômetro utilizado no presente trabalho tem o fotoelétron como marco inicial da contagem de tempo. Para garantir que todos os íons sejam colecionados, a finalização (*stop*) de um tempo de vôo depende do sistema de detecção. Em experimentos que adotam o pulso externo de inicialização, os potenciais de extração são aplicados durante um intervalo de tempo suficiente para que todos os íons cheguem até o detector. Ou seja, o tempo é definido pelo tempo de vôo do íon mais pesado, o íon molecular. Em nosso caso, usamos uma placa de aquisição que aceita vários sinais de parada de íons (*multi-stops*). Para definir o tempo ativo de aquisição foi desenvolvido um programa de gerenciamento da placa pelo nosso grupo <sup>26</sup>. Neste caso, apesar de fotoelétrons estarem sendo gerados continuamente, o sistema só admitirá novo sinal de *start* depois de transcorrido o tempo definido por uma janela de aquisição para os sinais de *stop*

Seguindo a análise clássica de Wiley e McLaren, o tempo  $T_{m/q}$  que um íon leva para alcançar o detector é dado por:

$$T_{m/q} = 1,02 \left( \frac{m}{2U_t} \right)^{1/2} \left( 2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (3.1)$$

com  $T_{m/q}$  em  $\mu\text{s}$ , distâncias em cm,  $m$  e  $q$  em unidades atômicas (u.a.), potenciais e campos elétricos em V e V/cm com  $k_0$  dado pela expressão:

$$k_0 = (s_0 E_s + d E_d) / s_0 E_s \quad (3.2)$$

A energia cinética adquirida por intermédio dos campos é dada por,

$$U_t = z s_0 E_s + z d E_d \quad (3.3)$$

onde  $z$  corresponde à carga do íon e com  $s_0$  situado no centro da região de ionização.

Consideramos que o TDV opere sob condição de foco espacial, quando impomos a condição de que íons de mesma massa, gerados em torno do ponto  $s_0$ , cheguem ao detector no mesmo instante. Esta imposição estabelece um vínculo entre os potenciais aplicados, que podem ser variados, e a geometria do aparelho, o que conduz à relação:

$$D = 2s_0 k_0^{3/2} \left( 1 - \frac{1}{k_0 + k^{1/2}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (3.4)$$

Determinando-se  $k_0$  pela equação acima, a relação entre  $V_s$  e  $V_d$  torna-se:

$$V_s = \frac{2}{k_0 - 1} V_d \quad (3.5)$$

Após algumas manipulações matemáticas chegamos à expressão abaixo na qual as relações massa/carga são identificadas pela equação auxiliar:

$$T_{m/q} = \beta + \alpha \sqrt{m/q} \quad (3.6)$$

onde  $T_{m/q}$  é o tempo de chegada ao detector do íon de razão massa/carga ( $m/q$ ). A constante  $\alpha$  está ligada aos valores das distâncias, massas, cargas, potenciais e campos elétricos aplicados e  $\beta$  ao retardo temporal utilizado pela eletrônica envolvida na detecção. Para a calibração do espectrômetro tomam-se as relações massa/carga e os tempos de chegada de dois picos extremos num espectro de massas conhecido. Com o sistema de equações montado a partir de dois tempos de vôo conhecidos no espectro, determina-se o valor de  $\alpha$  e  $\beta$  e posteriormente todos os outros valores  $m/q$  dos íons, ou seja,

$$m/q = \left( \frac{T_{m/q} - \beta}{\alpha} \right)^2 \quad (3.7)$$

O TDV tem como vantagens fundamentais sua facilidade de construção, baixo custo e rapidez na obtenção de espectros de massas, pois a detecção dos íons não se baseia no emprego de fendas nem na varredura de campos elétricos e/ou magnéticos. Seu desempenho tem sido otimizado em duas direções: uma que utiliza lentes eletrostáticas para focaliza os íons sobre o detector, melhorando a eficiência de coleção e outra que aumenta o caminho ótico seguido pelos íons, antes de serem detectados, para melhorar a resolução. Este último caso apresenta uma vantagem adicional sobre o primeiro, pois possibilita a separação dos fragmentos carregados dos fragmentos neutros.

Atualmente, o estado da arte dos espectrômetros está na possibilidade de investigar efeitos de anisotropia nas distribuições dos fotoíons e fotoelétrons gerados nos processos de fotoionização e fotofragmentação. Desenvolvimentos recentes nesta área têm sido direcionados na montagem de espectrômetros em câmara de vácuo que possam se posicionar em diferentes configurações com relação a fonte de ionização e, preferencialmente, munidos de detectores sensíveis à posição <sup>28</sup>. Nesses casos, os tempos de vôo são medidos com pulsos rápidos vindos de anodos acoplados aos detectores de micro canais (MCP), cujos sinais após sua coleção são distribuídos por circuitos eletrônicos de aquisição rápida acoplados a microcomputadores de última geração.

Existe um interesse crescente por medidas que aplicam técnicas de coincidência. Grande parte dos esforços tem sido direcionada ao desenvolvimento de técnicas que conjugam alta resolução dos analisadores (elétrons e íons) <sup>29</sup> com as fontes de luz síncrotron. Técnicas espectroscópicas que possibilitem observar simultaneamente fenômenos que ocorrem em tempos de medidas de femto segundos a micro segundos com resolução espacial têm sido dirigidas às espectroscopias multicoincidência, o que constitui, atualmente, o estado da arte em espectroscopia de massas e elétrons <sup>30,31</sup>.

### 3.3 – Espectroscopias de Coincidências

Todos os experimentos de coincidência têm a mesma proposta, que consiste em observar e detectar, seletivamente, partículas que tenham surgido simultaneamente de um mesmo evento primário. O tempo que a partícula leva para viajar da região de colisão até sua chegada ao sistema de detecção é monitorado pelo observador. A identificação e correlação entre os diferentes sinais detectados são determinadas pelo experimentador. Em experimentos reais alguns sinais não correlacionados podem dar origem a falsos eventos de coincidência. Esses sinais espúrios podem ser fracos e negligenciáveis dentro de uma escolha conveniente de condições experimentais. Contudo, quando este não for o caso, devem ser calculados para serem, posteriormente, subtraídos dos espectros.

Várias técnicas têm sido usadas no estudo de ionizações. Daremos uma breve descrição sobre elas no sentido de demonstrar as diferentes potencialidades de cada uma. O detalhamento maior será dado às técnicas de PEPICO e PE2PICO.

Em espectroscopias de coincidência a definição da técnica é decorrente do número de partículas detectadas. Estas podem ser encontradas na literatura pelos acrônimos iniciais de seus nomes em inglês: PEPECO - *PhotoElectron PhotoElectron Coincidence*; PEPICO - *PhotoElectron Photolon Coincidence*; PE2PICO - *PhotoElectron Photolon Photolon Coincidence*<sup>7</sup>.

Na espectroscopia de coincidência de elétrons PEPECO, investigam-se mecanismos de dupla ionização, colecionando pares de elétrons ejetados em função de sua energia cinética. A maior desvantagem da técnica consiste na baixa eficiência de detecção (0,1 – 1%). A equação fundamental de análise consiste na relação de balanço de energia:

$$E(m^{+2}) = h\nu - E_1 - E_2, \quad (3.8)$$

com  $h\nu$  correspondendo à energia do fóton e  $E_1$  e  $E_2$  as energias dos dois elétrons detectados em coincidência. Determinando a energia de um deles através de um analisador de velocidade de elétrons, univocamente determina-se a energia do segundo.

A técnica de coincidência entre o fotoelétron e o íon ejetado, conhecido como PEPICO, pode ser separada em duas categorias. Uma em que se analisa a energia do elétron ejetado e a outra em que coleciona os elétrons, indiscriminadamente, em energia.

A espectroscopia de coincidência entre elétrons e íons, com análise de energia dos elétrons, tem sido extensivamente usada no estudo de ionizações simples. O primeiro artigo nesta área foi publicado em 1967 por Brehm e von Puttkamer<sup>32</sup> em estudo de coincidência entre dois íons. Desde então, diferentes técnicas conjugando fótons e íons (PIFCO)<sup>18</sup>, elétrons e fótons (PEFCO)<sup>33</sup>, íons de precursores de espécies duplamente carregados (PIPICO)<sup>15, 17</sup>, coincidências triplas entre elétrons e íons (PE2PICO)<sup>18,34</sup> têm sido empregadas. A maioria delas investiga a dinâmica de dissociação iônica e reações íon-molécula.

Para a espectroscopia de elétrons, o modo de colecionar os elétrons determina formas distintas de técnicas. Uma delas utiliza uma fonte de luz com comprimento de onda fixo e varre a energia de passagem do analisador de elétrons, uma outra, usa uma fonte de excitação variável (caso da luz síncrotron) e mantém a energia de passagem fixa. Neste caso, quando a energia dos elétrons aproxima-se de zero tem-se a energia de limiar (TPEPICO – *Threshold* - PEPICO)<sup>35</sup>. As duas formas têm sido utilizadas também para adquirir espectros de fotoelétrons em coincidência com íons duplamente carregados. A técnica TPEPICO tem sido largamente usada para estudar íons duplamente carregados em átomos, mas poucos resultados existem para o caso de moléculas<sup>36, 37</sup>.

Uma modalidade diferente de experimentos em PEPICO, para o estudo de íons de carga dupla, é feita considerando o efeito Auger. O experimento se processa

utilizando fontes de luz de alta energia para promover uma vacância de camada interna. Neste processo um íon super-excitado é formado, o qual relaxa ejetando um elétron de energia fixa, o elétron Auger. Espectros Auger de diferentes sistemas atômicos e moleculares foram obtidos em fase gasosa e sólida e estão catalogados na literatura especializada. Em geral, podem ser obtidos em espectros de XPS (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) e UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Nesse caso, a detecção de um elétron Auger sempre assinala a formação de íon de carga dupla em um estado eletrônico bem definido. Assim, o espectro de massa obtido em coincidência com o elétron Auger mostra como os íons correspondentes a aquele estado eletrônico específico se dissocia. Esta técnica tem sido utilizada por Eberhardt e seu grupo no estudo de pequenas moléculas e em particular foi utilizada para o estudo da molécula de tiofeno<sup>38</sup>.

Espectros de coincidência entre elétron e íon podem ser medidos sem análise de energia do elétron. Neste caso, não temos diretamente como definir o estado eletrônico precursor da dissociação. Contudo, a análise do perfil do pico do espectro de massas possibilitará inferir sobre a distribuição de energia cinética dos íons. Esta é uma das técnicas utilizadas na presente tese e será apresentada em destaque nas próximas seções, assim como a técnica de coincidência múltipla PE2PICO.

### **3.4 – Coincidências Múltiplas – PIPICO, PEPICO e PE2PICO**

Historicamente tem-se que a primeira tentativa para detectar íons em coincidência utilizando a luz síncrotron foi feita por Dujardin(1984)<sup>16</sup>, utilizando um único caminho para detectar os dois íons. Este método de detecção de espectrometria de massa em coincidência íon – íon é também conhecido como espectrometria de massas por separação de carga. Nesta técnica de tempo de voo, os íons são extraídos da região de ionização e dirigidos para um detector através de campos elétricos aplicados (TOF-MS), cuja relação para o tempo de voo de cada íon ao detector é dada pela expressão:

$$t = \alpha \sqrt{\frac{m}{qE}} + \frac{p \cos \theta}{qE}, \quad (3.9)$$

onde  $\alpha$  corresponde a um fator relacionado com a geometria do espectrômetro,  $m$  e  $q$  correspondem a massa e a carga do fragmento,  $p$  o seu momento linear,  $E$  a intensidade do campo elétrico aplicado na região de extração e  $\theta$  o ângulo formado entre a direção de ejeção do momento inicial do íon ( $p$ ) e o eixo de detecção do TOF. Com a expressão (3.9) podemos observar que a técnica de tempo de voo permite determinar também a orientação do íon relativa ao eixo de detecção. Desta forma, a equação carrega informação sobre o momento inicial do íon e, conseqüentemente, sobre a sua energia inicial, onde a partir da análise da forma dos espectros busca-se determinar a dinâmica de fragmentação. Cada uma delas adota uma metodologia própria de análise cujas características serão descritas nas próximas seções.

### 3.4.1 – PIPICO

Espectros típicos de PIPICO mostram a coincidência de contagens em função das diferenças entre os tempos de chegada dos dois sinais a um detector comum. Uma vez que os tempos de voo individuais são proporcionais à raiz quadrada das massas dos íons, equação (3.9), a escala do espectro corresponde a uma diferença entre as raízes quadradas das massas dos íons. Além do conhecimento do tempo de chegada no espectro de tempo de voo, o que garante a identificação da razão massa/carga, informações sobre a orientação relativa dos íons podem ser inferidas através da forma do pico. A energia cinética de separação dos pares de íons, neste caso está associada à largura do pico tomada à meia altura (*FWHM*).

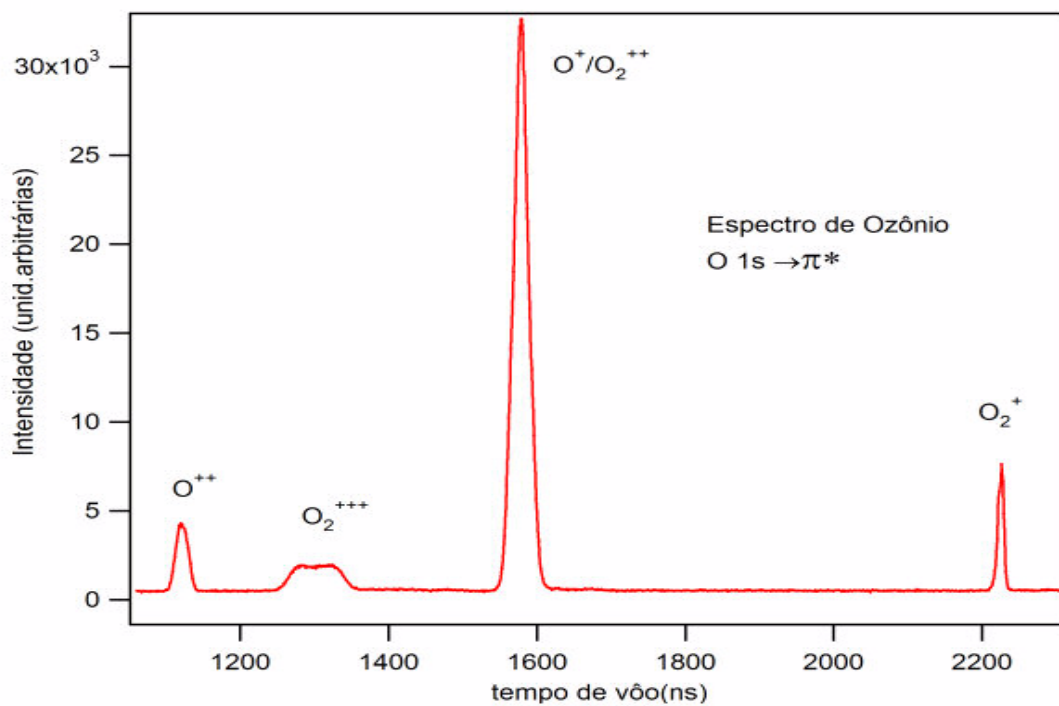
Em termos de lógica de detecção, no modo de coincidência íon-íon (PIPICO), dois íons originados do mesmo evento são detectados através da diferença de

tempo de chegada ao detector ( $t_2-t_1$ ). Para evitar falsas coincidências é necessário manter baixa razão de contagem ao longo do experimento. Como se registra apenas dois íons para cada evento de ionização, pode ser usado um único detector do tipo mono-canal. Contudo, a eficiência de coleção é maior com um sistema de detecção que admite várias paradas (*stops*). Neste caso, o primeiro íon a chegar ao detector estabelece a inicialização do tempo de voo (*start*) e o segundo, a finalização da janela de tempo aberta para a aquisição (*stop*). Esta técnica é ideal para moléculas diatômicas embora possa ser utilizado para moléculas poliatômicas<sup>7</sup>.

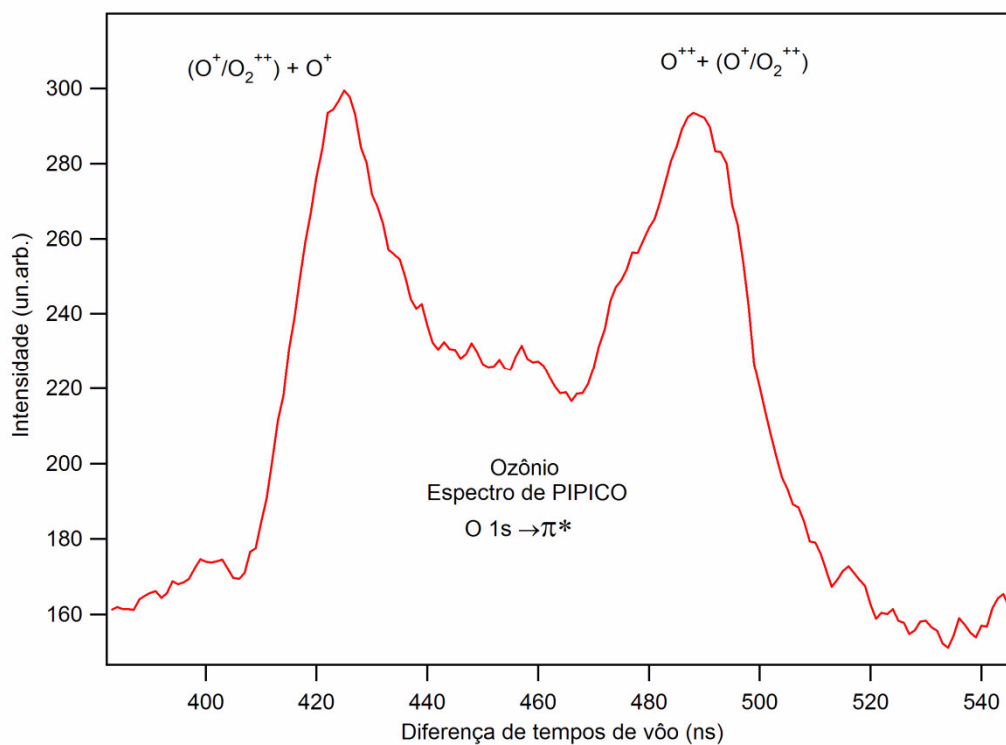
A técnica apresenta algumas dificuldades quando tratamos com íons de massas muito próximas, pois suas diferenças aparecerão próximas de zero no espectro de coincidências, o que pode levar a ambigüidade na determinação de massas, em se tratando de moléculas poliatômicas. Isto reflete a limitação da técnica. Para pequenas moléculas e, principalmente para as diatômicas mostra-se perfeitamente adequada e capaz de fornecer informações sobre a massa, energia e momentum.

Apresentamos na Figura (3.2) o espectro de tempo de voo e de PIPICO da molécula de ozônio. O espectro de tempo de voo foi obtido com a energia de excitação correspondente a transição  $O\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Pode ser notado que os íons  $O^+$  e  $O_2^{2+}$  possuem a mesma razão massa/carga e são detectados com o mesmo tempo de voo. Isto impede definir univocamente os fotofragmentos, ilustrando assim a limitação da técnica.



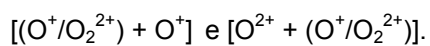


(a)



(b)

Figura 3.2 – Espectro de PEPICO e PIPICO do ozônio: (a) - espectro PEPICO com as atribuições em massa dos fragmentos; (b) – detalhe do espectro de PIPICO para os pares,



As informações que podem ser retiradas dos espectros de coincidência são posição e geometria dos picos. Quando o espectro apresenta a forma de pico de topo plana, por exemplo, a diferença dos tempos de vôo entre o par de íons deve ser tomada em relação ao centro da curva. Para aqueles que apresentam dois picos pronunciados, como o espectro apresentado na Figura (3.2), a diferença de tempo de vôos será definida como o ponto médio entre os dois cumes das curvas. Com o conhecimento desses dados é possível identificar os pares em coincidência. Outra quantidade a ser obtida no espectro corresponde à largura ou a separação dos extremos de um pico, pois a mesma dará informação sobre a energia de separação entre os pares de íons.

Na técnica de PIPICO, os dois fragmentos iônicos originados do mesmo evento são detectados e correlacionados através da diferença de seus tempos de chegada. Entretanto, no caso de moléculas poliatômicas o grande número de íons oriundos de sua quebra dá origem a uma diversidade de canais de dissociação. Para sistemas complexos o espectro das diferenças de tempo não é suficiente para determinar, sem ambigüidade, os vários pares iônicos resultantes das quebras múltiplas das ligações, o que acaba prejudicando os aspectos dinâmicos buscados na espectroscopia. Esta é uma das motivações para se usar outras técnicas de coincidências múltiplas.

### **3.4.2 – Excitação de Carço e a Espectroscopia de Multicoincidência**

A relaxação de uma vacância eletrônica localizada em carço de uma molécula poliatômica resulta na formação de íons muito instáveis que podem relaxar através da dissociação molecular. A estabilidade desses íons mono ou multicarregados será influenciada tanto pela geometria molecular, onde as distâncias e ângulos de ligação podem ser diferentes das espécies neutras, como pela diferença de carga resultante da comparação com o espécime neutro. Neste caso, o número de elétrons ligantes é menor que no estado neutro visto que algumas

ligações se rompem no processo de relaxação. Sendo assim a excitação para diferentes níveis vibracionais, indicada pela modificação de geometria, dentro de uma transição eletrônica ressonante, influenciará o caminho de fragmentação seguido pela molécula.

Por outro lado, o conhecimento das massas e cargas dos íons não é suficiente para distinguir um caminho de fragmentação do outro. O ideal seria identificar qual estado quântico está dando origem a um determinado fragmento. A abordagem teórica é bastante complicada, pois a descrição do estado implica em resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo, o que se torna impraticável para um sistema de muitas partículas. Do ponto de vista experimental, a alternativa de investigação consiste na utilização de técnicas de coincidências múltiplas, desenvolvidas nas últimas décadas para estudos de ionizações dissociativas.

As primeiras tentativas em detectar íons múltiplos em coincidência foram propostas paralelamente por Frasiniski *et al*<sup>39</sup> e J. Eland *et al* em 1986<sup>40</sup>, usando a espectroscopia de massas por tempo de voo (*TOF MS*). Como exemplo, íons provenientes de um processo de dissociação de um precursor duplamente ionizado eram detectados simultaneamente, dando informação de razão massa/carga e também sobre o tempo em que foram gerados, indicando com isso a cronologia do processo de fragmentação. Essa espectroscopia foi inicializada em 1965 por McCulloh *et al*, utilizando canhão de elétrons ou partículas carregadas como fonte ionizante<sup>41</sup>. Dujardin *et al*<sup>16</sup> adaptou a técnica para utilizar a luz síncrotron. Curtis e J. Eland em 1985 utilizaram a técnica com lâmpadas convencionais de descarga do tipo HE I e HE II<sup>42</sup>. Embora diferentes fontes de ionização fossem usadas, os princípios estabelecidos para os espectrômetros baseados em Willey & McLaren<sup>25</sup> foram mantidos.

Em técnicas de coincidência a eletrônica de detecção desempenha papel fundamental. A possibilidade de coleccionar e discriminar os tempos de chegada de diversos íons, em um tempo característico de 1 ns e resolução de aproximadamente 2 ns permite observar, por exemplo, íons homo-nucleares. Os conversores digitais de tempo (*Time to Digital Converter - TDC*), do tipo de vários stops (*Muti-Hit*)

possibilitam obter a cronologia dos eventos, através da gravação dos tempos de chegada ao detector de todos os fragmentos, dentro de uma dada janela temporal pré-fixada. Quando acoplados a placas de aquisição de eletrônica rápida constituem atualmente os melhores dispositivos de melhor relação custo/benefício. A utilização desses dispositivos eletrônicos possibilitou a coleção simultânea de todos os íons gerados no processo de fragmentação, dando surgimento a técnicas como PEPICO, PE2PICO e PE3PICO. Com esse tipo de sistema de detecção a técnica de coincidência permite determinar as razões de produção iônica entre os diferentes canais, determinar a energia cinética de saída dos fotofragmentos e inferir sobre a dinâmica do processo, associando seqüencialidade ou simultaneidade na quebra de uma dada ligação <sup>43</sup>.

Outro papel fundamental para o desenvolvimento da espectroscopia de coincidência está relacionado com as fontes de ionização. Neste caso, a luz síncrotron promoveu um avanço dentro da técnica devido às suas propriedades específicas, como exemplo, a sintonia contínua. Suas características estão descritas na seção que se segue.

### **3.5 – Radiação Síncrotron**

A radiação síncrotron foi observada, acidentalmente, em um laboratório de aceleração de elétrons pertencente à General Electric em 1947<sup>44, 45</sup>. Buscava-se na época uma forma de acelerar elétrons para que pudessem atingir energias superiores a 200 MeV através de diferentes aceleradores disponíveis tais como, betatron, síncrotron, microtron e outros. Observou-se que os elétrons em velocidades relativísticas, confinados em órbita circular, emitiam radiação perpendicularmente ao campo magnético utilizado para mudar a sua trajetória. Esta radiação foi denominada radiação síncrotron, pois fora primeiramente observada em um acelerador síncrotron. Suas propriedades de destaque são: grande luminosidade, alto grau de colimação, estrutura pulsada, sintonia contínua e polarização com relação ao plano da órbita percorrida pelos elétrons, entre outras.

Para produzir a luz síncrotron em um laboratório é necessário um canhão de elétrons capaz de produzir uma alta corrente por efeito termiônico ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ); um acelerador linear constituído por cavidades de radiofrequência para acelerar os elétrons extraídos do canhão até atingirem velocidades da ordem de centenas de MeV; um anel injetor para aumentar a velocidade dos elétrons até atingirem a energia crítica da ordem de GeV e um anel de armazenamento. Uma vez confinados neste anel, os elétrons emitem radiação síncrotron quando o feixe, viajando em linha reta, é “desviado” por um campo magnético intenso. Ou então, atravessam regiões de campos magnéticos alternados, colocados ao longo das sessões retas do anel, denominados por elementos de inserção, sendo os mais comuns os do tipo onduladores e *wigglers*.

A distribuição espacial da radiação emitida por um elétron, sujeito a uma aceleração centrípeta, emite radiação na direção tangente a sua órbita, cuja expressão obtida pela teórica eletrodinâmica clássica é dada por:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} |a|^2 \cos^2 \theta \quad (3.10)$$

Onde, a potencia irradiada é proporcional ao  $\cos^2 \theta$  e os termos  $e$ ,  $c$  e  $a$  correspondem à carga do elétron, à velocidade da luz no vácuo e à intensidade do vetor de onda. Para velocidades próximas a velocidade da luz, a expressão deve ser reescrita em um sistema de coordenadas apropriado para incluir os efeitos relativísticos. Neste caso, a potência irradiada não segue mais uma distribuição dependente de  $\cos^2 \theta$ , ficando esta confinada em um pequeno cone de radiação, cujo ângulo  $\theta$  é proporcional ao inverso da energia  $E$  dos elétrons, ou seja,

$$\theta \approx \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E} \quad (3.11)$$

onde  $\gamma$  corresponde ao fator de Lorentz, sendo dado por,

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (3.12)$$

onde  $v$  correspondente à velocidade do elétron. Pela equação (3.12) pode-se ver que quanto maior a energia do elétron, mais colimada será a radiação emitida. Para  $E = 800 \text{ MeV}$ , a divergência em  $\theta$  será de  $\theta = 0,64 \text{ mrad}$ .

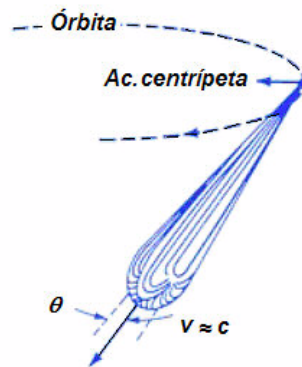


Figura 3.3 – Padrão de emissão de um elétron em órbita circular, circulando com velocidade  $v(v/c \approx 1)$ .

O comprimento de onda da radiação emitida é função da energia das partículas carregadas (elétrons ou pósitrons) e da intensidade do campo magnético usado para mudar a sua direção. O espectro da radiação emitida é contínuo, sendo caracterizado por um comprimento de onda crítico ( $\lambda_c$ ), que divide o espectro em duas partes, de igual potência irradiada, acima e abaixo de  $\lambda_c$ .

$$\lambda_c = \frac{4\pi}{3} \frac{E_0^2}{cBE^2} \quad (3.13)$$

No caso de elétrons, a expressão acima se reduz à expressão que se segue:

$$\lambda_c [nm] = \frac{1,864353}{B[T](E[GeV])^2} \quad (3.14)$$

### 3.6 – Propriedades da Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron tem um conjunto de propriedades especiais para uma fonte de luz:

Alta brilhância - a radiação síncrotron é extremamente intensa, centenas de milhares de vezes maiores de que os tubos de RX convencionais e altíssimo grau de colimação; largo espectro de emissão - com sintonia contínua do infravermelho aos Raios-X duro; polarização no plano da órbita; estrutura pulsada - tipicamente em tempos característicos menores de que o nano segundo.

Para selecionar os diferentes comprimentos de onda utilizam-se dispositivos óticos de separação da luz denominados monocromadores. Estes dispositivos funcionam como uma rede de difração, que pode ser feita por grades de difração. Para a região de IR a UV e RX moles, cristais puros são colocados no caminho ótico, em geral duplos cristais, para obter a monocromatização na região de Raios-X duros.

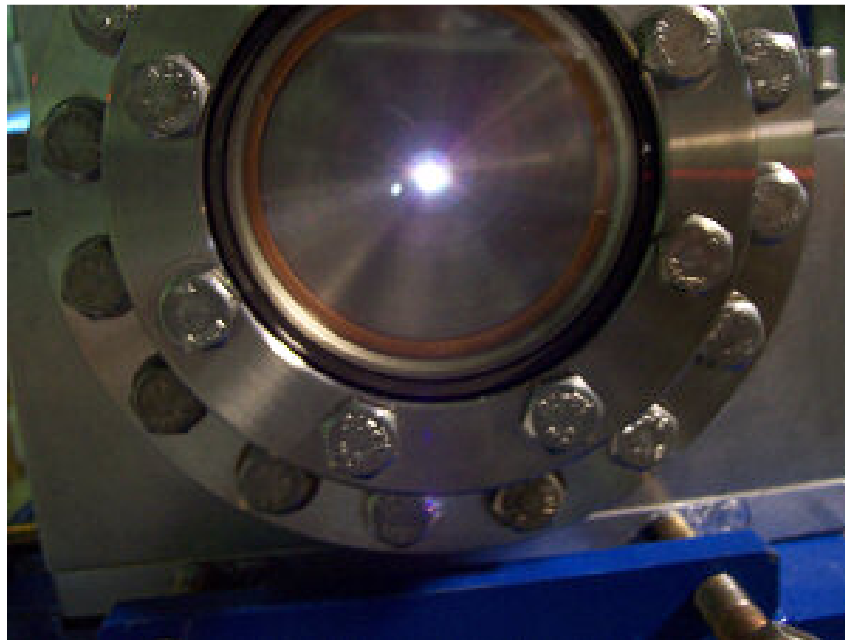


Figura 3.4 – Luz síncrotron gerada pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas – SP.

Existem correntemente 3 gerações de anéis de síncrotron em operação:

- A primeira geração aparece após o descobrimento de tubos de raios-X, em aceleradores de partículas, mais voltados à física nuclear e a física de partículas, onde a radiação síncrotron é usada de forma parasita.
- A segunda geração aparece no início da década de 80 com o laboratório japonês “*Photon Factory*” inteiramente dedicado a pesquisas com a radiação síncrotron. A região de energia de maior intensidade corresponde às regiões de ultravioleta de vácuo e Raios-X moles.
- A terceira geração corresponde aos laboratórios síncrotron que fazem uso intenso de elementos de inserção do tipo *wigglers* e onduladores, como no *Advanced Light Source* dos Estados Unidos. Quanto à dispersão em energia e resolução, os onduladores (U) e *wigglers*(W) diferem drasticamente dos elementos utilizados anteriormente, os “*Bending Magnets*” (BM). Em termos de radiação espectral, os raios-X mole emitidos pelos “*bending magnets*” contrasta com a distribuição discreta constituída por um dado comprimento de onda e seus harmônicos superiores, como é o caso de onduladores e alguns tipos de *wigglers*. Apresentamos na Figura (3.6) a radiação emitida por esses diferentes elementos de inserção em função da energia dos fótons.

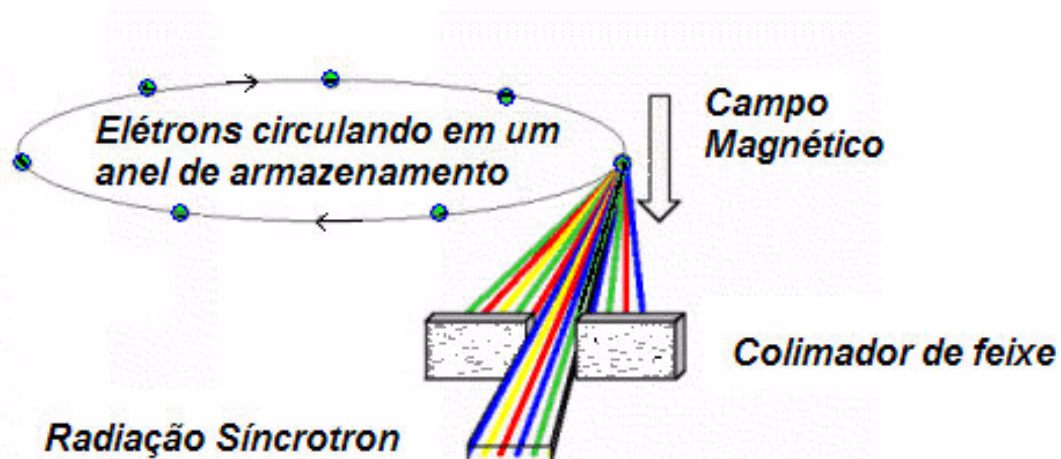


Figura 3.5 – Produção de luz síncrotron: A luz branca emergindo de um anel de síncrotron contém um largo espectro de luz que vai do infravermelho aos Raios-X duros. A separação da luz branca em comprimentos de onda específicos é feita por instrumentos óticos denominados monocromadores.



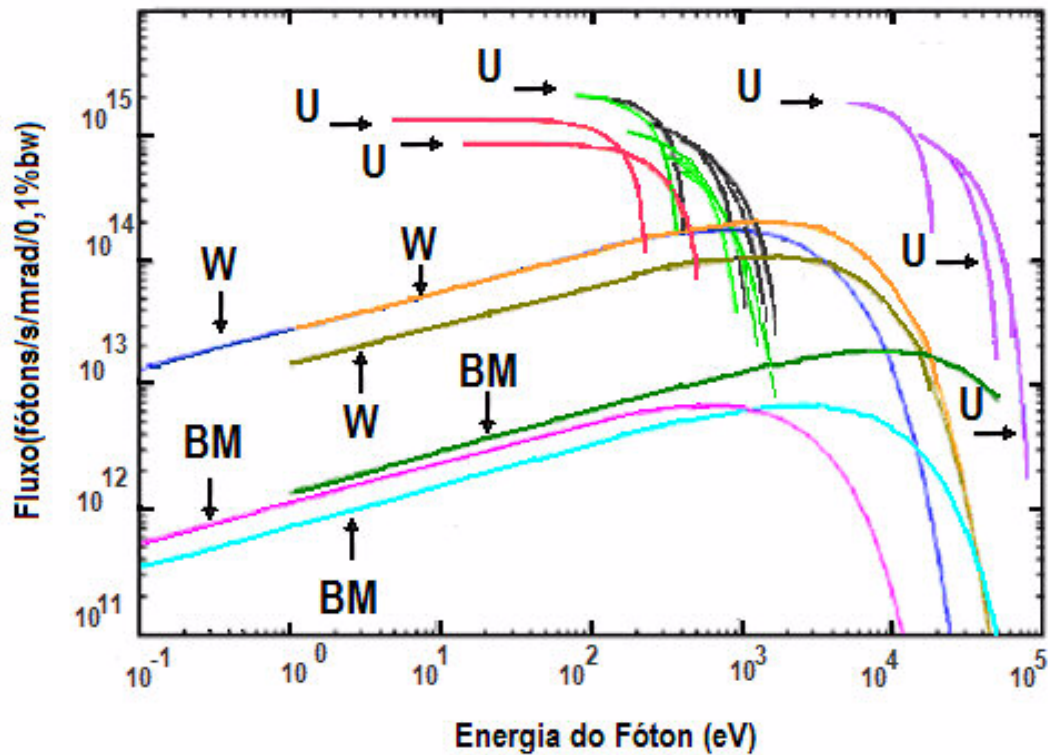


Figura 3.6 – Gráfico comparativo entre os diferentes elementos de inserção. Os termos abreviados correspondem respectivamente: BM - *Bending Magnets*; W - *Wiggler*, U - *Undulator* <sup>46</sup>.

Apresentaremos no próximo capítulo o procedimento experimental utilizado na presente tese. Descreveremos a fonte de luz síncrotron do LNLS, assim como a estação de trabalho para a espectroscopia de massas por tempo de voo, utilizada em nossos experimentos.

## Capítulo 4

# Montagem Experimental

### 4.1 – Introdução

Os experimentos foram realizados em Campinas, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), (Figura (4.1)). Também foram realizadas medidas no LURE (Orsay - França) e CAMD (Louisiana - USA) em compostos de silício, antes do LNLS entrar em operação, cujos resultados não estão incluídos na presente tese. Esses três laboratórios têm características comuns, pois foram construídos segundo a mesma tecnologia de máquina, o que corresponde dizer que pertencem à mesma geração de fontes de luz síncrotron.

Utilizamos uma estação de trabalho constituída por um espectrômetro de massa por tempo de voo (TDV), montado em uma câmara de alto vácuo capaz de girar em vácuo para posicionar o espectrômetro em diferentes ângulos com relação ao vetor de polarização da luz emitida pela fonte. Como trabalhamos em diferentes bordas de absorção a estação de trabalho foi montada em duas linhas de luz, a SGM e a TGM. Para identificar as etapas do experimento e apresentar a instrumentação utilizada daremos uma visão geral sobre o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e revisaremos as linhas de luz utilizadas, juntamente com a estação experimental de espectroscopia de massa por tempo de voo. Em seguida, discutiremos a metodologia de trabalho para investigar a dinâmica de fragmentação molecular.

## 4.2 – O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Em termos de tecnologia de síncrotron o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS ([www.lnls.br](http://www.lnls.br))<sup>47</sup> consiste de um anel de segunda geração, de comprimento total de órbita de confinamento de feixe de 92,2 m. Elétrons são produzidos por um canhão de elétrons e acelerados pelo LINAC até atingirem uma energia de 500 MeV para serem lançados no anel injetor (*booster*) e re-acelerados até atingirem a energia crítica. Possui uma energia de armazenagem de 1,37 GeV, cuja energia crítica do fóton  $E_c = 2,0$  keV, gera uma corrente nominal de 250 mA. A maior parte das aplicações utilizando a radiação síncrotron requer sua monocromatização e focalização por componentes óticos, constituindo as chamadas “linha de luz”. No LNLS existem, até o momento, 12 linhas de luz disponibilizadas para as comunidades científicas nacionais e internacionais.



Figura 4.1 – Fotografia panorâmica do anel de luz síncrotron. A região central coberta por placas de concreto constitui o anel de armazenagem. A região em forma de elipse no interior do anel corresponde ao anel injetor (*booster*). O acelerador linear (LINAC) é subterrâneo e conecta-se ao anel através do booster. As linhas de luz saem do anel central e podem ser identificadas na figura pelos tubos metálicos correspondentes às suas linha de vácuo.

O anel de síncrotron é constituído por uma estrutura periódica de dipolos magnéticos curvos (*bending magnets*), intercalados por secções retas de 3,0 m de comprimento, o que lhe garante uma forma poligonal de geometria dodecaédrica, veja as Figuras (4.2) e (4.3). Elétrons com energia relativística são injetados em 148 pacotes de 1 cm e separados por intervalos de tempo de 2 ns. Dentro do anel de confinamento, o feixe viaja em trajetórias retilíneas intercaladas por caminhos curvos, sofrendo constantes desvios ao penetrar nos dipolos magnéticos, emitindo radiação síncrotron na direção normal à curva. O tempo de revolução de um pacote é de 311 ns. Os elétrons confinados ao anel perdem energia visto que cargas aceleradas irradiam. Para manter a órbita estável, uma cavidade de radiofrequência (*klystron*) foi instalada em um dos trechos de seção reta para repor a energia perdida pelo feixe. A ré-focalização do feixe ao longo da órbita é corrigida por quadrupolos e sextupolos magnéticos. Para garantir o tempo de vida (10-15 horas) e evitar a colisão do feixe com gases residuais no anel, o feixe é mantido em regime de ultra alto vácuo ( $10^{-10}$ - $10^{-11}$  mbar).

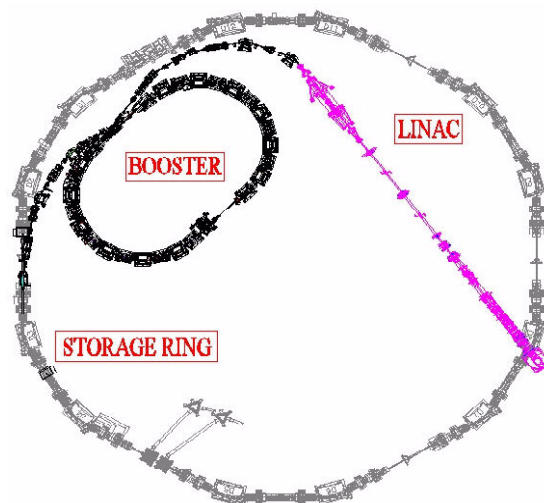


Figura 4.2 – Esquema do anel de síncrotron. O LINAC é subterrâneo e constitui a região de aceleração linear do feixe de elétrons. O BOOSTER constitui o anel injetor e o STORAGE RING, o anel de confinamento. Os elementos de desvio de feixe “*bending magnets*” estão colocados no início de cada parte curva seguidos pelos elementos de focalização como os quadrupolos e sextupolos.

A luz síncrotron é hoje ferramenta indispensável em diferentes tipos de espectroscopias. Estudos em vários campos da ciência, incluindo física atômica e molecular, física do estado sólido, com ênfase em ciência de materiais, e a biofísica

fazem uso de suas propriedades. A luz branca emitida pelo anel síncrotron pode ser separada em diferentes comprimentos de onda através de monocromadores. Para trabalharmos em fotofragmentação de moléculas, utilizamos as linhas de luz denominadas por D05A-TGM (*Thoroidal Grating Monochromator*) e D08A-SGM (*Spherical Grating Monochromator*), com intervalos de energia que abrange da região do ultravioleta de vácuo a região de Raios-X moles. Segundo dados disponibilizados na *home page* do LNLS, as distribuições de energia e fluxo para os diversos monocromadores em atual operação no laboratório, estão dispostos na Figura (4.3).

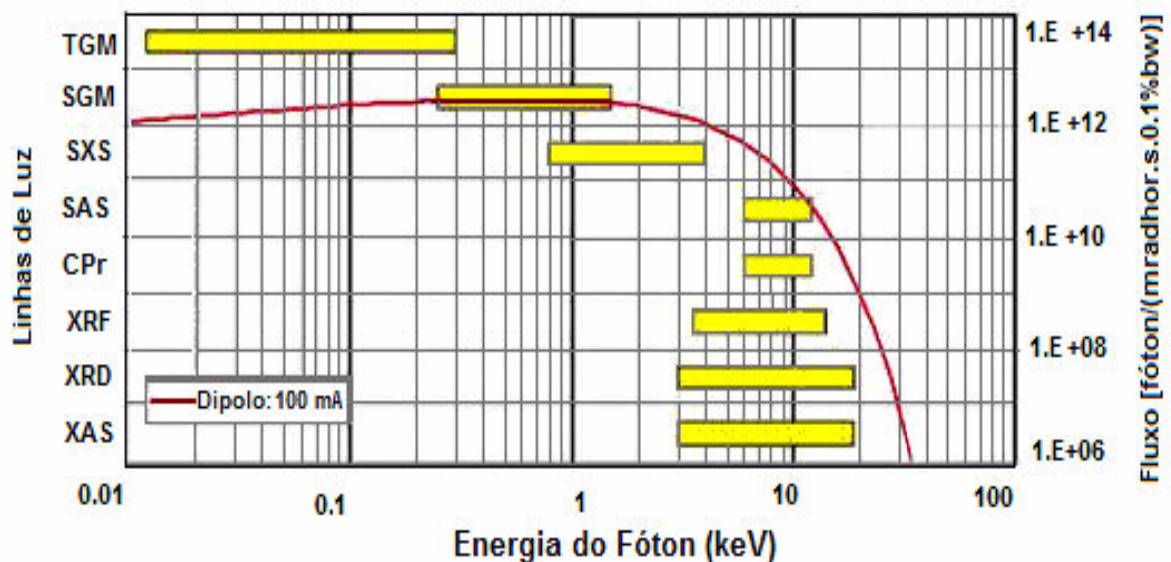


Figura 4.3 – Distribuição de fluxo para as diferentes linhas do LNLS.

#### 4.2.1 – Linhas de Luz Utilizadas

A luz que vai da região do visível até a região do ultravioleta de vácuo pode ser focalizada por técnicas de reflexão total usando espelhos. Na região de Raios-X moles ( $\lambda < 300 \text{ \AA}$ ), por sua vez, a reflexão ocorre somente por incidência rasante, o que torna os componentes óticos de monocromatização e focalização mais complexos. O monocromador TGM focaliza continuamente a região de comprimentos de onda  $\lambda$  compreendidos entre  $1000 \text{ \AA} - 40 \text{ \AA}$ , através de um sistema constituído por três grades de difração. Estas grades funcionam



independentemente e permitem a varredura contínua em energia dos fótons na faixa de 12 a 310 eV<sup>48</sup>. A primeira grade varre os comprimentos de onda entre 40 a 120 Å e possui resolução melhor que 0,1 Å. A segunda grade, de intervalo de variação entre 120 a 360 Å, tem resolução de 0,3 Å. A última grade varre valores de  $\lambda$  de 360 a 1.000 Å e possui resolução de 1,1 Å.

Apresentamos na Figura 4.4 as linhas de luz disponibilizadas pelo LNLS. As siglas representam as iniciais, em inglês, do tipo de monocromador (TGM, SGM); ou correspondem as iniciais das técnicas espectroscópicas principais de cada linha (CPr – Cristalografia de proteínas; XRD – X-Ray Diffraction; SAXS – Small Angle X-Ray Scattering ...). As linhas mais utilizadas para a espectroscopia de elétrons e íons em sistemas moleculares são: D04A-SXS, D05A-TGM e D08A-SGM.

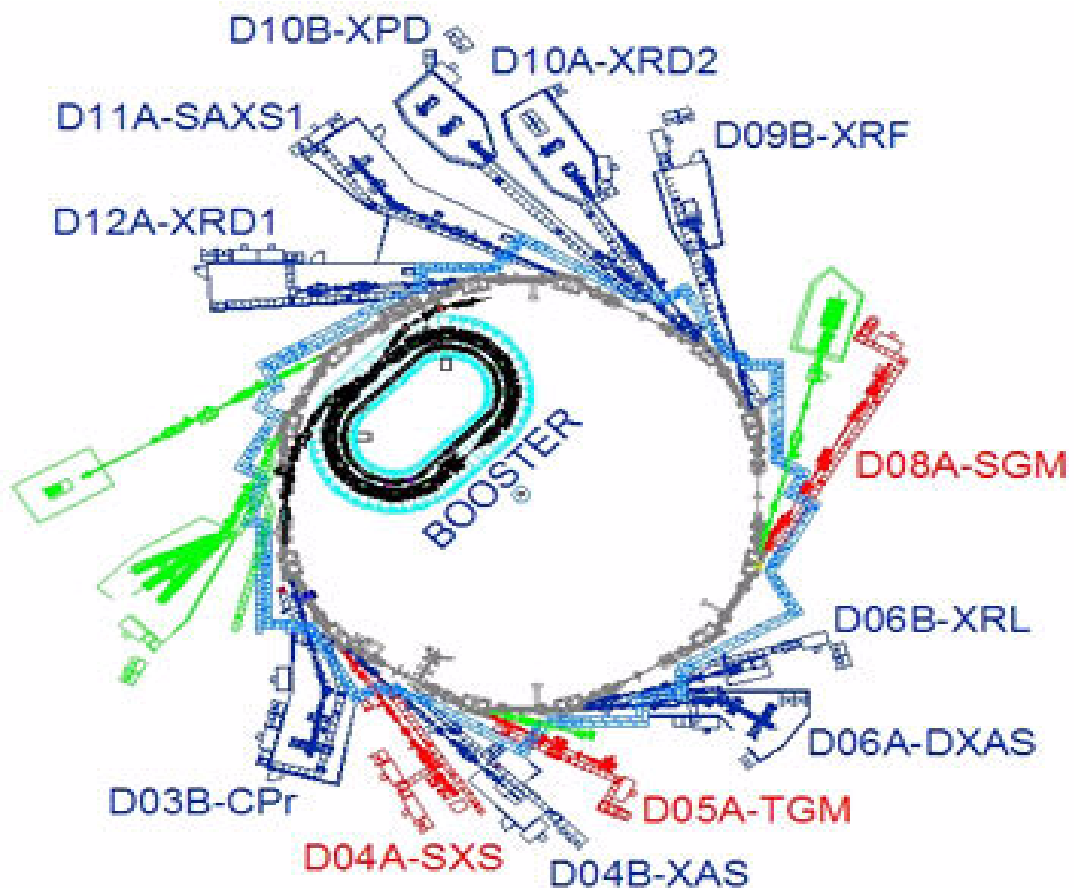


Figura 4.4 – Distribuição das linhas de luz em operação no LNLS.

A segunda linha utilizada, a SGM, possui uma única grade de difração do tipo esférica com capacidade para selecionar fótons de energia entre 240 a 1000 eV, que pode ser estendida até 1500 eV em modo de baixa resolução. Sua resolução espectral  $E/\Delta E$  é melhor que 1000<sup>49</sup>. As características principais para os monocromadores utilizados são discutidas no próximo segmento.

O monocromador SGM é constituído por uma grade esférica de difração montada na saída de luz D08A (4°) e divergência  $\alpha_y = 0,26$  mm, com uma dimensão de foco na câmara de amostra correspondente a (0,5 x 0,5) mm<sup>2</sup>. A linha foi planejada para permitir análises espectroscópicas na região de raios-X moles. Sua resolução e geometria permitem estudar problemas relacionados a dicroísmo circular, pois possui um sistema de fendas na entrada do monocromador que possibilita alterar a polarização da luz, de linearmente polarizada, que é o caso da luz no plano da órbita dos elétrons, para circularmente polarizada. A mudança de polarização permite estudar sistemas *chirais*. Algumas aplicações nesta região de energia estão relacionadas à fotoabsorção e fotodissociação na borda da camada K de átomos pertencentes à segunda e terceira linhas da tabela periódica. Temos como outros exemplos de técnicas a espectroscopia de fotoelétrons; dicroísmo magnético circular na borda L dos metais de transição.

O monocromador TGM é constituído por um sistema de três grades de difração do tipo toroidal e opera na região espectral do ultravioleta de vácuo. Sua utilização é grande em pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopias atômica e molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada, espectroscopia de massa. A resolução espectral é variável com dispersão média aproximada por 30,2 Å/grau. Possui dois espelhos toroidais que garantem um alto fluxo no interior da câmara de amostra, com uma incidência aproximada de 10<sup>13</sup> fótons/s, para uma energia do feixe de elétrons de 1,3 GeV e corrente de aproximadamente 100 mA, dando uma dimensão de feixe de (2 x 0,5) mm<sup>2</sup>, Figura (4.5), para um sistema de fendas de entrada de 100μ m.

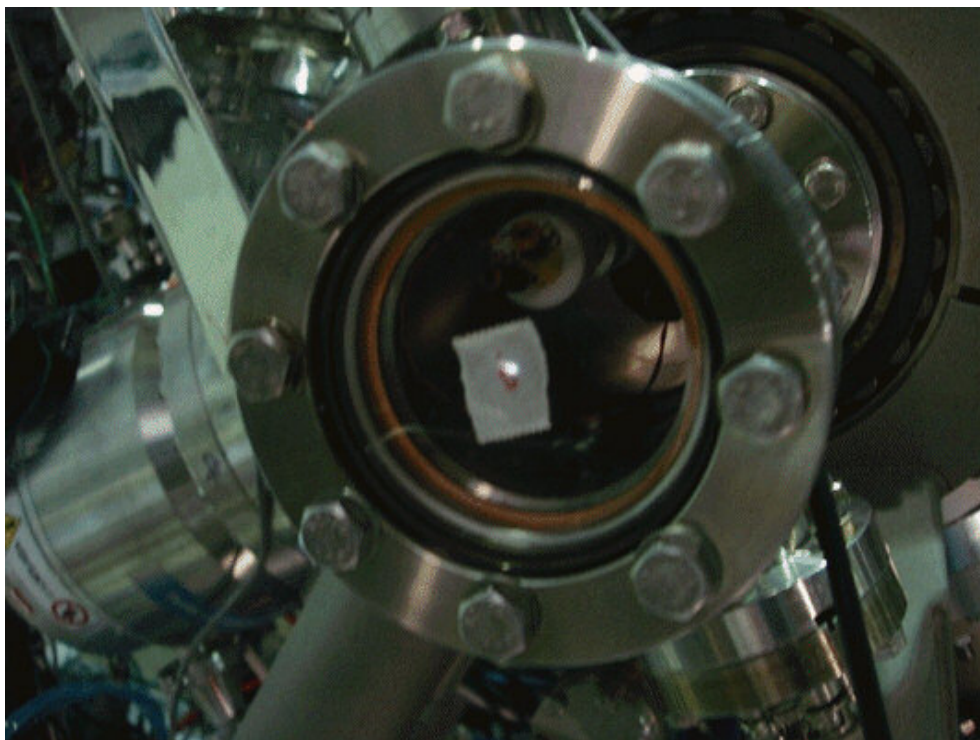


Figura 4.5 – Feixe branco que atravessa o interior da estação de trabalho para espectroscopia de massas do LNLS com fendas de 500 micra.

O desenho esquemático da linha TGM do LNLS pode ser visto na Figura (4.6). Observe que a separação entre o anel e a região onde se localiza a estação de trabalho é feita por uma parede de concreto especial capaz de blindar a radiação. O primeiro elemento à esquerda da parede, corresponde ao magneto responsável pelo desvio da trajetória do feixe de elétrons. Devido à curta distância existente entre a câmara de análise e o anel, a luz atravessa um sistema de capilares colocados no caminho ótico do feixe para garantir a eficiência de um bombeamento diferencial. A estação de trabalho utilizada foi projetada para experimentos em fase gasosa e lembrando que, para a região de UV e raios-X mole, a maioria absoluta dos materiais absorvem a radiação, a manutenção de alto vácuo é imprescindível. Assim, o bombeamento diferencial garante que os gases existentes na câmara da amostra, com pressão padrão de trabalho entre  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mbar, não contaminem as câmaras dos espelhos de focalização, do monocromador ou até mesmo do anel, o qual é mantido a pressões características entre  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  mbar.



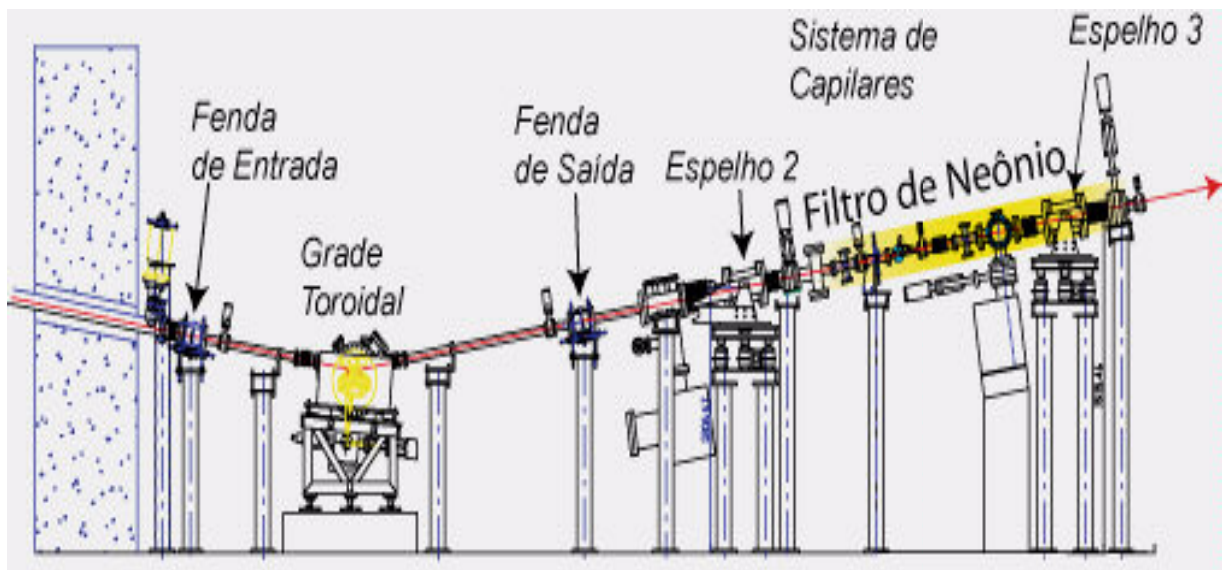


Figura 4.6 – Desenho da linha de luz TGM – A linha é composta por sistemas de fendas localizadas na entrada e saída do monocromador; espelhos de focalização na entrada do filtro de harmônicas (filtro de Ne) – (espelho 2) e na entrada da câmara de amostra - (espelho 3).

Um problema comum existente nas linhas de luz, em especial na região de UV, é a presença de múltiplos inteiros do comprimento de onda da luz utilizada (harmônicas superiores). À medida que se tem alto fluxo, contribuições de segunda e terceira ordens podem ser significativas e mascarar os espectros, conduzindo a falsos resultados. Em especial na primeira grade, com a energia do fóton variando entre 12 e 100 eV, em caso de alto fluxo e brilhaça, teoricamente seria possível observar harmônicas de até dez vezes o valor da menor energia, 12 eV. Ou seja, haveria contribuições significativas de fótons de energia de 24 eV, 36 eV, 48 eV etc. Para eliminar este problema foi desenvolvido um filtro de absorção de luz por gases nobres<sup>50</sup>. Para isso, criou-se na linha TGM uma coluna de neônio de 1 metro de extensão, submetida a uma pressão de 0,1 mbar. Suas extremidades estão ligadas por capilares: a esquerda ligada à saída do monocromador e a outra extremidade, à direita, colocado na entrada do espelho de focalização, veja a Figura (4.7). Com isso, foi possível eliminar o efeito de harmônicas superiores e também obter um método de calibração em energia para o monocromador.

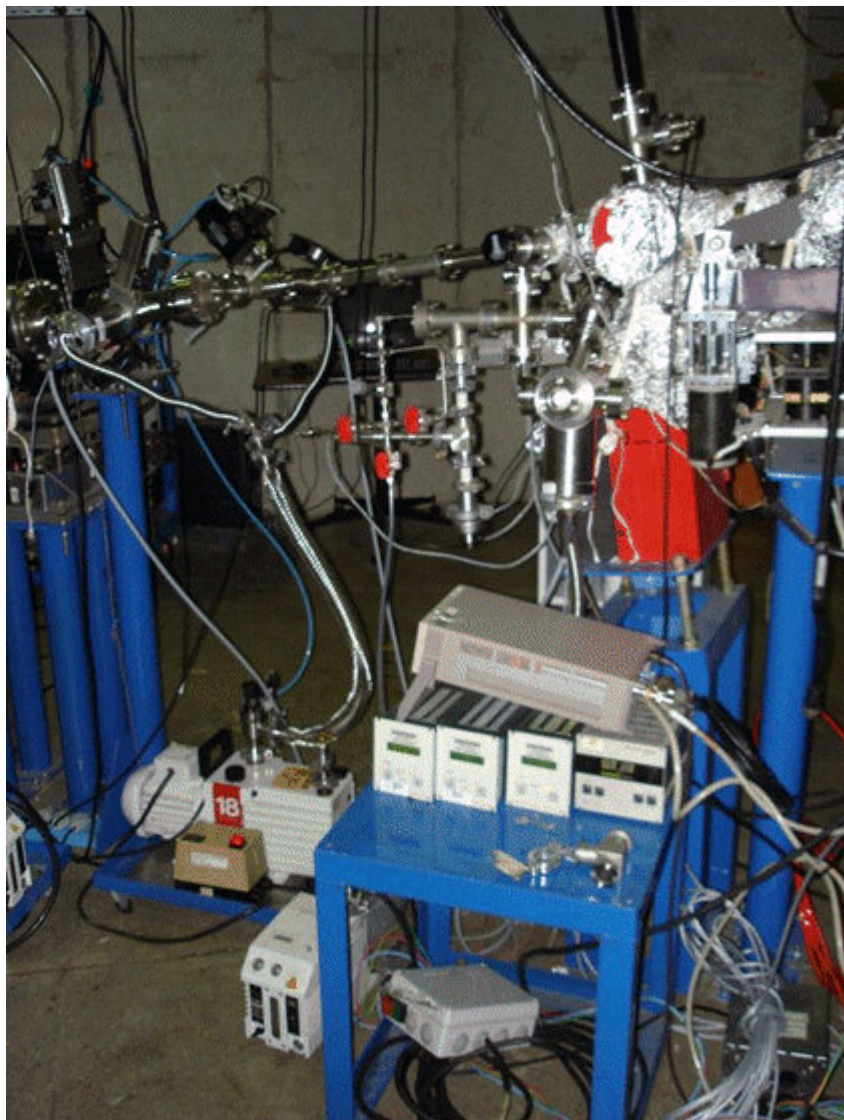


Figura 4.7 – Fotografia da linha de filtro de harmônicas. O filtro de harmônicas está montado entre duas fendas localizadas entre a saída do monocromador e o espelho de focalização para a câmara de amostra. Para garantir o confinamento do gás nesta região em alta pressão, o sistema está conectado por capilares e munido de um sistema de bombeamento diferencial com sistema de válvulas pneumáticas de fechamento ultra-rápido.

Depois de vários testes usando diferentes tipos de gases e valores de pressão da coluna de ar, optou-se pelo gás neônio. Como o neônio absorve a luz em 21,50 eV, este gás corta todas as harmônicas superiores a partir de 12 eV, que é o limite inferior do monocromador. Em termos de calibração a linha é extremamente eficiente, pois a luz de síncrotron não atravessa a região de gás correspondente à absorção máxima de Ne, fluxo zero. Assim, o ponto de calibração, independentemente do sistema de estudo, é mantido fixo, mesmo que pequenas

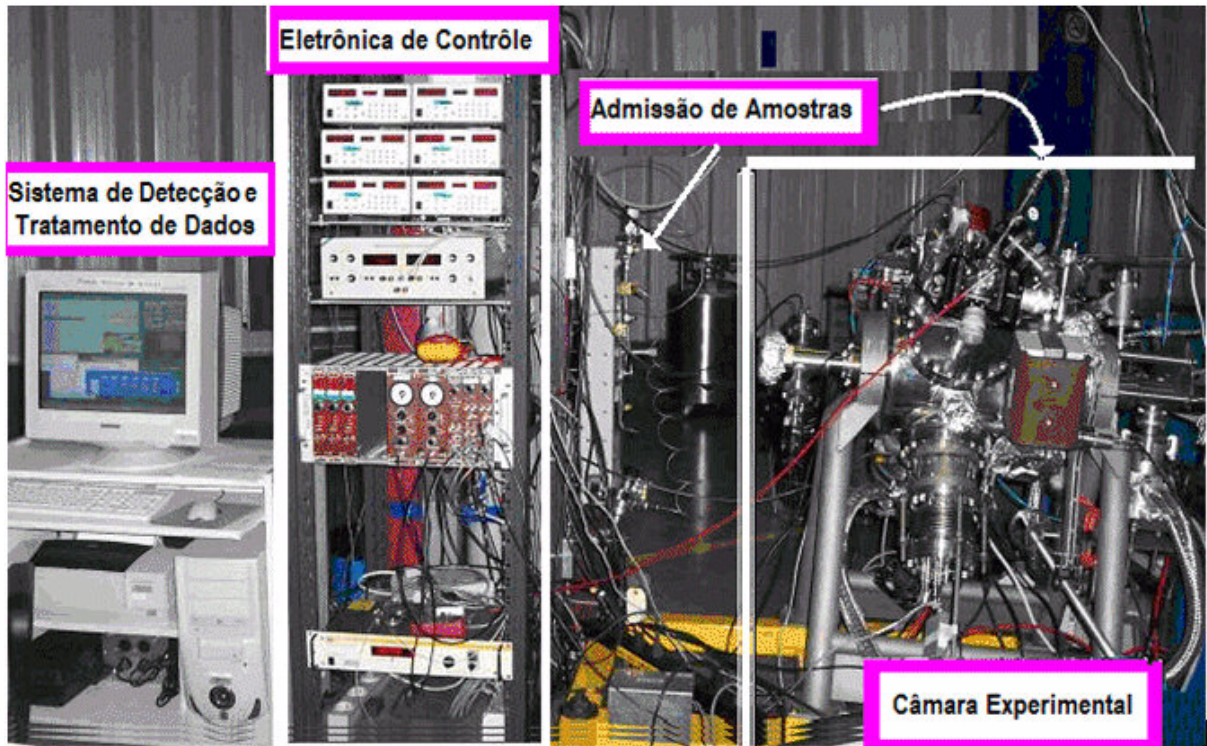
variações ocorram na hora do alinhamento do feixe com o monocromador. Ou seja, a existência de uma energia de corte na linha de luz, garante uma calibração eficaz e precisa.

#### **4.2.2 – Estação Experimental para Espectroscopia de Massas**

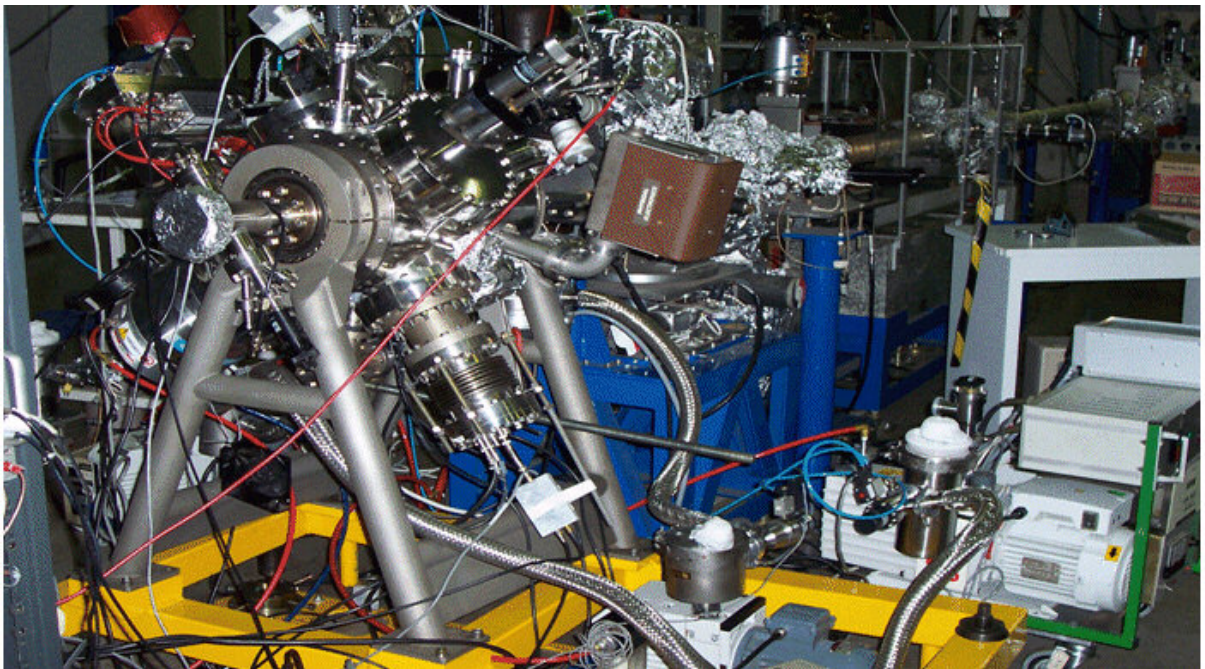
A estação experimental para espectroscopia de massas do LNLS consiste de uma câmara de alto vácuo munida de um espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF); um sistema de admissão de amostras; um sistema eletrônico de detecção acoplado a um micro computador utilizado para aquisição e tratamento dos dados. As Figuras (4.8.a) e (4.8.b) correspondem à estação experimental para a espectroscopia de massas. Em detalhes, apresentamos a câmara de vácuo na Figura (4.8.b).

A câmara de vácuo foi montada em um sistema de rolamentos que permite girá-la em diferentes ângulos sem a quebra de vácuo. Com este sistema de posicionamento é possível estudar efeitos de anisotropia na distribuição dos fotofragmentos. Para ilustrar este efeito em uma molécula linear como a molécula de  $N_2$ , na Figura (4.9) apresentamos um esquema representativo de localização do eixo de simetria do TDV em relação ao plano de polarização da luz. Os espectros de massas obtidos nas duas conformações possuem formas de pico distintas.





(a)



(b)

Figura 4.8 – Fotografias da Estação Experimental para espectroscopia de massas por tempo de voo instalada na linha SGM do LNILS. (a) Visão panorâmica da estação com seus constituintes: sistema de admissão de amostras, câmara de vácuo, sistema de detecção e análise. (b) Detalhe da câmara rotatória na configuração de  $54,7^\circ$  do eixo de simetria do TDV com o vetor de polarização da luz.

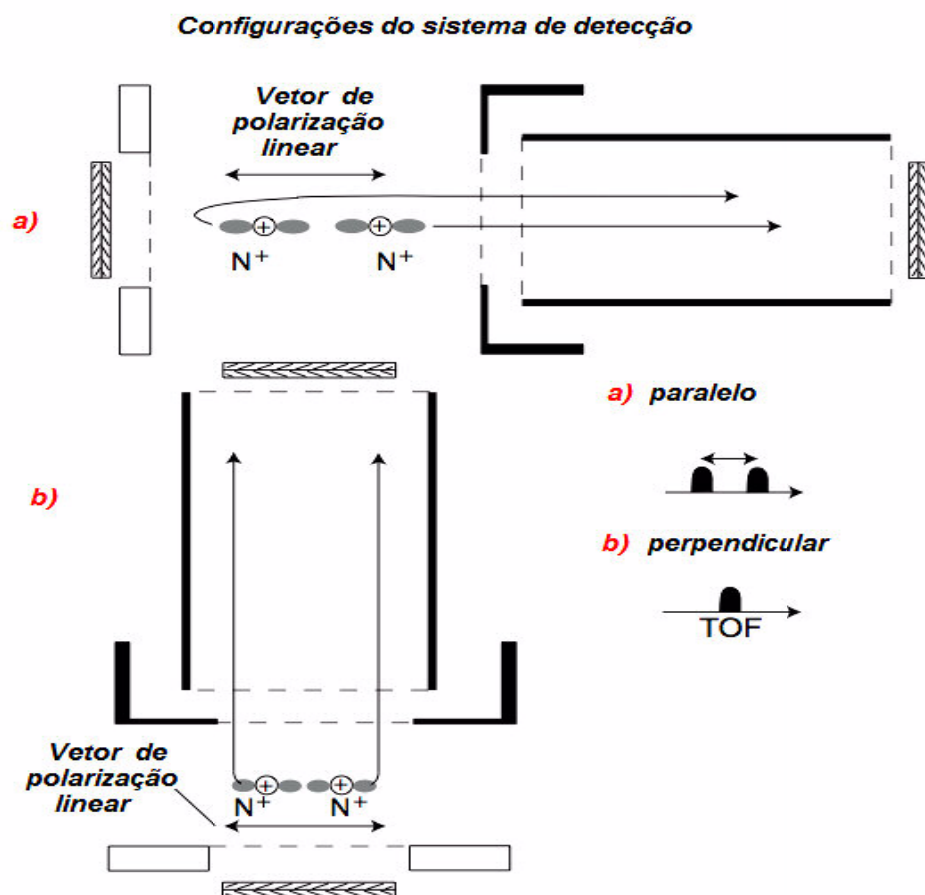


Figura 4.9 – Esquema da câmara rotatória com relação ao vetor de polarização da luz. Espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF) posicionado em duas possíveis configurações de detecção: a) o eixo do TDV é paralelo ao vetor de polarização; b) o eixo do TDV é perpendicular ao vetor de polarização da luz.

Na montagem experimental utilizamos uma configuração de feixes cruzados. Nesta montagem posicionam-se tri-ortogonalmente, o jato de amostra gasosa, o feixe de luz originado do monocromador e o eixo de simetria do TDV onde se localiza o sistema de detecção do espectrômetro de massas, vejam a Figura (4.10). Moléculas que saem do jato efusivo, introduzidas no interior da câmara de vácuo por uma agulha hipodérmica, absorvem a radiação síncrotron (RS) e se ionizam. Os elétrons e íons são colecionados e correlacionados, temporalmente, através de dois detectores do tipo de micro-canais colocados em extremidades opostas no espectrômetro. Ou seja, fotoelétrons ou elétrons Auger e os íons positivos criados no processo de relaxação da molécula são colecionados em direções opostas devido à polarização (positiva e negativa) dos detectores. Na região de colisão os elétrons

são acelerados e focalizados na direção do detector (polarizado positivamente em relação ao centro de colisão), inicializando a contagem do tempo de voo. Simultaneamente, os íons são atraídos em direção oposta para o coletor de íons gerando um sinal eletrônico, o qual, após passar por um discriminador de sinal, é gravado em uma placa do tipo *multi-stops*. Conhecendo a geometria do TDV e os potenciais aplicados, os íons podem ser identificados por sua relação de massa/carga.

Para melhorar a eficiência de coleção, as voltagens aplicadas às grades, lentes e eletrodos foram determinadas através de um programa de simulação de trajetória de partículas carregadas denominado SIMION<sup>®</sup> 51. As voltagens utilizadas estão dispostas na tabela (4.1). Para esses potenciais, resultados de simulação garantem que nenhuma discriminação é esperada para íons gerados em qualquer direção e cuja energia esteja limitada a 30 eV, no modo de resolução, e a 70 eV no modo de eficiência de coleção. O modo de resolução é utilizado para se observar a energia cinética de saída dos fragmentos, uma vez que esses efeitos são melhores resolvidos em baixos potenciais de extração. Por outro lado, para garantir a eficiência de coleção, maiores valores de potenciais devem ser utilizados. Durante nossos experimentos trabalhamos no modo de eficiência de detecção.

<b>Eletrodo</b>	<b>Potenciais (V) Modo Eficiência</b>	<b>Potenciais (V) Modo Resolução</b>
<b>Detector de Íons (MCP)</b>	- 4250	- 4250
<b>Tube de deriva (drift tube)</b>	- 4350	- 1802
<b>Lente de Íons</b>	- 1100	- 450
<b>Grade de Íons</b>	- 425	- 178
<b>Grade 1 de Elétrons</b>	+ 425	+ 178
<b>Lente de Elétrons</b>	- 1 100	- 450
<b>Grade 2 de Elétrons</b>	+ 800	+ 800
<b>Detector de Elétrons (MCP)</b>	+ 1600	+ 1600

Tabela 4.1 – Potenciais padrão do espectrômetro de massas por tempo de voo. O modo de eficiência de coleção foi o adotado em nossos experimentos.

### 4.3 – Espectrômetro de Massas por Tempo de Vôo

O espectrômetro de massa por tempo de vôo utilizado foi desenvolvido no Instituto de Física da Universidade de Brasília<sup>52</sup> e vem sendo utilizado no LNLS por diferentes grupos de pesquisa, os quais realizam experimentos, tanto em fase gasosa, como em fase condensada. O TDV possui geometria de simetria cilíndrica e suas dimensões características estão especificadas na Figura (4.10). Seu esquema de funcionamento é semelhante ao TDV referido no artigo de Willey e McLaren, pois possui duas regiões de aceleração. A diferença fundamental entre eles consiste na inclusão de um sistema de lentes de focalização para os elétrons e para os íons, as quais têm por objetivo melhorar a eficiência de coleção e evitar a discriminação dos íons e elétrons mais energéticos.

A eficiência do espectrômetro, assim como o detalhamento dos programas desenvolvidos para a aquisição e análise de dados, foi reportada por F. Burmeister *et al*<sup>26</sup>. De uma maneira geral, o sistema de aquisição é constituído por dois conjuntos de detectores do tipo micro-canais de placas paralelas (*micro-channel plates – MCP*). Os detectores de elétrons e de íons ficam posicionados em direções diametralmente opostas, em relação ao centro de colisão, vejam Figura (4.10). Na Figura 4.11 apresentamos as dimensões reais do espectrômetro de massas utilizado.

A eletrônica de aquisição de sinal e tratamento de dados consiste de um par de pré-amplificadores (Ortec – 9301, 600 MHz); de discriminadores de sinal (Philips – 6915); uma placa TDC (*Time to Digital Converter*) de resolução temporal de 1 ns (FastComTec® P7886s) e um micro computador do tipo PC- Pentium 4.



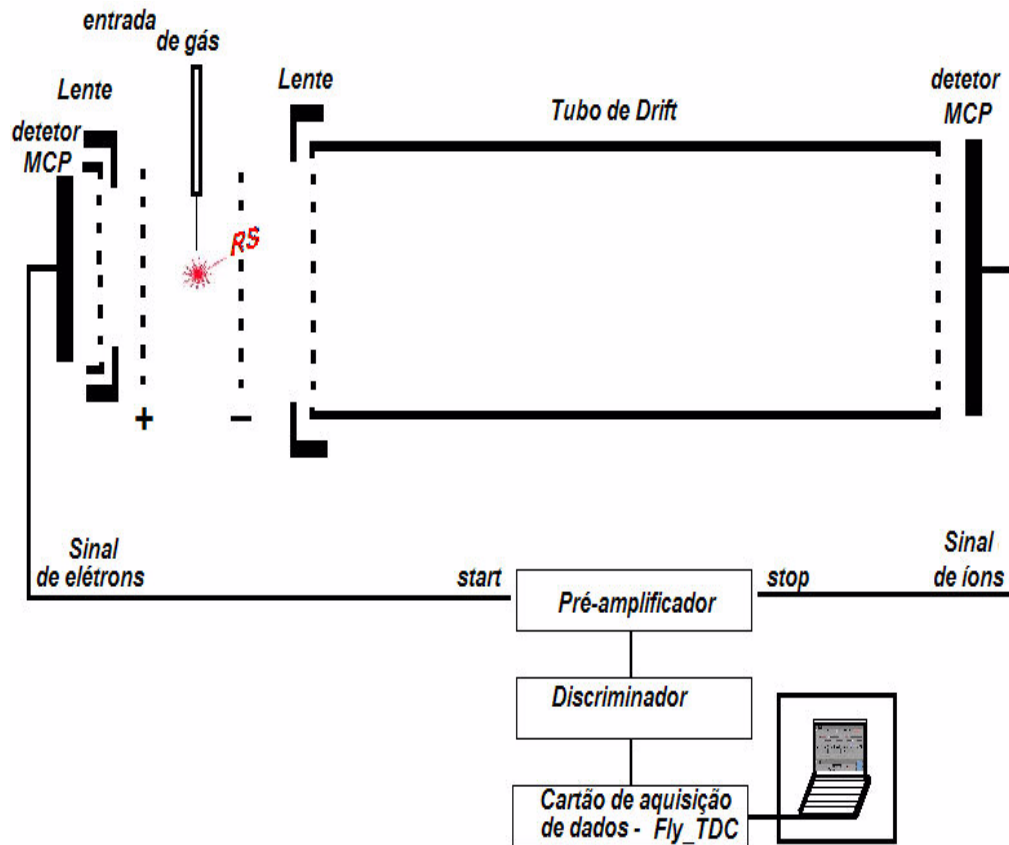


Figura 4.10 – Espectrômetro de massas por tempo de vôo (TDV) com eletrônica de aquisição e controle.

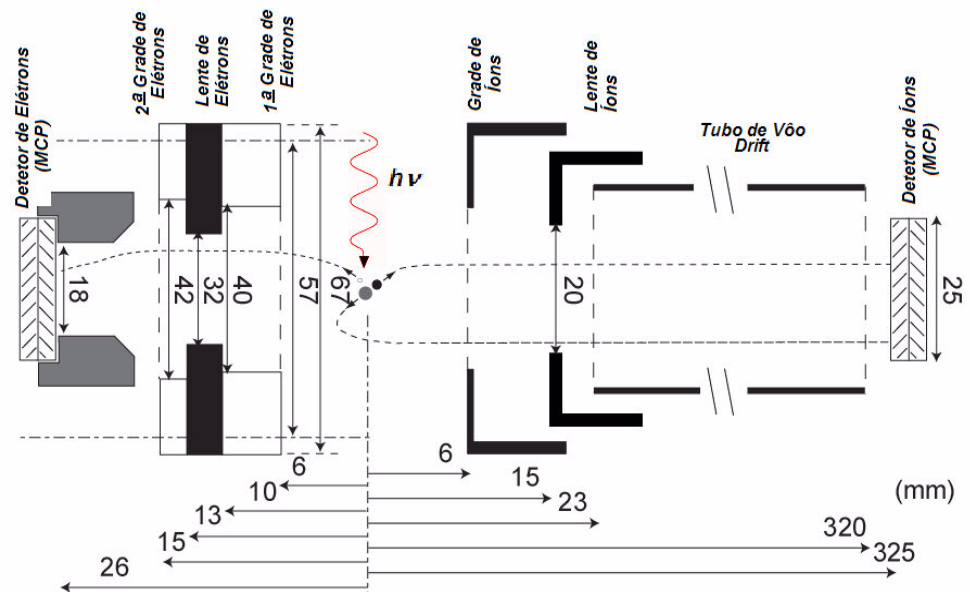


Figura 4.11 – Espectrômetro de massas por tempo de vôo. As dimensões são dadas em mm e estão referidas ao centro de colisão.



Os programas de gerenciamento e aquisição de dados utilizados foram o MSDWin<sup>®</sup> 53 para gerenciamento da placa TDC e o programa IGOR-Pro<sup>®</sup> 54 para fazer a leitura e a análise dos dados obtidos pela placa de aquisição. O sinal dos fotoelétrons é utilizado como a referência temporal de inicialização da contagem dos tempos de voo dos íons (*start*). A finalização (sinal de *stop*) pode ser dada por qualquer íon que chegue ao detector dentro de uma janela de tempo estabelecida no início do experimento. Assim, todos os íons que chegam dentro de uma mesma janela de tempo têm o seu tempo de voo registrado pelo sistema de aquisição.

A calibração em massa é feita utilizando um composto padrão de fragmentação conhecida, ou então, através de dois picos do próprio sistema que possam ser identificados antecipadamente. Por exemplo, podem ser considerados o pico molecular  $M^+$ , que em geral está presente no espectro e muitas vezes, o íon  $H^+$ . O ideal para calibração é escolher dois íons localizados em extremos opostos no espectro de tempo de voo. O mais leve estará no início do espectro e o mais pesado em tempos de voo mais longos. Medindo o tempo de voo dos dois íons e utilizando a expressão para o cálculo do tempo de voo, dado pela expressão 3.6, o espectro fica calibrado. Uma vez calibrado e mantidas as mesmas tensões aplicadas ao espectrômetro, as razões massa/carga de quaisquer outros íons podem ser determinadas.

#### **4.4 – Determinação de Espectros**

Utilizamos dois modos de coleção de íons. O primeiro mede a corrente iônica total que chega ao detector ao fazermos uma varredura em energia no monocromador da linha de luz. Isto dá origem à curva de rendimento iônico total (*Total Ion Yield-TIY*), Figura (4.12). Como a transmissão do monocromador não é constante com a energia do fóton e o tempo, precisamos monitorar o fluxo de fótons que chega à câmara de amostra ao longo do tempo de aquisição de dados. Isto é feito através da medida de corrente gerada por um fotodiodo colocado logo após a região de ionização. Outro dado armazenado durante a aquisição é a pressão no

interior da câmara de vácuo. Nossos espectros foram normalizados com relação a estas duas quantidades.

A placa de aquisição FastCom® permite gravar, simultaneamente, o tempo de chegada de todos os íons, dentro de uma janela de tempo pré-estabelecida. Estes sinais são armazenados em diferentes vetores os quais, posteriormente, são decodificados a partir do programa específico de aquisição desenvolvido pelo grupo de UV do LNLS. O programa se comunica com o computador de controle da linha de luz, no qual fica armazenado os dados referentes à corrente do fotodiodo e à pressão. Assim, para cada valor de energia do monocromador são gravados os valores dos tempos de voo de um, dois e até três íons que chegam ao detector, dentro de uma mesma janela de tempo, e tantos outros parâmetros experimentais, definidos no modo de leitura do programa de aquisição. A partir da análise desses dados é possível determinar a contribuição individual de cada íon para a fragmentação.

Para determinar o rendimento parcial de ionização (*Partial Ion Yield – PIY*) define-se a janela de tempo que um dado íon aparece no espectro de tempo de voo (PEPICO) e para cada valor de energia, integra-se a região do espectro de TDV correspondente ao tempo do íon em questão. Com isso, determinamos o rendimento parcial de ionização (*Partial Ion Yield - PIY*). Este espectro representa para uma amostra gasosa o equivalente ao espectro de *NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption of Fine Structure)* para amostras sólidas<sup>3</sup>. Como ilustração, apresentamos na Figura (4.12) o TIY da molécula de ozônio e os PIY de seus fragmentos  $O_3^+$  e  $O_2^+$ . Estes espectros foram adquiridos na linha TGM do LNLS na região de energia correspondente à camada de valência do  $O_3$ .

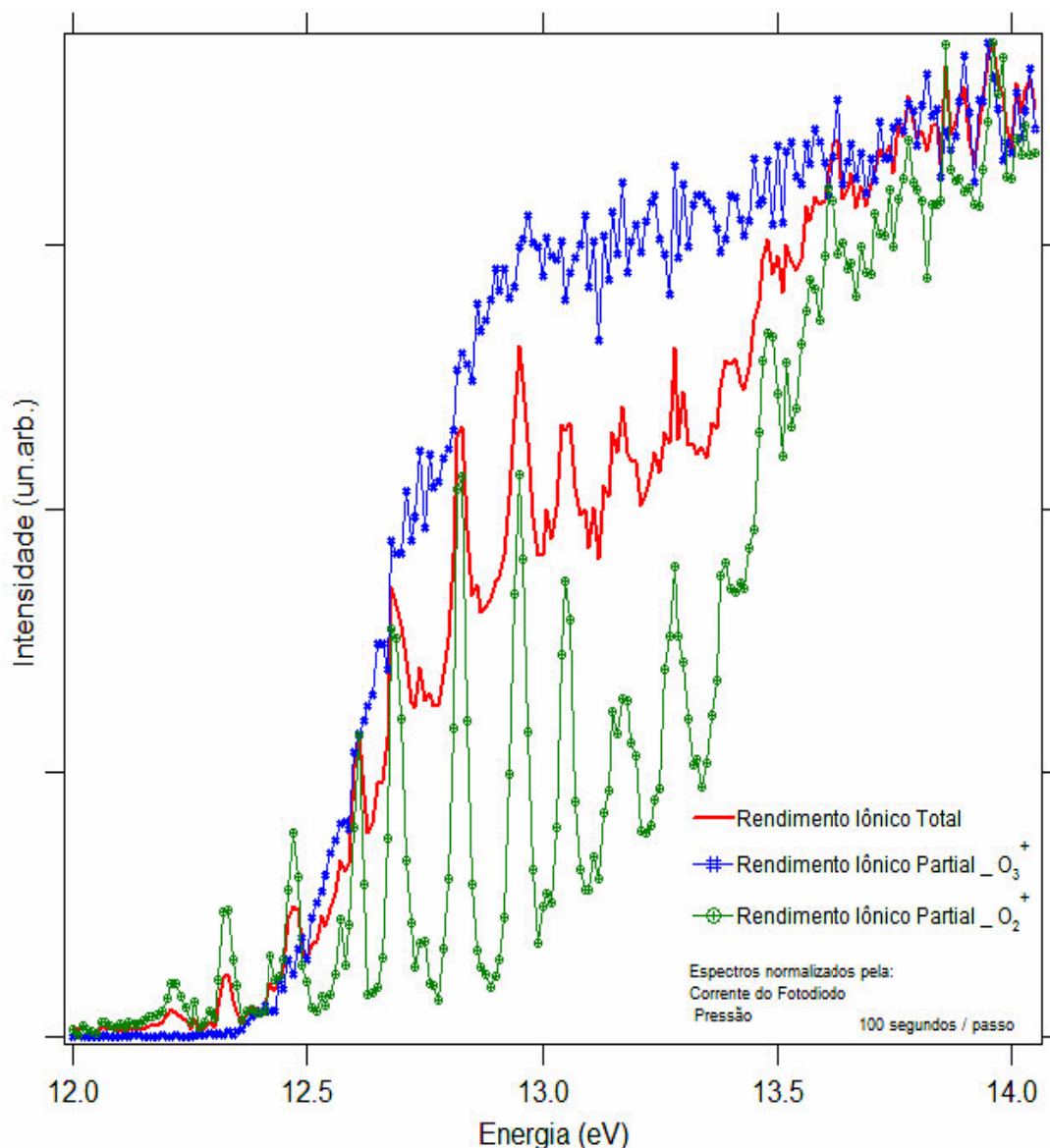


Figura 4.12 – Espectros de rendimento iônico total (TIY) e parcial (PIY) da molécula de ozônio e fragmentos  $O_2^+$  e  $O_3^+$ . Os espectros foram obtidos na linha TGM – LNLS, na região de energia da camada de valência (12-14 eV). Os dados foram re-escalados para apresentar as intensidades máximas das três curvas dentro de uma mesma ordem de grandeza e facilitar a comparação qualitativa entre os espectros de TIY e PIY.

Uma outra maneira de aquisição dos fotofragmentos consiste em fixarmos a energia do fóton e colecionarmos os íons que chegam ao detector. Isto possibilita determinarmos os espectros de massas da molécula através de seu espectro de tempo de voo. Como exemplo, apresentamos na Figura (4.13) os espectros de coincidência simples, dupla e tripla para a molécula de  $O_3$ .

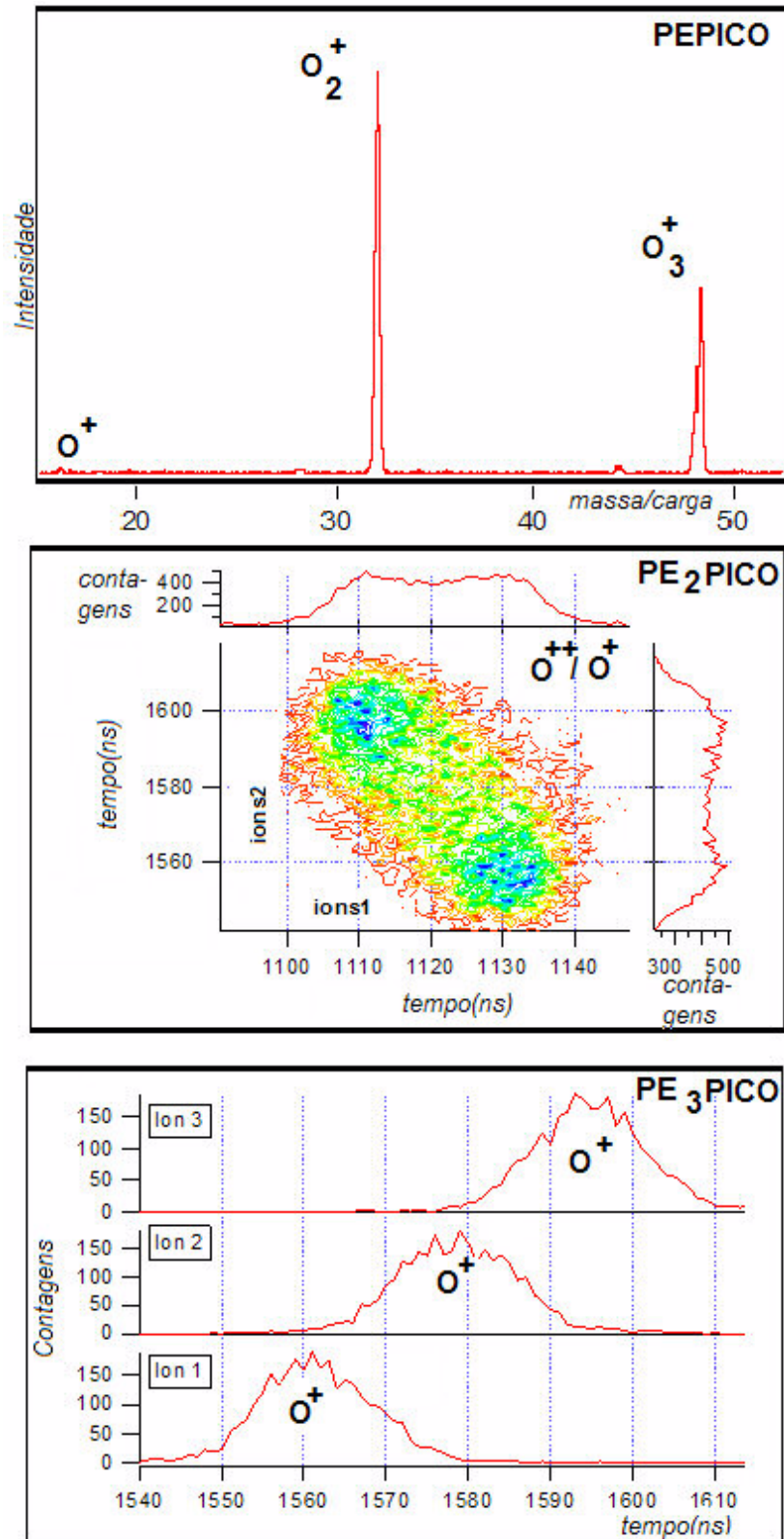


Figura 4.13 – Espectros de multicoincidência da molécula de  $O_3$ . (a) PEPICO - coincidência elétron-íon, b) PE<sub>2</sub>PICO - coincidência elétron-íon-íon; (c) PE<sub>3</sub>PICO - coincidência elétron-íon-íon-íon. Em (b), as cores representam as intensidades, que aumentam do vermelho para o azul; em (c), temos para cada íon as contagens de coincidências triplas projetadas sobre o eixo dos tempos de voo.

Como os íons são detectados apenas quando os fotoelétrons são gerados (*start*), esses dados dão origem a espectros de correlação entre elétrons e íons. Como referido no capítulo 3, o espectro de PEPICO, Figura (4.13.a) corresponde à coincidência entre os fotoelétrons e um íon. Na Figura (4.13.b) temos o espectro de PE2PICO onde correlacionamos os fotoelétrons com dois íons. Com três íons temos o espectro de PE3PICO, Figura (4.13.c). Generalizando, teremos para  $n$  íons detectados em coincidência a partir de um único sinal de elétrons o espectro PE<sub>N</sub>PICO.

#### 4.5 – Análise de Espectros

O objetivo principal de nossas análises é estudar a fragmentação molecular. Na espectroscopia de coincidência do tipo PEPICO e PE<sub>N</sub>PICO a origem dos elétrons não é determinada e ele serve para darmos início à contagem do tempo de voo dos fragmentos. Definida uma janela de tempo de aquisição, o sistema de detecção registra o tempo de chegada de todos os íons. Com isto damos origem a um conjunto de valores ordenados, em duas ou três coordenadas, que dão origem aos espectros e que podem ser visualizados em duas (espectro de PEPICO) ou em três dimensões (espectro de PE2PICO). Neste caso, a terceira coordenada corresponde ao número de contagens. Sua visualização é feita através de mapas de cores que variam em função do número de contagens. Isto faz com que se estabeleçam correlações temporais entre os diferentes íons gerados dentro de um mesmo evento de ionização.

No sistema que utilizamos é possível gravar simultaneamente o tempo de chegada de 1, 2 e 3 íons. A estatística de formação entre eles é variável e, em média, há um decréscimo de uma ordem de grandeza no número de coincidência. Ou seja, se  $x$  é o número de coincidências simples, o número de coincidências duplas corresponderá a  $(x/10)$  e  $(x/100)$  para coincidências triplas. Considerando que a eficiência de detecção é sempre inferior a 100%, o número de coincidências múltiplas é muito pequeno. Por isso, para definir os espectros sem ambigüidade é necessário um tempo longo de aquisição.

Para analisar os picos de coincidências múltiplas é necessário projetá-los sobre os eixos dos tempos de voo, lembrando que, neste caso, cada um deles corresponde a um espectro de coincidência simples (PEPICO). As informações que eles oferecem podem ser obtidas através da topologia do pico, como a forma, a intensidade e a largura medida à meia altura. O significado de cada um desses parâmetros de curva está associado com o modelo físico adotado para explicar a fragmentação. M. Simon *et al*<sup>43, 55</sup> propõe um modelo impulsional baseado na dinâmica de fragmentação proposto por J. Eland<sup>15</sup>. A partir de suas observações, a fragmentação pode ocorrer através de diferentes mecanismos de separação de carga. Segundo o modelo, uma molécula, após sofrer uma ionização múltipla, pode se fragmentar em íons com carga igual ou inferior ao seu precursor. O modelo propõe mecanismos de separação entre dois e três corpos, utilizando os princípios de conservação de momentum e energia. A extensão para moléculas constituídas por mais de três átomos é possível, embora o grau de dificuldade aumente consideravelmente.

Para complementar nossa descrição descreveremos brevemente sobre os mecanismos de fragmentação e a metodologia empregada na análise dos espectros de simples (PEPICO) e dupla coincidência (PE2PICO).

#### 4.5.1 – Espectros de PEPICO

O espectro de PEPICO correlaciona o tempo de voo de todos os íons gerados pela interação fóton-molécula com o fotoelétron detectado. Segundo a descrição dada no capítulo anterior, a equação de tempo de voo medido no espectro relaciona o tempo gasto para o íon viajar da região de colisão até o detector. Considerando um modelo clássico de trajetória para os íons e conhecendo as distâncias percorridas por eles sob ação de campos eletrostáticos, o tempo de voo do íon no espectrômetro de massas é dado pela equação 3.6,

$$T_{m/q} = \beta + \alpha \sqrt{m/q} \quad . \quad (4.1)$$

Os parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  estão associados aos valores de campo elétrico e geometria do TDV.

A informação principal a ser retirada do espectro de PEPICO diz respeito à identificação do íon e à energia cinética de formação de cada fragmento. Contudo, os espectros, quando normalizados e calibrados com a eficiência de detecção, podem fornecer informações quantitativas sobre as seções de choque de ionização. Para uma descrição deste tipo é necessário descontar as coincidências duplas, triplas e múltiplas abortadas na contagem dos eventos de coincidência simples. As contagens abortadas, aqui referidas, dizem respeito aos íons multiplamente carregados que ao se dissociarem dão origem a fragmentos neutros. No caso da dissociação em dois fragmentos, um carregado e o outro neutro, apenas um deles será contado pelo detector, enquanto o outro se perderá nas paredes do espectrômetro ou, no máximo, contribuirá para o ruído de fundo do sinal. Isso será contado como uma coincidência simples ao invés de coincidência dupla ou tripla. Da mesma forma, no espectro de dupla coincidência, haverá contribuições de fragmentações triplas abortadas quando ocorrer também a ejeção de fragmentos neutros no processo de relaxação.

Na Figura (4.14) apresentamos o espectro de PEPICO obtido no LNLS da molécula de água deuterada ( $D_2O$ ), com energia de excitação correspondente à borda de ionização do O 1s. Pode ser observado que as larguras a meia altura dos picos diferem consideravelmente. O pico molecular, correspondente ao íon que perdeu um único elétron, tem a menor energia cinética de separação, visto que, por conservação de momentum, o elétron ejetado da molécula carrega a maior parte da energia cinética. A largura deste pico corresponde aproximadamente à distribuição térmica de velocidade da molécula adicionado aos efeitos de focalização dos íons sobre o detector. Esta energia serve como estimativa para a resolução do espectrômetro. Em nossos estudos, esta resolução ficou limitada entre 4 e 8 ns. Os outros picos observados na Figura (4.14) mostram larguras superiores ao pico molecular, implicando em maior energia cinética de separação. Vejam por exemplo os picos correspondentes a  $O^+$  e  $OD^+$ . A forma assimétrica do pico de  $O^+$  está associada a efeitos de anisotropia da distribuição dos fotofragmentos <sup>56</sup>.

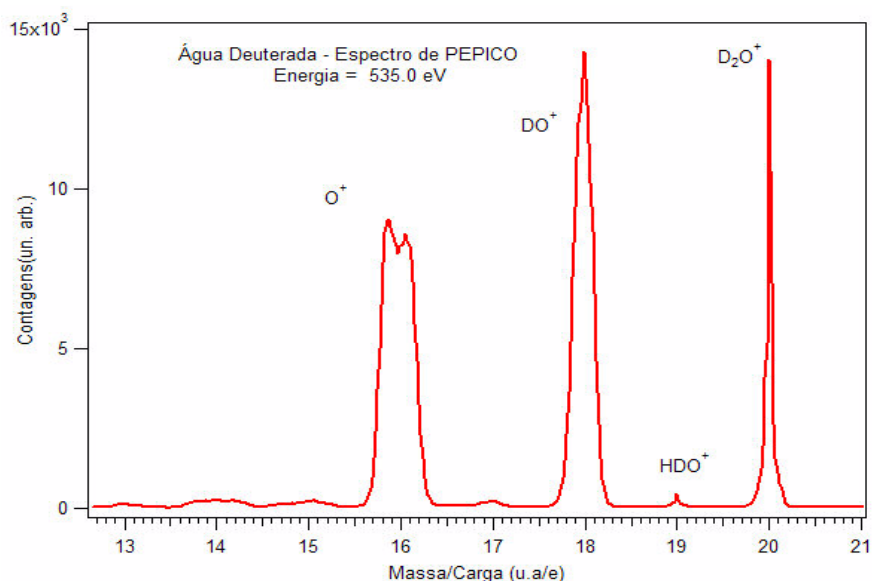
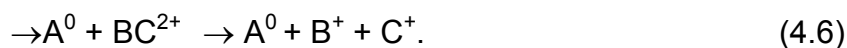


Figura 4.14 – Espectro de PEPICO da molécula de água deuterada – Espectro obtido na linha SGM do LNLS.

#### 4.5.2 – Espectros de PE2PICO

Os espectros de PE2PICO ou mesmo PE3PICO são denominados como coincidências múltiplas. Neste tipo de coincidência, dois ou mais íons chegam ao detector para serem coletados a partir de uma mesma janela de tempo aberta pelo fotoelétron. Os picos gerados nesses casos são de duas e três dimensões. Algumas características da fragmentação, como a energia cinética dos fragmentos e a orientação relativa de seus momentos, podem ser deduzidas de sua forma.

De uma maneira esquemática, um processo de relaxação dissociativa de uma molécula, formada pelos átomos ABC, multiplamente carregada, pode ser descrito como se segue:





Nos esquemas (4.4) e (4.5), as ionizações contribuiriam apenas na contagem dos processos ionizações simples, enquanto que (4.2), (4.3) e (4.6) contribuiriam para as duplas coincidências. Para o caso de tripla ionização as possibilidades de fragmentação são ainda maiores e podem ocorrer esquemas de decaimento semelhantes.

Em termos de modelo para fragmentação, o princípio de conservação de momentum estabelece que:

$$\vec{p}_A + \vec{p}_B + \vec{p}_C = \vec{O}. \quad (4.7)$$

Segundo J. Eland <sup>15</sup>, se negligenciarmos a contribuição de velocidade térmica antes da dissociação, no caso de formação de pares de íons, seus momentos estarão antiparalelos,

$$\vec{p}_A = -\vec{p}_B. \quad (4.8)$$

Neste caso a dissociação ocorre entre dois corpos. Isto dará origem no espectro de duplas coincidências a uma figura em forma de cigarro, orientada a 45 graus em relação ao eixo dos tempos de vôo do íon1, contendo uma reta de inclinação igual a -1. Vejam a ilustração apresentada na Figura (4.15), para o processo de separação da molécula de CO duplamente ionizada. A extensão do segmento de reta definido sobre a figura de coincidência tem valor equivalente à energia cinética de separação dos íons.

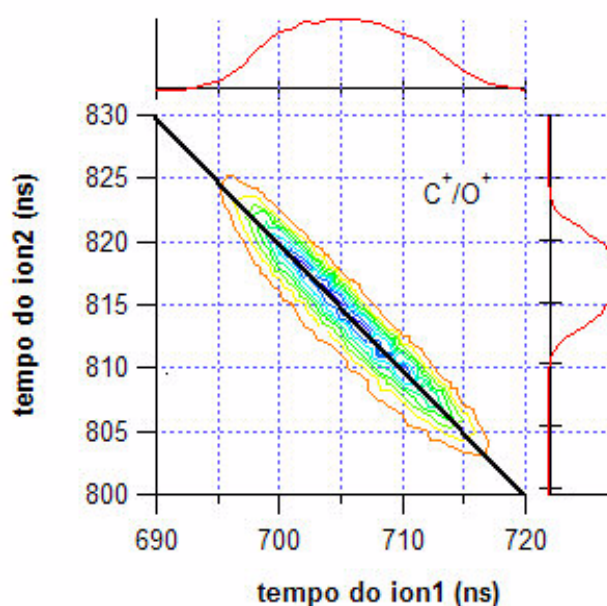
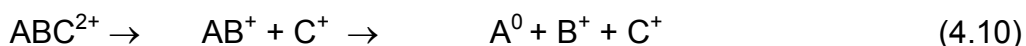
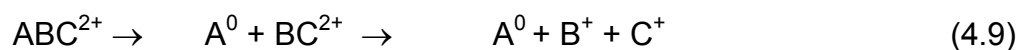


Figura 4.15 – Espectro de PE2PICO da molécula de CO para o par de fragmentos  $C^+/O^+$ . Neste caso a reta contida na figura de coincidência possui inclinação igual a -1.

Para moléculas duplamente ionizadas e constituídas por 3 ou mais átomos, os mecanismos de separação de carga variam de acordo com a ejeção de fragmentos neutros durante o processo de relaxação molecular. São propostos três mecanismos de separação:

- 1- Separação Atrasada de Carga (SA) – Deferred Charge Separation (DCS);
- 2- Decaimento Secundário de Carga (DS) – Secondary Decay (SD);
- 3- Fragmentação Simultânea de Carga (FS) – Concerted Decay (CD).

Considerando o esquema mostrado anteriormente para a molécula triatômica ABC que sofre uma dupla ionização e decai segundo os processos de separação de carga:



O mecanismo (4.9) corresponde ao processo de Separação Atrasada de Carga (SA). Observem que o fragmento neutro é ejetado antes da separação final

dos íons  $B^+$  e  $C^+$ . O segundo processo (4.10) corresponde ao Decaimento Secundário (DS). Neste caso, o neutro é ejetado na última etapa de relaxação. E por último (4.11) temos a Fragmentação Simultânea (FS) entre os diversos fragmentos.

Todos os mecanismos descritos acima darão origem aos mesmos íons, no caso,  $B^+$  e  $C^+$ , e o átomo  $A^0$  que não será detectado por possuir estado de carga neutro. Entretanto, a despeito dos fragmentos serem os mesmos, os mecanismos de relaxação são distintos, implicando em diferentes formas das figuras de coincidências e também em diferentes inclinações das mesmas. Segundo J. Eland<sup>15</sup>, usando o princípio de conservação de momentum é possível estimar as inclinações das figuras de coincidências. A saber,

Para o caso 1 – Separação Atrasada de Carga (SA) - a energia cinética entre o par  $B^+ + C^+$  no último processo é muito maior do que a etapa intermediária correspondente à separação entre  $A^0 + BC^{2+}$  devido à repulsão Coulombiana entre eles. Na etapa intermediária, o fragmento  $A^0$  sai deixando a carga sobre o íon remanescente tal que podemos considerar seu momento inicial como nulo. Neste caso, a seqüência do processo ocorre como a separação entre dois corpos, o que leva a uma figura de coincidência de inclinação -1. Ou seja,

$$\vec{p}_C = -\vec{p}_B \quad (4.12)$$

Para o caso 2 – Decaimento Secundário, teremos a inclinação dada por<sup>15</sup>:

$$\alpha = -\frac{m_C}{m_A + m_B}, m_B > m_C \quad (4.13)$$

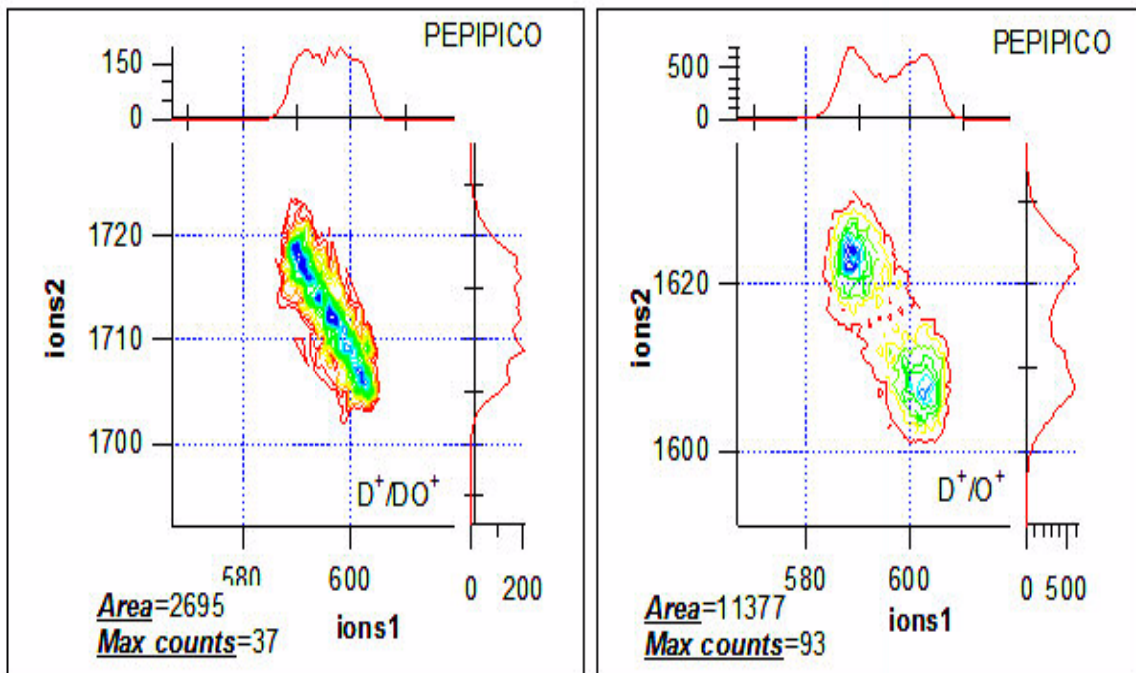
ou

$$\alpha = -\frac{m_A + m_B}{m_C}, m_C > m_B. \quad (4.14)$$

Para o caso 3 – Fragmentação Simultânea (FS) – não haverá alinhamento dos momentos dos íons, os quais poderão ter qualquer combinação de suas

direções. A figura observada nesses casos não permite definir uma única direção de coincidência implicando em diferentes inclinações de retas nos espectros de PE2PICO.

Uma base matemática analítica para determinar os momentos lineares e a distribuição angular dos fragmentos iônicos e neutros dos espectros de PE2PICO foi introduzida por Lavollée e Bergeron<sup>57</sup> em sistemas moleculares sujeitos a uma fonte isotrópica de radiação. No caso de uso de radiação fortemente polarizada, caso da luz síncrotron e LASER, este modelo não se ajusta integralmente. A interação do campo de radiação da luz com a distribuição eletrônica da molécula privilegia origem a fragmentações em uma dada direção devido ao efeito de alinhamento da molécula com o campo<sup>52</sup>. Este efeito pode ser percebido quando realizamos as medidas em uma conformação experimental onde o eixo de detecção do TDV está posicionado a 54,7 graus com relação ao vetor de polarização da luz, veja Figura (4.16). Como os mecanismos diferem em função dos estados excitados da molécula, essas modificações podem ser observadas quando mudamos a energia de excitação. Em nosso trabalho de tese observamos a fragmentação seletiva da molécula de ozônio e tiofeno em função da energia dos fótons. Seus resultados estão discutidos nos capítulos 5 e 6.



Espectros de PEPIPICO da Água Deuterada

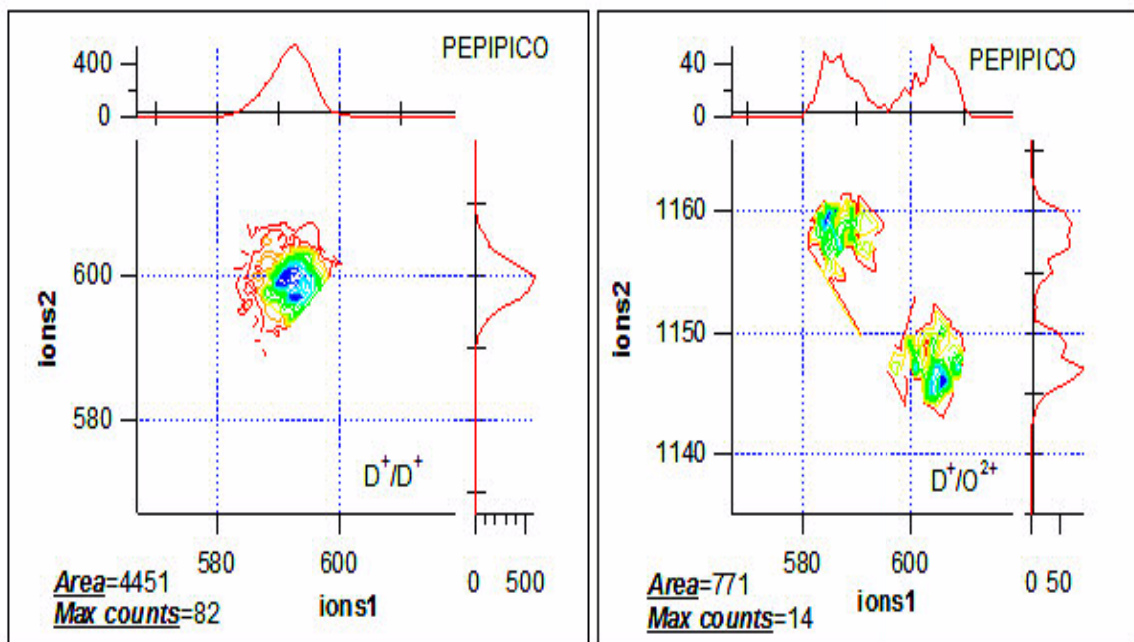


Figura 4.16 – Espectros de PE2PICO da molécula da água deuterada obtidos na linha SGM do LNLS ( $E = 535.0$  eV). O primeiro gráfico, da esquerda para direita, representa dissociação em dois corpos, o segundo e o terceiro correspondem à separação atrasada de cargas. O quarto espectro corresponde ao resultado de uma ionização tripla e se assemelha em termos de inclinação ao processo de dois corpos. A discriminação apresentada neste caso deve-se ao excesso de energia cinética de saída dos fragmentos.

## Capítulo 5

# Estudo da Fotofragmentação de Camada Interna do Tiofeno

### 5.1 – Introdução

Neste capítulo estudamos a dinâmica de fotofragmentação da molécula de tiofeno ( $C_4H_4S$ ). Este trabalho faz parte de um projeto maior em que buscamos compreender a formação de polímeros condutores, através de experimentos que promovam transferência e redistribuição de cargas sobre o sistema, para que possamos contribuir para o entendimento de suas propriedades eletrônicas.

O tiofeno constitui o menor bloco formador de uma classe de polímeros altamente promissora em termos de aproveitamento tecnológico, os politiofenos. Sua utilização em dispositivos ótico-eletrônicos como diodos emissores de luz (LED), células fotovoltaicas, transistores entre outras aplicações<sup>58</sup> justifica nosso interesse por esse tipo de material. O tiofeno, neste caso, pode ser visto como um sistema modelo para estudo teórico e experimental<sup>59</sup>. Sabemos que, em geral, os polímeros no estado eletrônico fundamental são isolantes. Contudo, a introdução de dopantes metálicos na estrutura polimérica, geralmente ouro, prata ou platina, perturba a distribuição de cargas originando processos de condução relacionados à dinâmica de vacâncias<sup>60</sup>.

O processo de fabricação de polímeros envolve a quebra de ligações químicas específicas e informações que possam correlacionar a estrutura eletrônica com a estrutura geométrica local são de grande importância, pois podem definir rotas de reação e prever produtos de formação em uma dada síntese. O objetivo do presente estudo é investigar a dinâmica de relaxação da molécula de tiofeno a partir

de sua excitação em diferentes comprimentos de onda. Espera-se com isso identificar tendências ou mesmo estabelecer caminhos de fragmentação que possam auxiliar na definição de uma fotoquímica seletiva, ajudando a identificar processos, assim como entender um pouco mais sobre os processos básicos de relaxação molecular. Nosso estudo está centrado na dinâmica da fotofragmentação molecular a partir da excitação seletiva de camada interna da molécula e analisada através da espectroscopia de coincidência PEPICO e PE2PICO.

O tiofeno foi investigado segundo diferentes técnicas que vão desde a parte de síntese à sua utilização tecnológica<sup>61,62</sup>. Contudo, estudos adotando espectroscopias voltadas à estrutura eletrônica são mais comuns em processos envolvendo baixa energia de excitação. Quando falamos em seletividade estamos interessados em processos que possam identificar o elemento químico dentro da molécula olhando para especificidades do sítio atômico. Para isso, espectroscopias relacionadas à excitação de caroço atômico fazem-se necessárias.

Vários trabalhos foram publicados nas últimas décadas relacionados à síntese<sup>62</sup>, estrutura eletrônica<sup>64</sup>, transferência de carga<sup>65</sup> e fragmentação do composto<sup>66</sup>. Contudo, estudos da fotofragmentação do tiofeno ou mesmo de outros oligômeros precursores dos politiofenos, em fase gasosa, excitados em alta energia (camada interna) continuam escassos.

Dos trabalhos existentes na literatura destacamos o de Hitchcock *et al*<sup>67</sup>. O autor utiliza a espectroscopia de perda de energia de elétrons de camada interna e estrutura fina de absorção de Raios-X próximo da borda (NEXAFS), para estudar a interação de cadeias laterais com sistemas de elétrons  $\pi$ . Em seus trabalhos verificaram que não existe deslocalização dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  sobre as cadeias. Outro trabalho de destaque, e muito próximo da metodologia desenvolvida na presente tese, é o de Hayes e Eberhardt<sup>38</sup>. Neste trabalho, os autores analisam espectros de PEPICO, resultantes da ionização de caroço, em regiões de energia superiores aos limiares de ionização do C 1s e do S 2p, colecionados em coincidência com os elétrons Auger. Nesse estudo eles demonstraram que a fragmentação ocorre primeiramente em espécies duplamente ionizadas e afirmam não ter observado seletividade de sítio atômico na fragmentação.

Motivados pelos argumentos apresentados, investigamos a fragmentação da molécula de tiofeno a partir de sua interação com a luz síncrotron. Usando as propriedades características deste tipo de radiação investigamos a possibilidade de realizar uma fotoquímica seletiva sobre o composto. Conjugamos a excitação de camada interna do tiofeno com sua posterior relaxação, através da espectroscopia de coincidência múltipla entre elétron-íon, PEPICO e elétron-íon-íon, PE2PICO. Dentro de nosso conhecimento da literatura, não existem estudos adotando técnicas de multicoincidência nesta faixa de energia.

Escolhemos duas regiões de interesse para estudar a fotofragmentação, a borda de excitação do carbono 1s (280 eV a 310 eV) e a borda de excitação do enxofre 2p (162 eV a 210 eV). Inicialmente, observamos a dependência dos padrões de fragmentação com a energia, evidenciada através das diferenças encontradas nas intensidades e nas larguras dos picos dos espectros de massa. Os espectros foram comparados a cada valor de energia e foi possível observar a formação preferencial de determinados íons. A molécula, ao se fragmentar, dá origem a um conjunto contendo aproximadamente 40 íons. Restringimos nosso estudo aos íons mais abundantes e cuja ocorrência de formação fosse pelo menos em torno de 1% do número total de íons. Investigamos as seções de choque de formação de cada um deles através dos espectros de rendimento iônico parcial, (*Partial Ion Yield - PIY*) e determinamos seus rendimentos relativos de ionização (*branching ratios*). Em seguida, analisamos os espectros de PE2PICO para investigar a dinâmica de fragmentação da molécula. Nas seções que se seguem faremos um relato sobre a metodologia utilizada e analisaremos resultados obtidos através dela.

## 5.2 – Caracterização da Molécula de Tiofeno

O tiofeno, de fórmula química  $C_4H_4S$ , é um composto heterocíclico plano de cinco membros, que possui simetria  $C_{2v}$  em sua conformação de equilíbrio. Devido



ao par isolado pertencente ao átomo de enxofre, possui um forte caráter aromático, muito semelhante ao do benzeno<sup>68</sup>. Esquemáticamente, a molécula está representada na Figura (5.1).

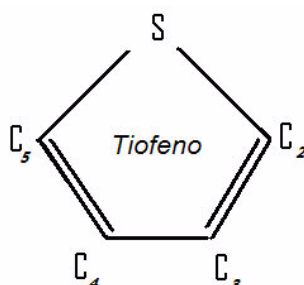


Figura 5.1 – Molécula de tiofeno – possui estrutura plana em sua conformação de equilíbrio e simetria  $C_{2v}$ .

O estado fundamental da molécula, segundo a teoria do orbital molecular e dentro da aproximação de partícula independente, consiste de 44 elétrons arranjados em 22 orbitais atômicos duplamente ocupados, S.F. Zhang *et al*<sup>69</sup>. Os elétrons de valência estão dispostos em 13 orbitais canônicos dos tipo-a ou do tipo-b. Segundo Zhang não existe degenerescência nesses orbitais, o que o faz considerar que os efeitos vibracionais não interferem na estrutura eletrônica da molécula.

De acordo com cálculos de estrutura eletrônica, utilizando o método MS-X $\alpha$ <sup>70</sup>, a molécula possui dois sítios eletrônicos distintos para os átomos de carbono, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, como mostrado na Figura (5.1), com seus correspondentes simétricos, C<sub>5</sub> e C<sub>4</sub>, respectivamente. Em seu estado fundamental a configuração eletrônica de camada interna para a molécula é a que se segue:

$1a_1$  (S 1s);  $[2a_1, 1b_2]$  (C<sub>3,4</sub> 1s);  $[3a_1, 2b_2]$  (C<sub>2,5</sub> 1s);  $4a_1$  (S 2s);  $[5a_1, 1b_1, 3b_2,]$  (S 2p).

Os orbitais virtuais de mais baixa energia são do tipo,

$\pi^*$  (4b<sub>1</sub>);  $\sigma^*$  (C–S) (8b<sub>2</sub>);  $\pi^*$  (2a<sub>2</sub>);  $\sigma^*$  (12a<sub>1</sub>).

Segundo D. M. P. Holland *et al*<sup>70</sup>, na camada de valência os três orbitais do tipo  $\pi$  mais fortemente ligados são formados pelos quatro elétrons  $\pi$  doados pelo carbono e pelo par isolado pertencente ao átomo de enxofre. Longuet-Higgins<sup>68</sup> considera que a similaridade de ligação com o benzeno pode ser explicada se considerarmos que os orbitais do enxofre do tipo  $3d_{\pi}$  se combinam com os orbitais  $3p_{\pi}$  do carbono formando dois orbitais não ortogonais do tipo  $\pi$ , cada um deles fazendo uma forte superposição com os átomos de carbono adjacentes. O terceiro orbital híbrido do enxofre, tipo  $d_{\pi} - p_{\pi}$ , está direcionado para fora do plano do anel, o qual, quando vazio, forma uma estrutura equivalente ao do benzeno, explicando assim a grande similaridade desses compostos em termos de suas propriedades físico-químicas e espectroscópicas.

Mais recentemente, M. Pastore *et al*<sup>71</sup> aponta que mesmo tendo sido extensivamente estudado o espectro de absorção do tiofeno continua sendo objeto de debates. Como exemplo, o espectro de absorção na região de ultravioleta de vácuo (VUV) mostra uma estrutura complexa, devido ao surgimento de uma rica série de transições de Rydberg que se superpõem às bandas de valência, dificultando a identificação desses estados. Em nosso caso, trabalhamos exclusivamente com excitação na região de camada interna do S 2p e C1s e não investigamos a região de valência.

Experimentalmente obtivemos espectros de rendimento iônico total, os quais simulam um espectro de absorção, e os comparamos com dados de literatura para identificar as estruturas principais. Cálculos adicionais de estrutura eletrônica não foram realizados para este fim.

### 5.3 – Procedimento Experimental

Utilizamos amostras líquidas de *Tiofeno PA*, fabricado pela Sigma-Aldrich, com grau de pureza de 99%, sem purificação adicional. Manipulamos o composto no laboratório de química do LNLS para transpô-lo para o porta-amostra. O composto possui alguns inconvenientes que dificultaram a sua manipulação tais como alto

grau de toxicidade; irritabilidade quando em contato com a pele, mucosa ou quando aspirado; cancerígeno; explosivo, além de ser muitíssimo mal cheiroso, justificando cuidados adicionais em seu manuseio. Usamos uma atmosfera de argônio, dentro de uma câmara seca (*Dry Box*), para evitar a incorporação de água à amostra e impedir a sua volatilização para o meio ambiente. Utilizamos um porta-amostra, constituído por um tubo de vidro Pirex®, acoplado a uma válvula de ajuste fino, conectados através de uma junção vidro-aço inoxidável. Congelamos o composto para transferi-lo da câmara seca para a estação experimental localizada na saída de luz do anel de síncrotron do LNLS.

Antes de iniciarmos nossas medidas congelamos e aquecemos a amostra, para que através de purgas retirássemos as impurezas adsorvidas a ela. A verificação de resíduos foi feita analisando os espectros de massa da câmara vazia, com a amostra congelada, cuja pressão de fundo foi da ordem de  $10^{-8}$  mbar. Nossa instrumentação não registrou nenhum sinal significativo de contaminação.

O tiofeno, como a maioria dos compostos de enxofre, é corrosivo e pode atacar os anéis de vedação de vácuo. Na parte que entraria diretamente em contato com a amostra, substituímos os anéis de cobre por anéis de teflon®. Um outro cuidado fundamental consistiu na utilização de armadilhas de nitrogênio líquido (N<sub>2</sub>L) nos sistemas de exaustão da câmara de vácuo e da linha de admissão. Sua finalidade consiste na retenção de substâncias tóxicas que possam ter sido geradas no processo de fragmentação, como os subprodutos H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> e CHS<sup>+</sup>. Além disso, usamos o gás CO como substância de calibração, e esta molécula, por si só, já exige cuidados redobrados com o sistema de admissão e exaustão.

Realizamos nosso trabalho em duas etapas de medidas:

- Na primeira etapa, investigamos a fotofragmentação da molécula na borda de excitação do C 1s, cujos resultados estão discutidos na seção 5.4. Utilizamos a linha de luz SGM do LNLS, varrendo a energia do monocromador de 240 eV a 320 eV. Realizamos nossas medidas com a câmara acoplada à linha de luz em uma conformação tri-ortogonal (gás - feixe de luz – detector) com o vetor de polarização da luz paralelo ao eixo de simetria do TDV (zero grau). Investigamos a seletividade

de sítio analisando a produção parcial de íons e inferimos sobre a energia de formação dos íons através da análise das larguras tomadas a meia altura dos picos de PEPICO. Nossa análise foi feita de forma qualitativa e menos elaborada do que a parte referente à borda do enxofre.

- Na segunda etapa, exploramos a borda de absorção do S 2p (seção 5.5). Neste caso, utilizamos a linha TGM. Varremos a energia do monocromador entre 155 eV a 215 eV, em conformação geométrica da câmara-feixe-detector tri-ortogonal. As medidas foram realizadas com o eixo de simetria do TDV paralelo (zero grau) ao vetor de polarização da luz. Exploramos a seletividade de sítio como realizado anteriormente para a borda do carbono. Contudo, nos atentamos para os resultados obtidos nesta última borda, pois os espectros mostram diferenças mais acentuadas quanto à seletividade e possíveis efeitos de alinhamento.

## 5.4 – Análise de Resultados

### 5.4.1 – Espectros de NEXAFS - Borda do Carbono 1s

Em nosso primeiro conjunto de medidas, buscamos investigar a seletividade do sítio do carbono olhando a interferência da energia de excitação nos padrões de fragmentação. Calibramos em energia o monocromador SGM pelo espectro de rendimento iônico total do átomo de argônio, através de sua transição  $2p_{1/2} \rightarrow 4s$ , correspondente à energia de 244,39 eV<sup>72</sup>. Utilizamos também a molécula de CO para termos uma calibração mais próxima à nossa região de trabalho, visto que a transição  $C 1s \rightarrow 1\pi^*$  no CO corresponde a 285,41 eV<sup>73,74</sup>. Apresentamos na Figura (5.2) o espectro de *Total Ion Yield* com as principais transições eletrônicas identificadas.

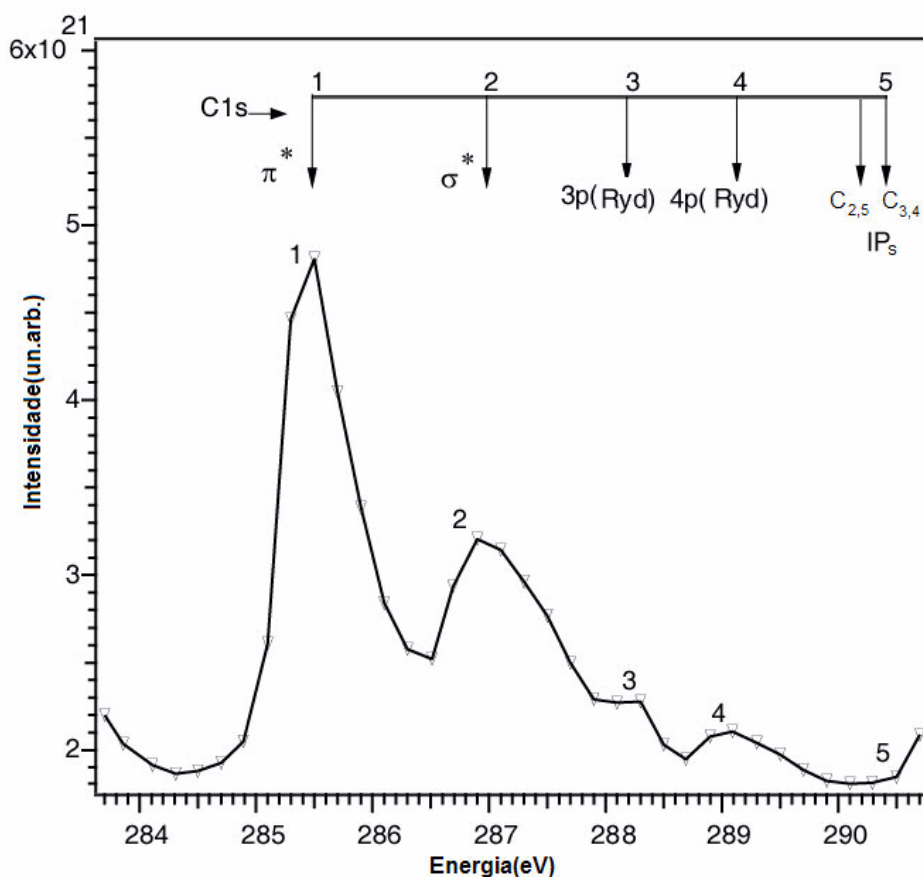


Figura 5.2 – Espectro de Rendimento Iônico Total da molécula de tiofeno na região de excitação do C1s. Dado obtido na linha SGM do LNLS – Campinas – SP.

A molécula de tiofeno, por possuir sítios de carbono não equivalentes, deveria apresentar dois picos separados em energia cujo valor correspondente à diferença entre os potenciais de ionizações (PI) entre os carbonos C<sub>2,5</sub> (290,34 eV) e C<sub>3,4</sub> (290,64eV), ou seja 300(20) meV<sup>75</sup>. Contudo, a resolução do monocromador da linha SGM, na faixa de energia utilizada, corresponde a 600 meV. Sua resolução é menor que a separação entre os dois estados, o que impossibilitou a diferenciação entre os carbonos. As atribuições referentes às possíveis transições do C 1s para os orbitais moleculares desocupados estão dispostos na tabela (5.1), onde apresentamos nossos resultados e os comparamos com dados de literatura.

O espectro de TIY apresentado na Figura (5.2) mostra três grupos de ressonância da molécula aos quais estão associados diferentes sítios dos átomos de carbono. A primeira ressonância corresponde à transição  $C1s^{-1}(a_1, b_1) \rightarrow \pi^*$  (4b1) de

valor de energia igual a 285,47 eV; a segunda ressonância localizada em 287,00 eV corresponde a uma convolução de duas possíveis transições,  $C1s^{-1}(a_1, b_1) \rightarrow \sigma^*(8b_2)$  e  $C1s^{-1}(a_1, b_1) \rightarrow \pi^*(2a_2)$ ; as duas ressonâncias subsequentes localizadas em 288,20 eV e 289,10 eV correspondem às transições dos elétrons do  $C1s^{-1}(a_1, b_1)$  para orbitais de Rydberg do tipo 3p e 4p, respectivamente. Pode ser notado que as atribuições determinadas em nosso espectro diferem pouco das atribuições apresentadas por Hitchcock *et al*<sup>67</sup>, sendo que as discrepâncias se encontram dentro da barra de erro experimental, estimada por Pilling<sup>76</sup> em 4% quando o erro é considerado do tipo Poisson.

	Dados de literatura* Energia (eV)	Nossos valores Energia (eV)	Atribuição
1	285,41	285,47	$1\pi^*$ (C-C)
2	287,13	287,00	$\sigma^*$ (C-S)
3	288,23	288,20	$2\pi^*$ (C-C) e 3p Ryd
4	290,80	289,10	4p Ryd
5	295,20	Não investigado	$\sigma^*$ (C-C)

Tabela 5.1 – Atribuições das ressonâncias principais na borda C 1s. As atribuições foram feitas considerando as transições permitidas por dipolo elétrico na região de ionização  $C 1s^{-1}$  [\*67].

Os espectros de rendimento iônico parciais são mostrados nas Figuras (5.3) e (5.4) para que possam ser percebidas as diferenças do padrão de fragmentação com a energia de excitação. Os espectros foram normalizados com relação à corrente do fotodiodo e à pressão, os quais foram monitorados ao longo da aquisição. Na Figura (5.3) são apresentados os rendimentos iônicos parciais dos íons mais abundantes,  $H^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $S^+$ ,  $C^+$ ,  $CHS^+$ ,  $C_2^+$ . Destacamos o íon hidrogênio como o fragmento de maior contribuição. Para visualizar as diferenças com maior detalhe, excluímos os íons de menor rendimento e apresentamos na Figura (5.4) apenas os íons mais abundantes. Entre os íons de menor intensidade destacamos o

pico molecular  $C_4H_4S^+$  e o íon  $C_3H_3S^+$  cuja produção chega a ser duas ordens de grandeza inferior à produção do íon  $H^+$ .

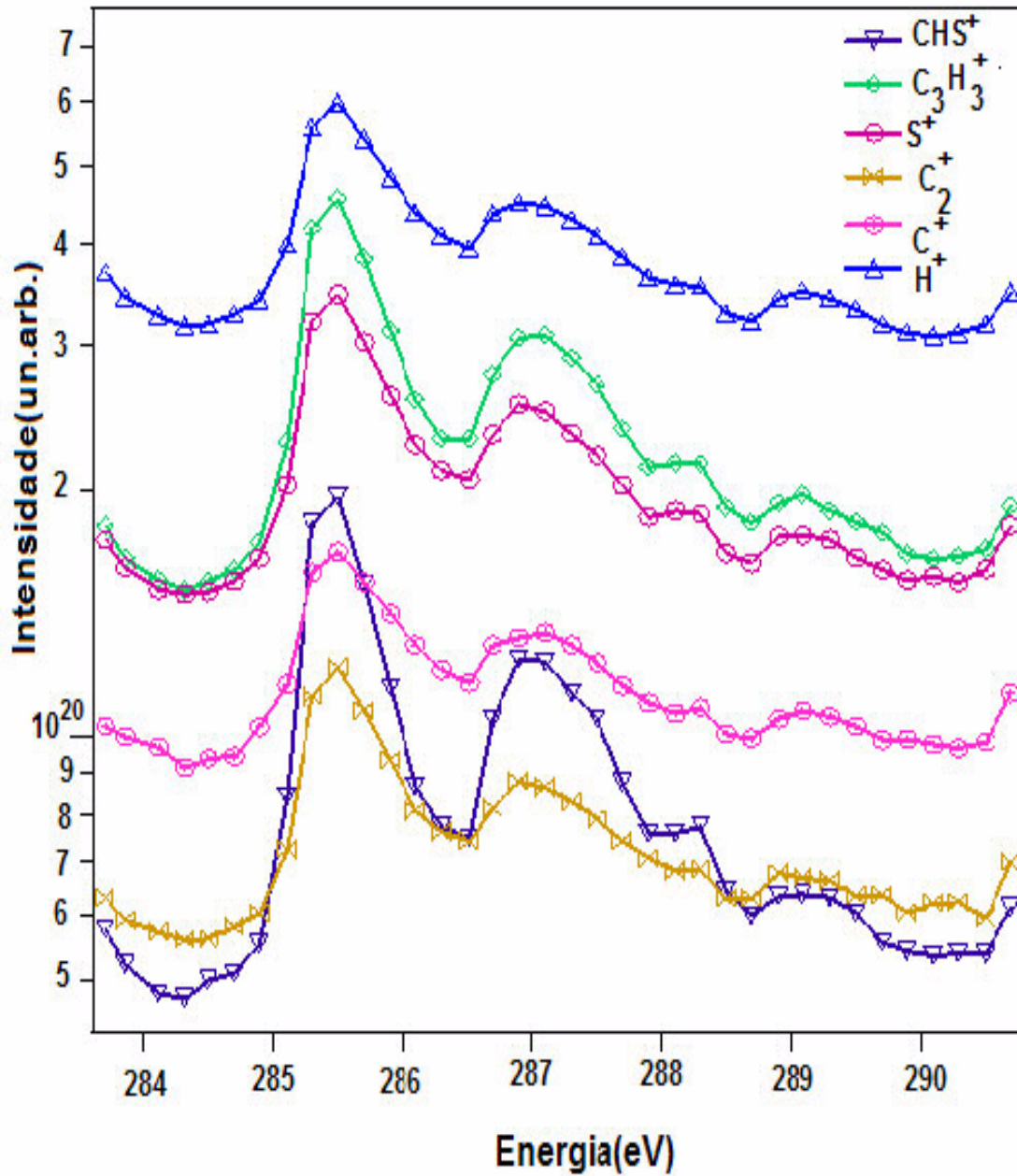


Figura 5.3 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial I - Dados em u.a.:  $H^+$  ( $m/q=1$ ),  $C^+$  ( $m/q=12$ ),  $C_2^+$  ( $m/q=24$ ),  $S^+$  ( $m/q=32$ ),  $C_3H_3^+$  ( $m/q=39$ ) e  $CHS^+$  ( $m/q=45$ ).

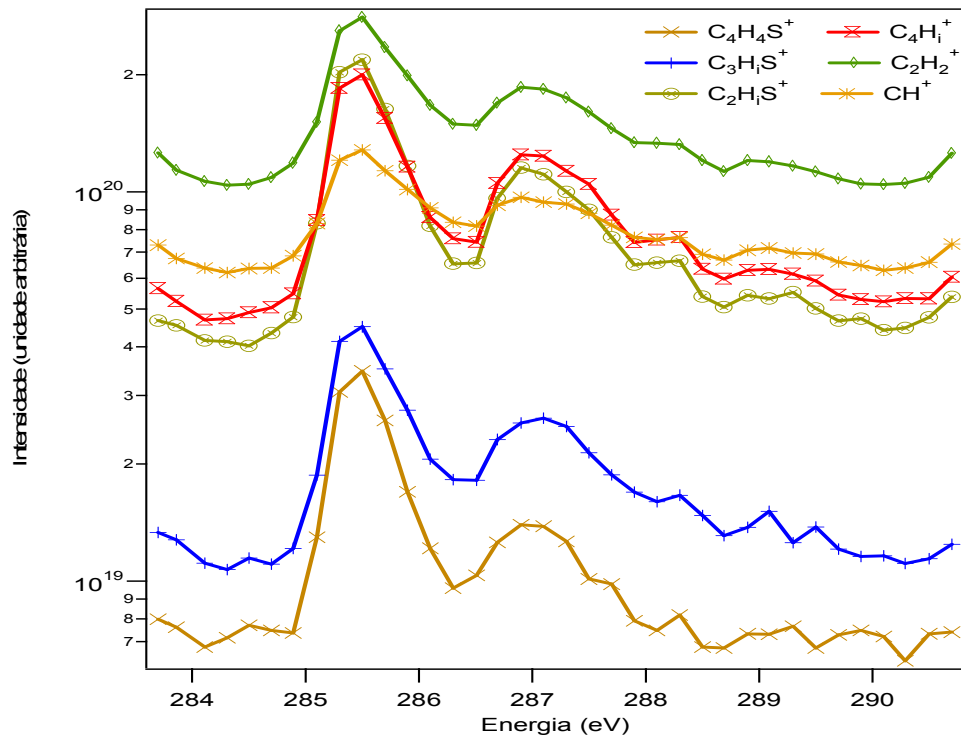


Figura 5.4 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial II. Dados em u.a.:  $\text{CH}^+$  ( $m/q=13$ ),  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  ( $m/q=26$ ),  $\text{C}_4\text{H}_i^+$  ( $m/q=48-52$ ),  $\text{C}_2\text{H}_i\text{S}^+$  ( $m/q=57-59$ ),  $\text{C}_3\text{H}_i\text{S}^+$  ( $m/q=69-61$ ) e  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$  ( $m/q=86$ ).

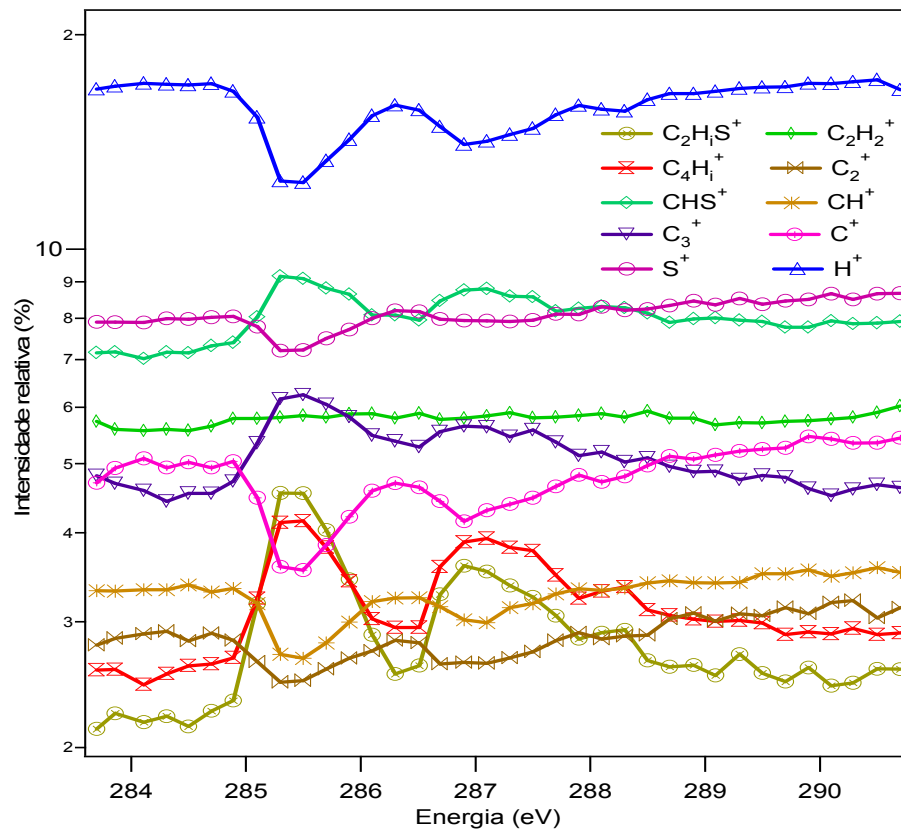


Figura 5.5 – Espectros de rendimentos iônicos parciais (*Branching Ratios*) -  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_i^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_i^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_i^+$ ,  $\text{CH}_i\text{S}^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_i^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_i\text{S}^+$ .



Calibramos os espectros pela pressão, pela corrente do fotodiodo e pela corrente iônica total para identificarmos o comportamento individual de cada íon frente aos outros fragmentos. Apresentamos na Figura (5.5) as razões iônicas parciais entre eles (*Branching Ratios*). Definimos a razão parcial como sendo o quociente entre o rendimento iônico parcial pelo rendimento iônico total (PIY/TIY). Analisando esses espectros podemos notar que essas variações relativas levam-nos a inferir sobre a maneira com que estes íons são produzidos. Foi possível observar que os íons  $H^+$ ,  $CH_i^+$ ,  $C_2^+$ ,  $S^+$  tiveram seus rendimentos diminuídos sobre as ressonâncias  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ . Os íons  $C_3H_i^+$ ,  $CH_iS^+$ ,  $C_4H_i^+$  e  $C_2H_iS^+$  têm comportamento opostos aos anteriores e aumentam a sua produção sob as mesmas ressonâncias. Ressaltamos que apenas o íon  $C_2H_2^+$  mantém sua produção constante com a variação de energia. Os outros íons remanescentes do processo de fragmentação, apresentaram um rendimento iônico inferior a 1%, por isso, foram desconsiderados em nossas análises de produção iônica parcial.

#### 5.4.2 – Espectros de NEXAFS - Borda do Enxofre 2p

Na borda do enxofre, o espectro de NEXAFS apresenta uma estrutura mais rica do que a região de ionização do carbono 1s. A molécula apresenta uma separação de campo molecular devido ao acoplamento spin-órbita correspondente a 1,2 eV. Calibramos os espectros em energia com o gás  $SF_6$  a partir da transição  $S2p$  ( $2t_{1u}$ )  $\rightarrow$   $2t_{2g}$ , de energia correspondente a 184,54 eV<sup>77</sup>.

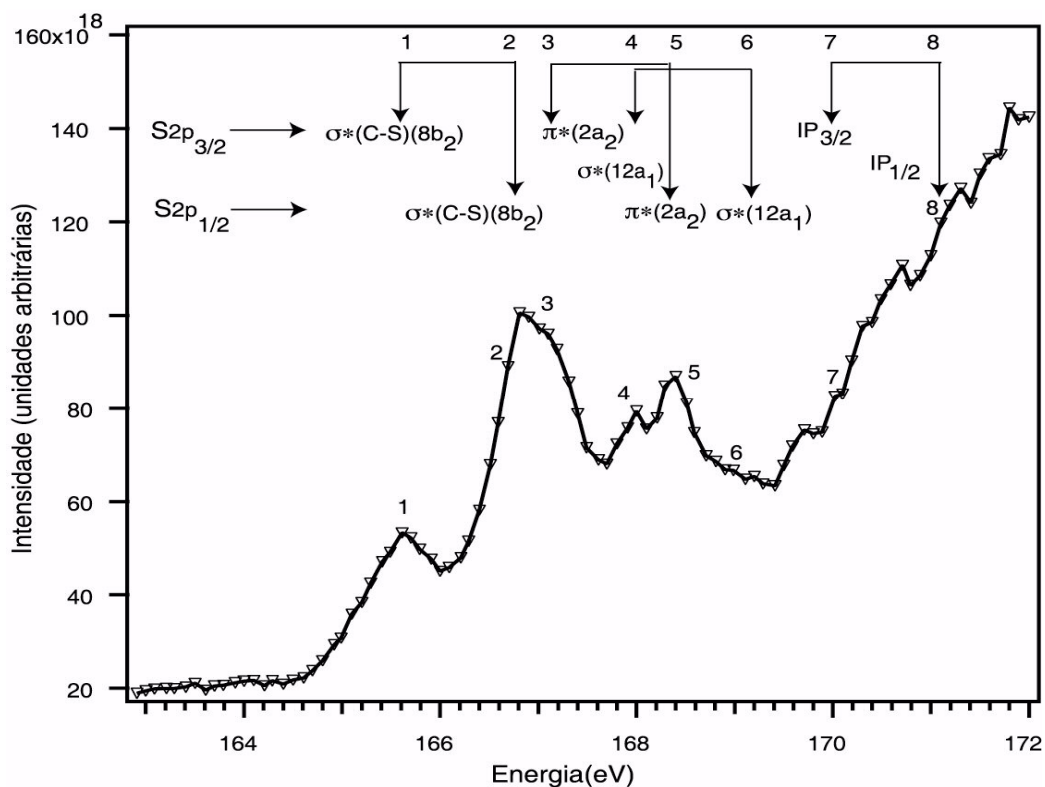


Figura 5.6 – Espectros de Rendimento Iônico Total - borda S 2p. A molécula apresenta separação spin-órbita de 1,2 eV, cujos potenciais de ionização correspondem aos pontos 7 e 8.

A Figura (5.6) mostra o espectro de rendimento iônico total da molécula. As atribuições das energias de transição foram baseadas no artigo de Hitchcock *et al*<sup>67</sup>. O primeiro pico (1), de energia igual a 165,6 eV, é atribuído à transição  $S2p_{3/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*(8b_2)$ . O segundo pico corresponde à superposição de duas transições, parcialmente resolvidas no espectro, pontos (2) e (3). As energias atribuídas para cada uma delas é de 168,8 eV para a transição  $S2p_{1/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*(8b_2)$  e 167,2 eV para a transição  $S2p_{3/2}^{-1} \rightarrow \pi^*(2a_2)$ . Os picos (4) e (5) aparecem resolvidos em nosso espectro, diferentemente de outros artigos da literatura, como Hitchcock *et al*<sup>67</sup>, são atribuídos às transições  $S2p_{3/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*(12a_1)$  e  $S2p_{1/2}^{-1} \rightarrow \pi^*(2a_2)$ . Seguindo as atribuições, consideramos o ponto de número (6), de energia 169,2 eV correspondente à transição  $S2p_{1/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*(12a_1)$ . Os pontos (7) e (8) correspondem aos potenciais de ionização (PI) dos elétrons  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  cujos valores são 169,9 eV e 171,1 eV, respectivamente. As atribuições de PI's se baseiam nos dados de Giertz *et al*<sup>75</sup> para a separação spin-órbita cujo valor corresponde a 1,2 eV.

Os espectros de rendimento iônico parcial e *branching ratios* para os íons mais abundantes são apresentados na Figura (5.7) e Figura (5.8). Os espectros foram normalizados em relação à pressão, a corrente do fotodiodo e a corrente iônica total, como definido anteriormente para a borda do carbono.

Do nosso ponto de vista o feito mais notável acontece para o íon  $C_2H_2S^+$  pois o mesmo se comporta de forma diferenciada quando comparado com outras espécies produzidas. Seu rendimento relativo decresce quando a energia do fóton é superior a energia de ressonância  $\pi^*$ . Este fragmento é, provavelmente, formado pela quebra das ligações simples entre os pares de átomos, C—S e C—C ou ainda, pelo par de duplas ligações entre os carbonos C=C. As duas possibilidades têm o íon  $C_2H_2^+$  como fragmento complementar. Contudo, a intensidade relativa deste íon não segue o mesmo padrão de seus possíveis precursores, o que sugere a existência de uma outra rota de fragmentação para o íon. Dentro desta possibilidade, levamos em conta que acima do potencial de ionização, a formação de  $C_2H_2S^+$  é seguida por uma fragmentação seqüencial, com a ejeção do enxofre neutro, tendo como produto final o íon  $C=CH^+$ . Os íons  $C_2H_2^+$  e  $C=CH^+$  realmente existem, mas não podemos avaliar quantitativamente seus rendimentos parciais, nem separá-los, pois precisaríamos detectar os pares iônicos que chegassem ao mesmo tempo no detector.

No presente experimento, o tempo mínimo para discriminarmos um íon de outro é de 20 ns, ou seja, insuficiente para nosso propósito. Outra rota possível seria a formação de  $C_2H_2^+$  mono-carregado com o seu complementar  $C_2H_2S$  em estado neutro. Entretanto, esta rota é pouco provável visto que acima do limiar de ionização os íons geralmente são formados em estado de carga dupla devido aos processos Auger.

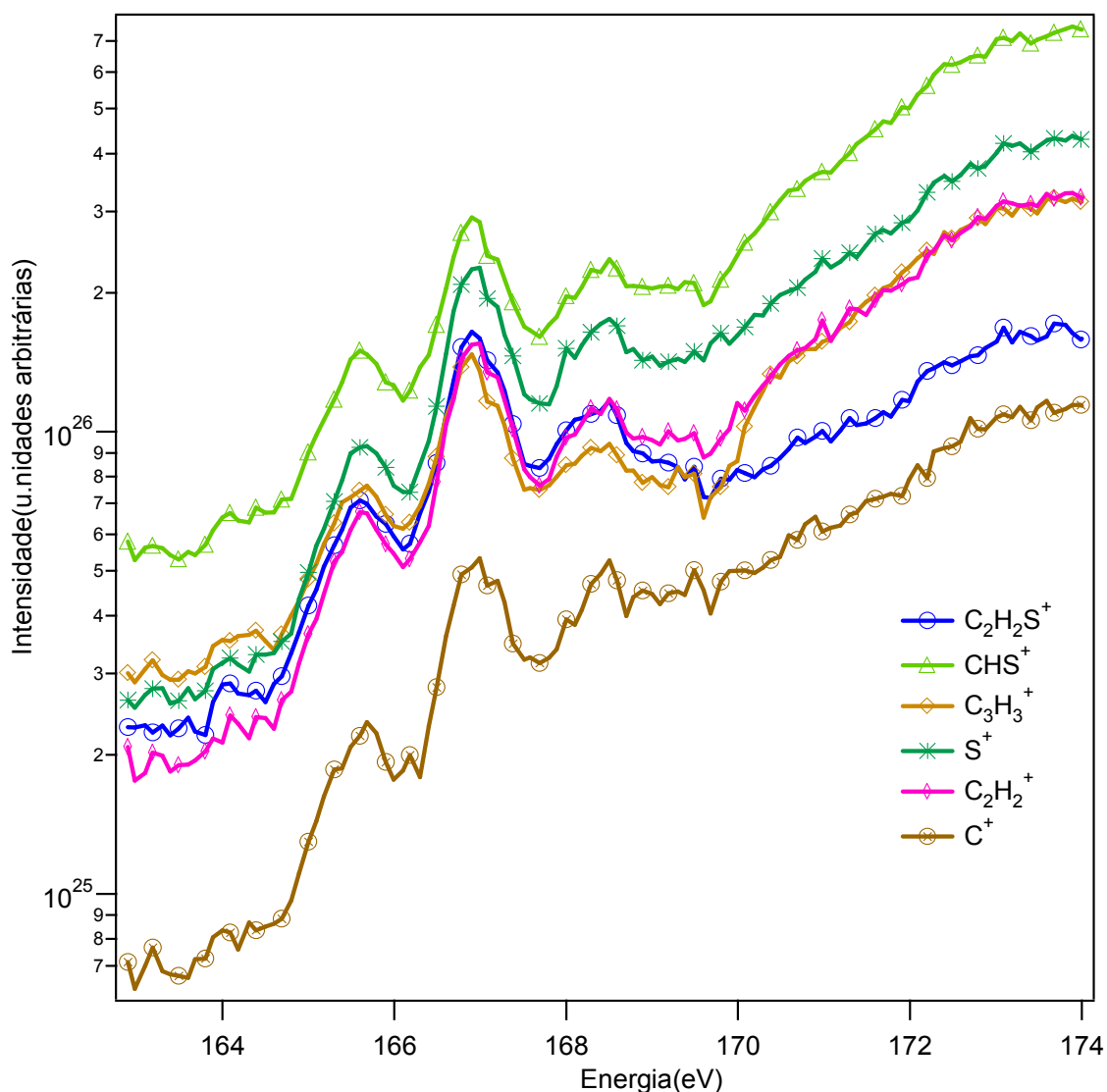


Figura 5.7 – Espectros de Rendimento Iônico Parcial - borda S 2p para os íons mais abundantes,  $C^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $S^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $CHS^+$  e  $C_2H_2S^+$ .

Analisando a Figura (5.8) observamos que o íon  $CHS^+$  apresenta comportamento distinto do  $C_2H_2S^+$  para a região acima das ressonâncias, aumentando sua produção enquanto o outro fragmento diminui. A rota mais provável de sua produção é feita através da quebra de uma ligação simples S—C e outra C=C resultando em seu íon complementar  $C_3H_3^+$ . Notamos que o comportamento do par  $CHS^+$  e  $C_3H_3^+$  são similares, exceto na vizinhança da transição  $S2p^{-1} \rightarrow \sigma^*$ . Interpretamos a relativa estabilização do  $CHS^+$  em termos da dupla ligação formada entre os elétrons do carbono e o par isolado pertencente ao enxofre.

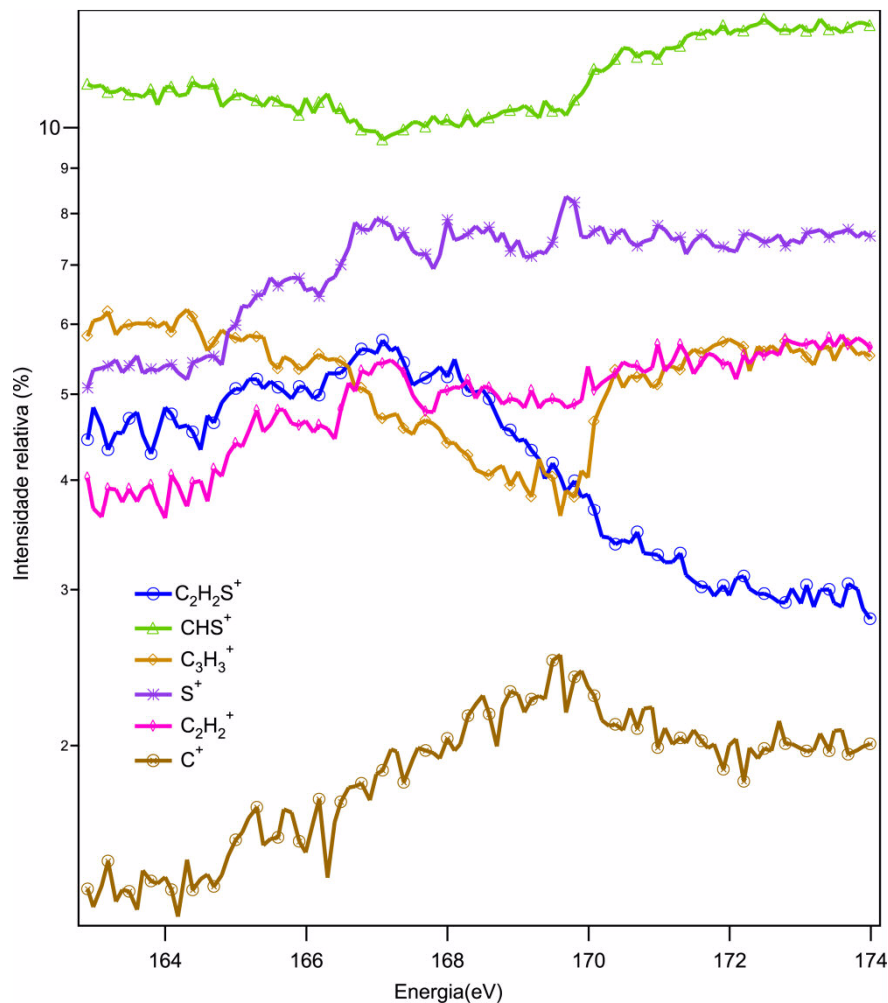


Figura 5.8 – Espectros de *Branching Ratios* para os íons,  $C^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $S^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $CHS^+$  e  $C_2H_2S^+$ .

A região entre 166,7 eV e 168,2 eV é dominada por excitações do tipo  $\sigma^*$ . Nesta faixa de energia observamos um decréscimo do íon  $CHS^+$  e concomitantemente um aumento de produção de  $C_2H_2^+$  e  $C_2H_2S^+$ . O surgimento deste par se deve à quebra de duas ligações simples entre os átomos S—C e C—C, onde se localiza preferencialmente o orbital do tipo  $\sigma$ . O mesmo argumento poderia se aplicar à formação do par  $CHS^+$  e  $C_3H_3^+$ , contudo os espectros nesta região apresentam uma diminuição de sua produção, corroborando assim para a nossa interpretação anterior.

Para os íons  $C^+$  e  $S^+$  a tendência geral de sua produção permanece estável ou varia menos acentuadamente de que para os outros fragmentos. Destaques podem ser vistos em torno da energia de 168,0 eV, onde aparecem alargamentos das bandas de absorção. Provavelmente, nesta região, ocorra um aumento da

produção de íons mais pesados demonstrando assim a maior estabilidade desses fragmentos em detrimento à atomização. Isto sugere que esses íons sejam formados pela quebra direta da ligação química da molécula.

## 5.5 – Medidas de Coincidências – PEPICO

### 5.5.1 – Borda do Carbono

Os espectros de massa foram obtidos em coincidências simples, duplas e triplas entre elétron-íon, PEPICO e elétron-íon íon, PE2PICO, nas regiões de energia, abaixo, acima e sobre as ressonâncias principais.

Apresentamos na Figura (5.9) o espectro de coincidência simples com a identificação dos fragmentos através de sua relação massa/carga. O espectro foi obtido com a energia de 285,47 eV, de valor correspondente à transição  $C1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Embora a energia seja alta, observamos um átomo pesado ligado a um ou mais átomos de hidrogênio e seus isótopos o qual referimos como “família” do átomo. A atomização não domina o espectro.

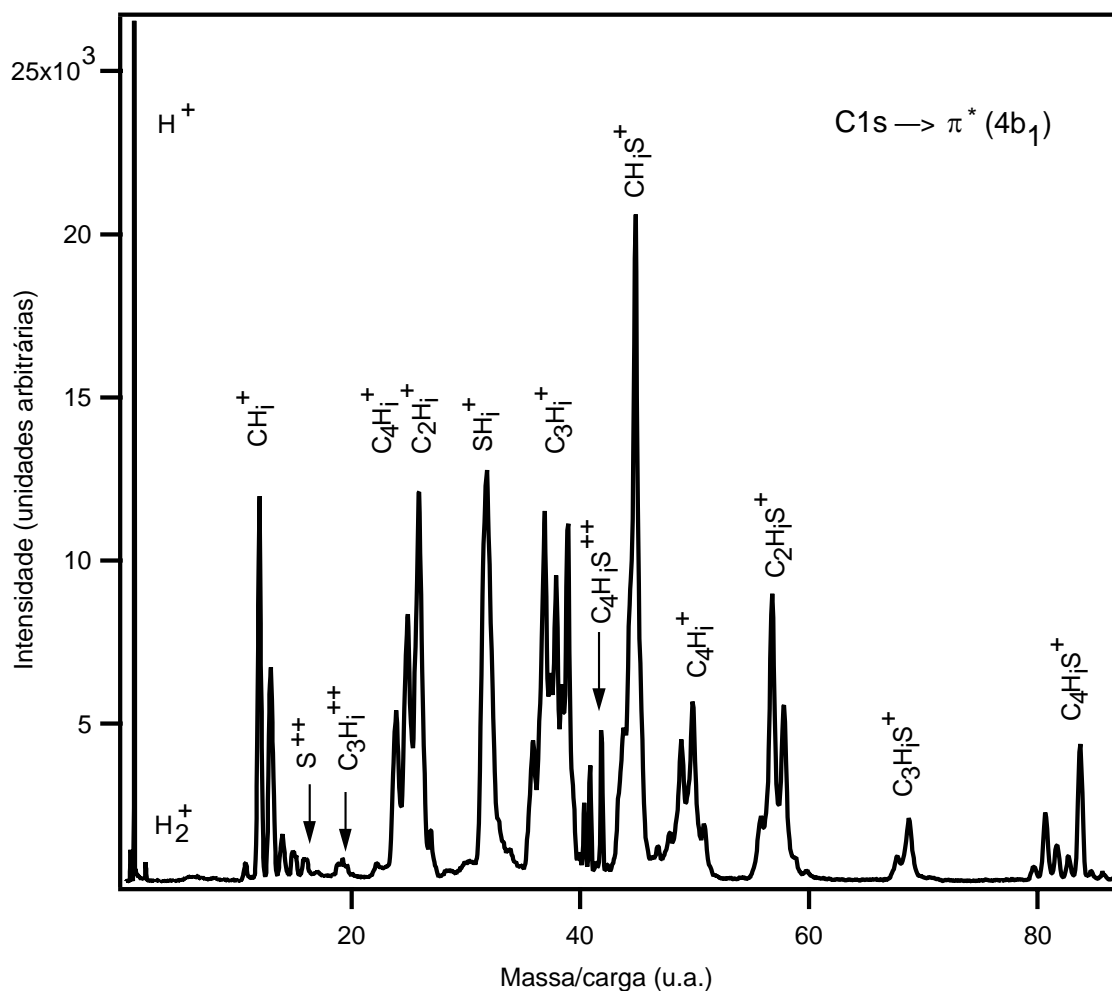


Figura 5.9 – Espectro de PEPICO da molécula  $C_4H_4S$  – Energia de excitação 247,5 eV, correspondente à transição  $C1s^{-1} \rightarrow \pi^*(4b_1)$ .

Para observar a seletividade na produção dos fragmentos, apresentamos na Figura (5.10) os espectros de PEPICO obtidos em diferentes energias. Para torná-los comparáveis, eles foram normalizados com a área total de cada um, o que corresponde ao número total de eventos de coincidência medidos. Seus valores, do topo para a base, são: 310,1 eV acima das ressonâncias; 287,0 eV sobre a ressonância  $C1s^{-1} \rightarrow \sigma^*(8b_2)$ ; 285,47 eV sobre a ressonância  $C1s^{-1} \rightarrow \pi^*(4b_1)$  e o último espectro, abaixo das ressonâncias, correspondente ao valor de energia 281,7eV.

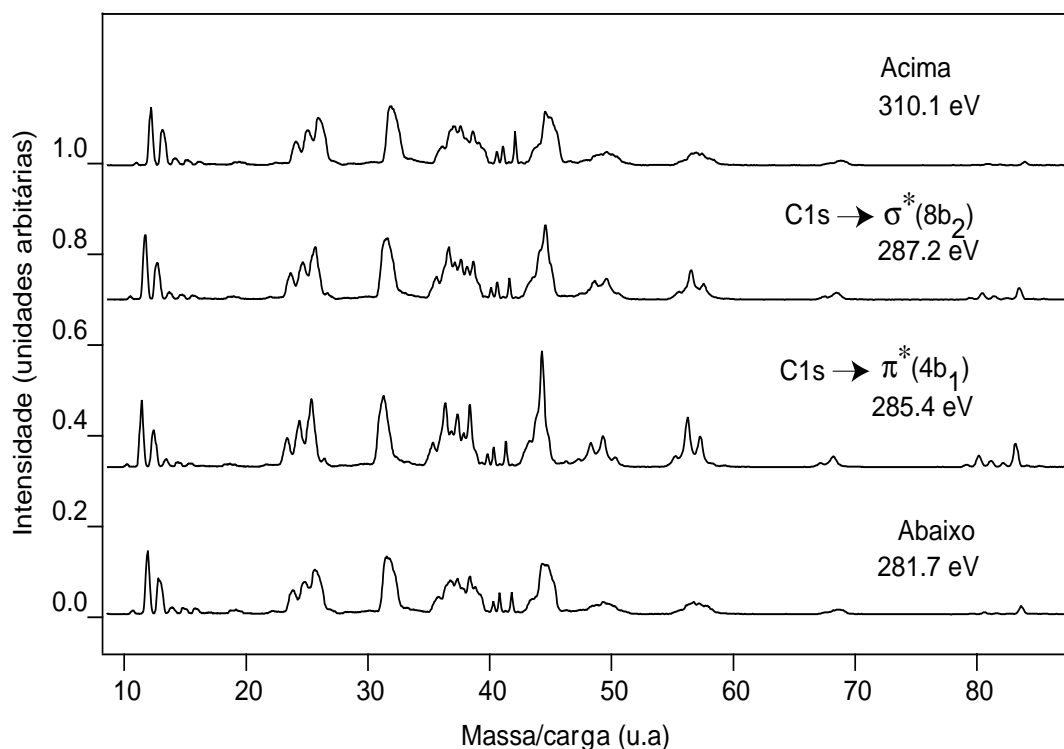


Figura 5.10 – Espectros de PEPICO da molécula  $C_4H_4S$  com variação de energia do fóton

Os espectros de PEPICO da Figura (5.10) apresentam comportamento similar acima e abaixo das ressonâncias no que diz respeito ao alargamento das estruturas, dificultando a identificação exata dos picos. Sob as ressonâncias, observamos que, apesar de todos os espectros mostrarem picos pronunciados, os padrões de fragmentação apresentam pouca seletividade quando comparamos as variações relativas de suas intensidades.

A diferença mais acentuada acontece na largura dos picos, a qual, em geral, está associada à energia cinética de separação dos íons de seus precursores, mas também pode estar associada ao efeito de quase-alinhamento da molécula. O efeito de alinhamento acontece quando moléculas, ao sofrer excitação de caroço através da interação com luz linearmente polarizada ativa, predominantemente, estados cuja distribuição espacial esteja paralela ao vetor de polarização da luz. Isto significa que em determinadas energias, o eixo principal de dissociação pode estar paralelo ou perpendicular ao eixo do espectrômetro o que pode dar origem a diferentes



padrões de fragmentação. Segundo Mocellin *et al*<sup>78</sup> o efeito de alinhamento foi observado em moléculas lineares diatômicas e triatômicas. Moléculas planas como o tiofeno poderia, a princípio, apresentar este tipo de efeito sobre seus espectros, uma vez que sua distribuição eletrônica é anisotrópica. Para concluirmos sobre esta possibilidade precisamos medir esses espectros em outros ângulos, como 90 graus e 54,7 graus. Ou seja, com o eixo do detector perpendicular ao vetor de polarização da luz e no ângulo mágico.

### 5.5.2 – Borda do Enxofre

Apresentamos na Figura (5.11) o espectro de PEPICO, sob a ressonância  $S2p \rightarrow \pi^*$  (166,9 eV) com os fragmentos identificados a partir da razão massa/carga. Os rendimentos iônicos diferem dos anteriores assinalados na borda do C1s. Destacamos a presença de radicais duplamente e triplamente carregados dentro da escala de tempo da medida, ns. Em especial notamos contribuições pequenas, mas mensuráveis, dos íons  $S^{2+}$ ,  $C_3H_3^{2+}$ ,  $C_4H_4^{2+}$  de razão massa/carga  $m/q=16$ , 19,5 e 26 u.a..

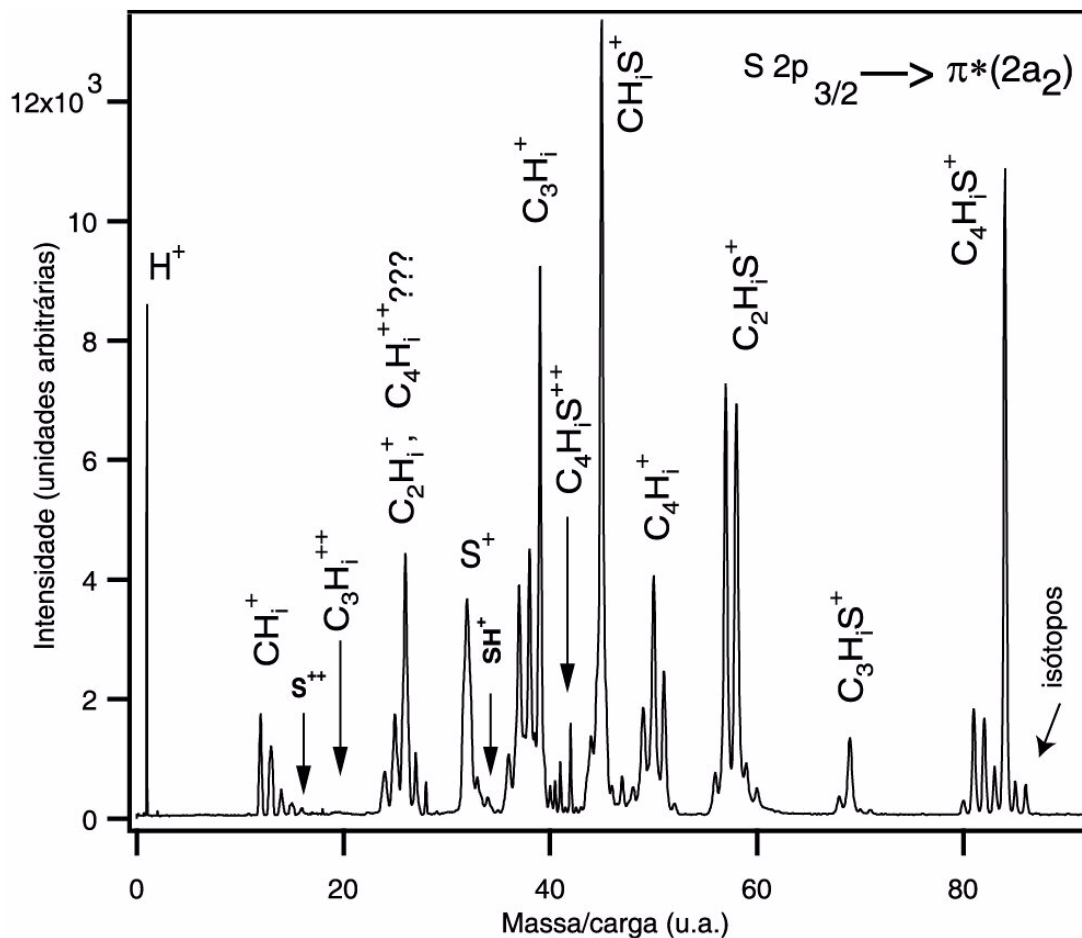


Figura 5.11 - Espectro de PEPICO, sob a ressonância a  $S2p \rightarrow \pi^*$  (166,9 eV) com as atribuições em massa.

Na Figura (5.12), os espectros normalizados estão dispostos em função na energia de excitação, de variação entre 155,9 eV (base) a 212,9 eV (topo). Observamos várias mudanças na intensidade e forma de linha dos espectros. Há um alargamento dos picos em energias mais altas e isto se deve ao aumento da energia cinética de separação, por causa da repulsão Coulombiana intensa entre os íons precursores. Para altas energias, o efeito Auger privilegia a formação de íons multiplamente carregados. Para o íon hidrogênio e o grupo do  $CH_i^+$ , as alterações se dão nas intensidades relativas e na forma de linha. Um caso especial observado para o grupo  $CH_i^+$  foi a presença do radical  $CH_3^+$ , de razão massa/carga igual a 15 u.a.. Existem duas atribuições possíveis ao pico. A primeira corresponderia a um processo de recaptura de hidrogênio pelo radical  $CH_2$ ; a segunda possibilidade seria a formação de  $CHS^{3+}$  (massa=45 u.a., carga=3 u.a.). Muito embora os íons multi-carregados tenham um tempo de vida muito curto, a segunda hipótese de

sobrevivência do  $\text{CHS}^{3+}$  deve ser considerada em vista da alta estabilidade do radical  $\text{CHS}^+$ .

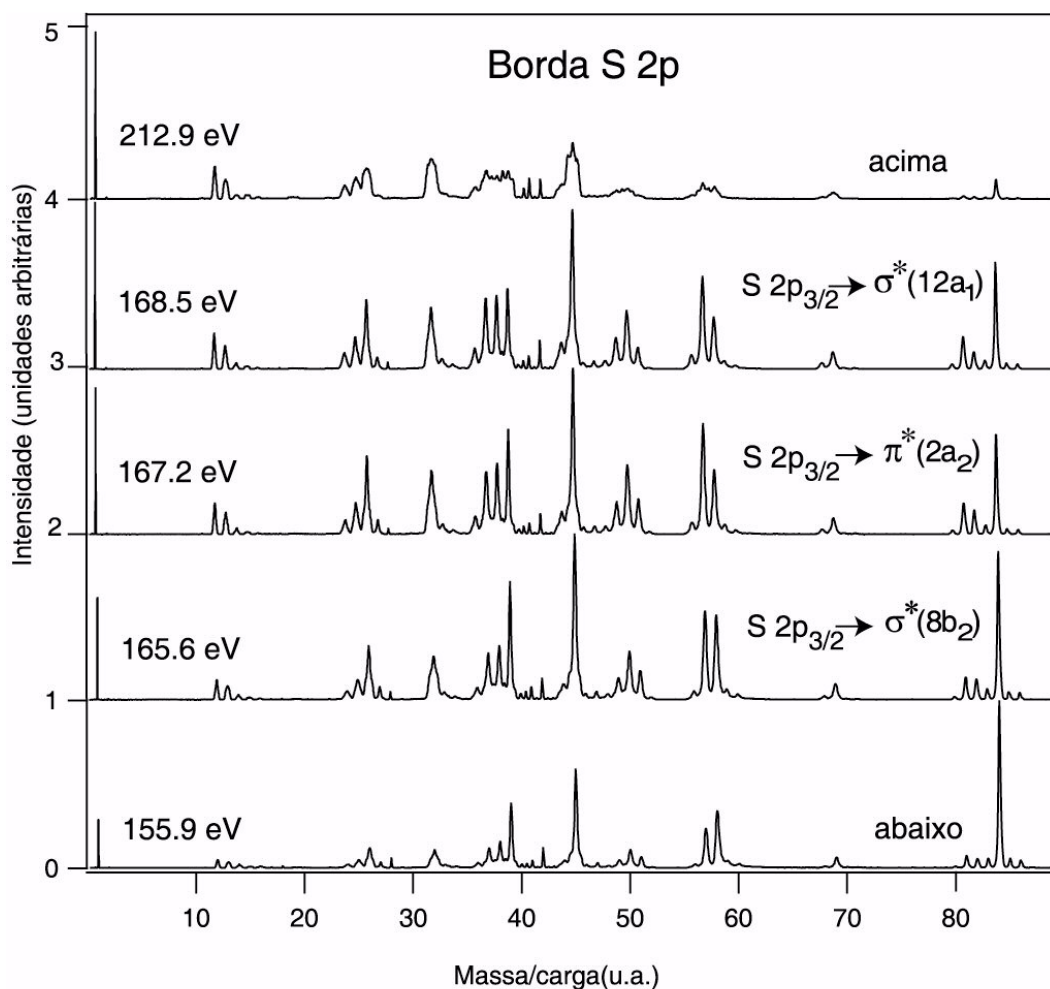


Figura 5.12 – Espectros de PEPICO, com variação de energia do fóton – borda S 2p. A energia cresce da base (155,9 eV) para o topo (212,9 eV). Destacamos variações significativas para os fragmentos de razão  $m/q = 26, 36, 45, 50, 58, 84$  (em u.a.).

Outro grupo formado, o  $\text{C}_2\text{H}_i^+$  com  $i=0-4$ , tem seu espécime mais intenso o pico de razão  $m/q = 26$  u.a, correspondente ao íon  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ . Notamos um alargamento de linha nas regiões abaixo e acima das ressonâncias. Novamente isto pode ser explicado como sendo um processo Auger seguido pela explosão Coulombiana. Esta afirmação pode ser confirmada através do espectro de dupla coincidência cujos resultados estão apresentados na Tabela (5.2).

Sob as ressonâncias, o  $\text{CHS}^+$  possui o pico mais intenso do espectro. Seu complementar, o  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , como mostrado na Figura (5.12), apresenta mudanças significativas, principalmente na forma de linha e segue o mesmo padrão no que diz respeito à sua intensidade. Provavelmente é formado a partir da quebra direta das ligações após a molécula sofrer uma ionização dupla. O  $\text{CHS}^+$  por ser um radical muito estável, não sofre fragmentações subseqüentes após a sua formação dentro de nossa escala de medidas. Esta possibilidade pode ser inferida a partir da formação do radical de razão  $m/q=15$  u.a., possivelmente o  $\text{CH}_3\text{S}^{3+}$ , já identificado anteriormente.

Dos grupos remanescentes, o grupo  $\text{C}_4\text{H}_i^+$  ( $i=0-4$ ) possui poucas modificações com a variação da energia do fóton. Sua formação implica na ejeção do enxofre proveniente da quebra das ligações entre S—C ou uma possível recombinação do grupo  $\text{C}_2\text{H}_i^+$ . O grupo do  $\text{C}_2\text{H}_i\text{S}^+$  mostra uma forma de linha bem definida sobre as ressonâncias  $\pi$  e  $\sigma$ . Há evidências que sua formação ocorra a partir da quebra das ligações simples entre os carbonos C—C e C—S, implicando na formação do fragmento complementar  $\text{C}_2\text{H}_i^+$ . Dados de coincidência entre este e outros pares de íons foram analisados e os resultados estão dispostos na Tabela (5.2). Dos dois últimos grupos,  $\text{C}_3\text{H}_i\text{S}^+$  e  $\text{C}_4\text{H}_i\text{S}^+$ , destacam-se as considerações que se seguem. A perda de um carbono implica na quebra de duas ligações, desestruturando a molécula e promovendo a fragmentação seqüencial do  $\text{C}_3\text{H}_i\text{S}^+$ . Isto é observado no espectro de PEPICO através da baixa produção do íon com a variação de energia. Para o último grupo, podemos observar que íon molecular domina a fragmentação em energias mais baixas, mas diminui sua produção a partir das ressonâncias principais da molécula. Contudo, os íons moleculares duplamente ionizados não mostram seletividade, pois mantêm os mesmos rendimentos relativos ao longo da variação de energia, demonstrando com isso que devem ser provenientes de processos não ressonantes. Outro fato a ser notado é a existência de isótopos, que podem ser localizados nos espectros do lado direito do pico de maior razão  $m/q$ . Esses isótopos também contribuem para os outros grupos de íons, mas como eles correspondem ao equivalente em massa para o H, não podem ser distinguidos dos átomos de hidrogênio ligados ou daqueles que foram incorporados ao fragmento através de um processo de re-captura.

## 5.6 – Medidas de Coincidências – PE2PICO

Os espectros de dupla coincidência PE2PICO têm mostrado que os processos de relaxação da molécula são altamente dissociativos. Identificamos através dos tempos de vôos  $T_1$  e  $T_2$  os pares de íons que foram gerados em uma mesma janela de tempo. Este espectro corresponde à correlação temporal entre pares de íons, criados de íons precursores multiplamente carregados e provenientes de um mesmo sinal de inicialização, dado pelo fotoelétron. A distribuição de energia no processo de separação entre eles define a forma da figura de correlação. Esta pode ser vista através de mapas de níveis, aos quais pode ser associada uma cor para definir intervalos de intensidade (eixo z), cuja forma, largura e inclinação  $\alpha$  carregam informações sobre o processo de fragmentação, energia cinética de formação e cronologia da separação<sup>79</sup>.

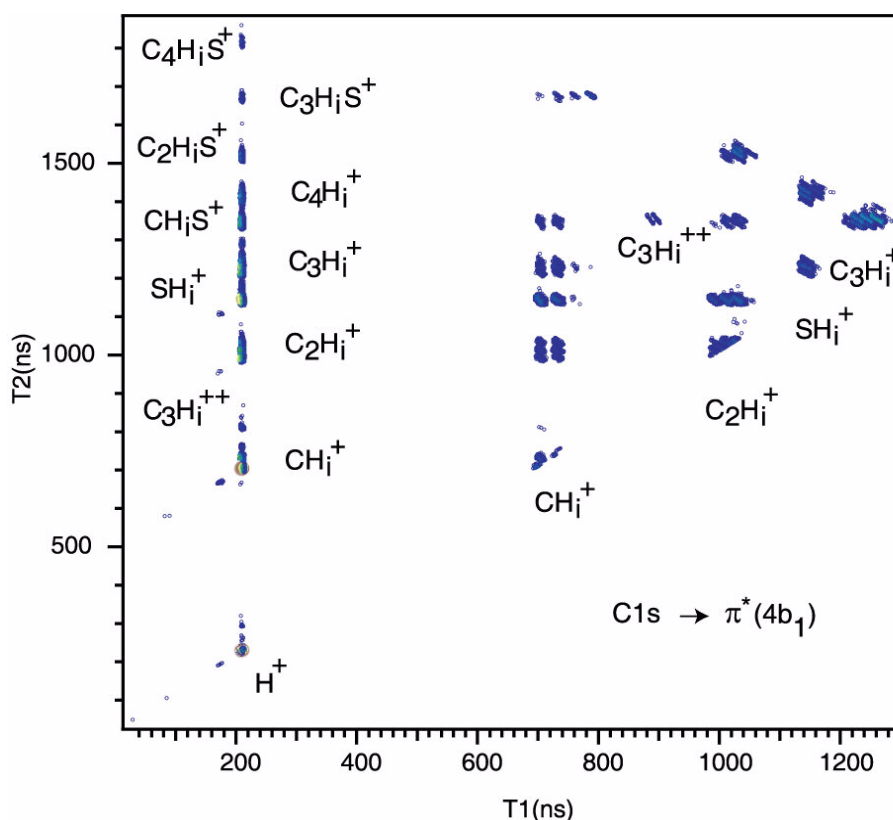


Figura 5.13 – Espectro de PE2PICO da molécula  $C_4H_4S$  sob a ressonância  $C\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Os grupos de fragmentos, referidos como  $XH_i$ , são formados por um átomo pesado (X) ligado a um ou mais átomos de hidrogênio. As figuras formadas neste espectro correspondem aos mapas de correlação temporal e suas formas estão associadas à distribuição de energia cinética entre os fragmentos.

Apresentamos na Figura (5.13) o espectro de PE2PICO obtido na energia de excitação de camada interna  $C\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Identificamos cinco conjuntos principais de coincidências:  $C_3H_i^+$ ;  $SH_i^+$ ;  $C_2H_i^+$ ;  $CH_i^+$ , com  $i=0-4$ , além do íon  $H^+$ . Esta identificação foi feita comparando as janelas de tempo de chegada ao detector de cada íon no espectro de tempo de voo (PEPICO). As regiões densas mostradas no espectro correspondem à região de coincidência entre os pares de íons. A partir de sua identificação podemos inferir sobre os íons precursores e determinar as possíveis rotas de fragmentação. Estamos interessados em descrever um comportamento semi-quantitativo, por isso consideraremos apenas os íons mais abundantes e cuja estatística possa dar uma boa definição da forma dos espectros de duplas coincidências.

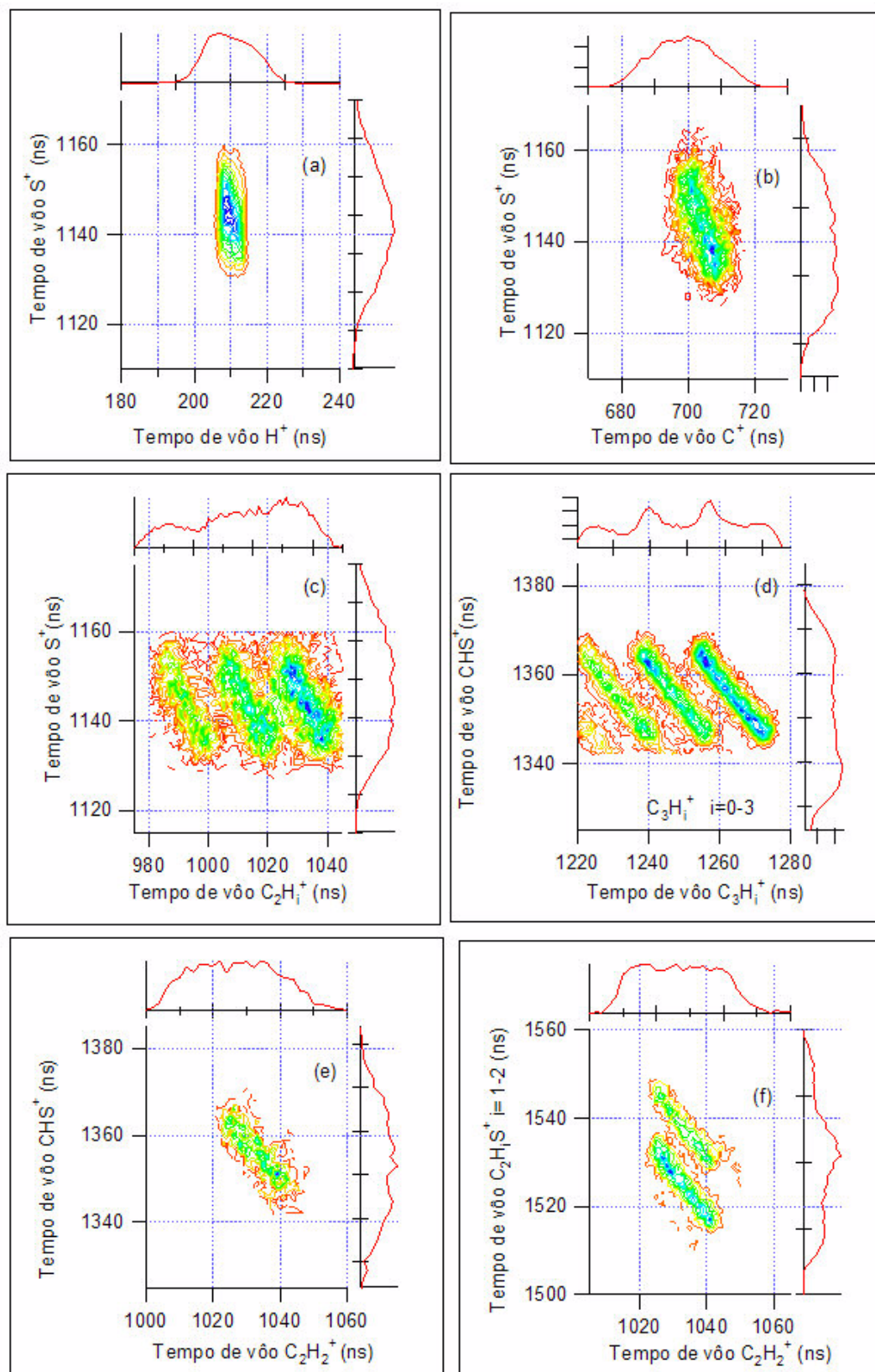


Figura 5.14 – Espectros de PE2PICO sob a transição  $C1s \rightarrow \pi^*$  (285,4eV). As figuras a, b,c,e correspondem a decaimentos sequenciais enquanto d,f correspondem à quebra direta das ligações químicas.

Na Figura (5.14) apresentamos espectros de PE2PICO sob a transição  $C1s \rightarrow \pi^*$  (285,4 eV) onde as figuras de correlação estão definidas para alguns pares de íons. Notem que existem diferenças significativas nas formas e inclinações das curvas com relação aos eixos de tempo de voo (T2 vs T1). A relação entre a forma dos picos e os mecanismos de fragmentação foi proposta inicialmente por J. Eland<sup>15</sup>, Lebrun *et al*<sup>80</sup>, Simon *et al*<sup>43</sup> aplicaram em diferentes sistemas e estenderam para moléculas triatômicas e poliatômicas. Como a apresentação das figuras em (5.14) é de caráter ilustrativo, não apresentaremos mais figuras de coincidência para outras transições medidas, borda S2p. Para determinarmos precisamente os mecanismos é necessário calcular as inclinações geométricas e através do modelo impulsional, Simon *et al*<sup>43</sup>, Pilling<sup>76</sup>, determinar qual tipo de processo é mais provável, indicando com isso o caminho de fragmentação. A descrição que se segue é de caráter semi-quantitativo.

A Figura (5.14.a) corresponde ao mapa de coincidência entre o par  $H^+$  e  $S^+$ . Como o hidrogênio não está diretamente ligado ao enxofre, a coincidência entre eles pode acontecer como resultado de diferentes caminhos de fragmentação. Neste caso, é difícil estabelecer correlação entre os momentos de todas as partículas ejetadas no processo de relaxação, pois não existe uma direção preferencial de fragmentação. Em (5.14.b) a figura de coincidência correspondente ao par  $C^+$  e  $S^+$  tem a forma de um paralelepípedo. Segundo Simon *et al*<sup>43</sup>, neste tipo de mecanismo a molécula transfere energia para graus de liberdade vibracionais e rotacionais antes de se fragmentar. Nas Figuras (5.14.c) e (5.14.e) temos situação equivalente à anterior para os pares  $C_2H_2^+$  e  $S^+$ ,  $C_2H_i^+$  e  $CHS^+$ , respectivamente. As Figuras (5.14.d) e (5.14.f), por sua vez, possuem a forma de charuto, cujos tempos de voo estão distribuídos tal que a reta que passa pelo centro da distribuição faz um ângulo de 45 graus (sentido horário) com relação a horizontal (eixo T1). Segundo Eland<sup>15</sup>, isto corresponde a um processo de relaxação em que a molécula duplamente ionizada se separa em apenas dois fragmentos. Neste caso o momento linear do fragmento 1 (P1) e o momento linear do fragmento 2 (P2) são antiparalelos, correspondendo a uma inclinação igual a -1.

De forma a determinar alguns dos mecanismos mais prováveis de fragmentação, avaliamos as projeções dos picos de coincidência e os comparamos.



Os resultados para os mais importantes pares estão dispostos na Tabela (5.2). Separamos as transições referentes à borda do carbono 1s nas colunas 3 e 4 e à borda do S 2p nas colunas 5 e 6. Representamos o rendimento parcial para dupla coincidência - PDCY (*Partial Double Coincidence Yield*) em percentagem na Tabela (5.2).

O PDCY foi calculado tomando a razão entre a área de cada pico de coincidência  $A_{kl}$ , projetado sobre o eixo dos tempos de voo, dividido pela área total  $A$ . Ou seja, determinamos uma correspondência entre o número de eventos de uma dada coincidência com o número total de coincidências e os expressamos em percentagem. Matematicamente, expressamos o PDCY por,

$$PDCY(\%) = \frac{A_{kl}}{A} 100. \quad (5.1)$$

As abundâncias dos diferentes íons podem ser observadas na Figura (5.3) na borda C 1s e Figura (5.7) na borda do S 2p.

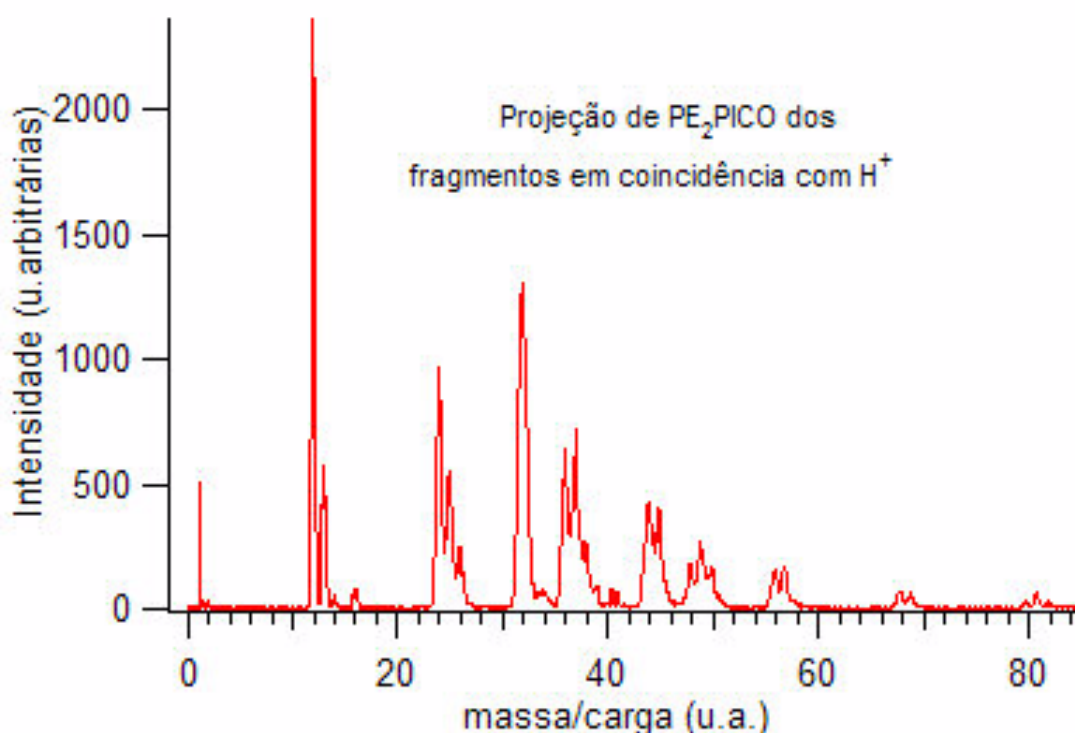
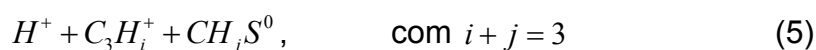
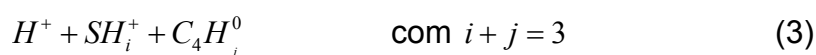
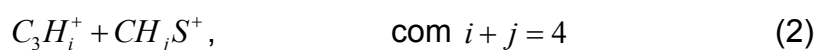
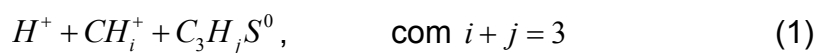
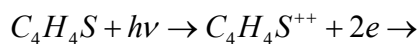


Figura 5.15 – Projeção de PE<sub>2</sub>PICO para o íon H<sup>+</sup>. Observa-se que a maior coincidência ocorre com o íon C<sup>+</sup>.

Pares em Coincidência		PDCY (%) Borda do Carbono 1s		PDCY (%) Borda do Enxofre 2p	
1º Ion	2º Ion	285,5 eV	308,0 eV	165,5 eV	173,0 eV
H <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	15,8	18,8	6,6	5,5
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	11,1	17,0	5,9	3,4
H <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	12,0	27,0	8,2	6,4
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	9,2	6,6	7,7	7,1
H <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	5,2	3,7	4,4	5,0
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2,7	2,4	3,3	1,0
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	3,3	1,1	1,1	0,6
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0,4	0,3	0,1	< 0, 1
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0,3	0,2	< 0, 1	< 0, 1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2,5	1,4	0,1	< 0, 1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	4,8	2,9	1,9	0,2
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2,0	0,1	0,6	< 0, 1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0,8	0,4	0,2	< 0, 1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0,6	0,3	0,9	2,2
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	6,4	3,6	7,0	1,7
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	1,1	0,5	0,5	0,1
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	3,8	2,3	7,4	10,5
SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2,4	1,4	3,1	0,3
SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	3,3	1,8	11,3	3,8
C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	12,4	7,2	29,9	52,3

Tabela 5.2 – Rendimento parcial de dupla coincidência (*Partial double coincidence yield-PDCY*). Os pares de íons em coincidência estão dispostos nas colunas 1 e 2. As intensidades dos espectros nas bordas de excitação C1s<sup>-1</sup> π\* e S2p<sup>-1</sup> π\* estão apresentadas nas colunas 3 e 5. Os resultados para regiões acima das bordas de ionização do C1s e S2p estão dispostos nas colunas 4 e 6, respectivamente.

Analisando a Tabela (5.2) sugerimos algumas rotas de fragmentação para a molécula de tiofeno após sofrer dupla ionização. A saber,



Podemos observar que os caminhos de número (1) e (2) dominam a fragmentação sob a transição  $C\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  (285,5 eV). Para energias superiores a borda de ionização (308,0 eV) o mecanismo corresponde ao caminho indicado pelo número (2). No caso do enxofre observamos que o processo de fragmentação é completamente dominado pelo mecanismo de número (3), em um percentual de 29,9 % na região de excitação correspondente à transição  $S\ 2p_{3/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*$  (165,6 eV) e 52,3 % para a região de energia acima das bordas de ionização do  $S\ 2p_{3/2}$  e  $S\ 2p_{1/2}$ , o que corresponde à quebra direta de uma ligação química simples entre os átomos C-S seguido de quebra de uma dupla ligação C=C. Os outros caminhos apresentados correspondem a processos ocorridos em etapas após a multi-ionização molecular.

## 5.7 – Conclusões

Apresentamos neste capítulo os dados de espectroscopia de multico incidência entre elétron-íon, PEPICO e elétron- íon íon, PE2PICO para a molécula de tiofeno, excitada de forma seletiva pela radiação síncrotron. Determinamos através do rendimento iônico total as ressonâncias principais da molécula. Limitamos o nosso trabalho em duas bordas de excitação, a borda correspondente ao C 1s e ao S 2p. Fizemos isto de uma forma indireta medindo o espectro de rendimento iônico total, onde se colecciona todos os íons gerados pela fotofragmentação em diferentes valores de energia. Determinamos os rendimentos iônicos parciais para os fragmentos mais intensos, os quais foram identificados através de espectros de PEPICO. Comparamos os diferentes espectros buscando identificar diferenças e similaridades que pudessem indicar possíveis processos de relaxação e caminhos de fragmentação molecular após a absorção de luz pela molécula. Experimentalmente, montamos o espectrômetro de massa por tempo de voo (TDV) em uma conformação tal que o eixo de detecção do TDV fazia um ângulo de zero grau com o vetor de polarização da radiação síncrotron.

Os resultados mostram que a molécula de tiofeno fragmenta-se de forma distinta em função da energia de excitação. Demonstramos também através das análises de PE2PICO, que a molécula relaxa seguindo diferentes mecanismos. Quando o C 1s é excitado, a tendência geral da molécula é a quebra sucessivas de diversas ligações químicas quando comparada com a borda do S 2p. Isto mostra que a excitação na borda do C1s privilegia a formação de íons multi-carregados, que conduzem a uma maior atomização, provavelmente devido a uma forte repulsão Coulombiana. Adicionalmente, a fragmentação nesta borda ocorre em etapas ou seqüencial enquanto que na borda do S2p a fragmentação parece ocorrer de forma direta, sem passos intermediários a partir da deslocalização da carga após a ionização.

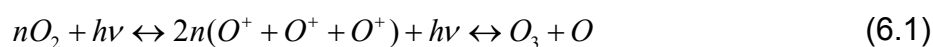
## Capítulo 6

# Estudo da Dissociação Seletiva do Ozônio

### 6.1 – Introdução

A importância do ozônio para a vida na Terra é paradoxal. Enquanto existente na troposfera, ele é tóxico para a respiração humana, tem efeitos cancerígenos em grandes concentrações e pode danificar tecidos orgânicos e plantas. Apesar desses atributos negativos, o ozônio constitui uma das mais importantes moléculas responsáveis pela sobrevivência dos seres vivos na Terra devido ao seu efeito de “protetor solar” do planeta.

De composição química  $O_3$ , a molécula é formada por um átomo de oxigênio central ( $O_C$ ) ligado a dois outros átomos de oxigênio terminais ( $O_T$ ), que estão dispostos em forma de V. Possui características oxidantes e reativas. Sua formação e destruição ocorrem naturalmente na estratosfera através de reações fotoquímicas com os raios ultravioletas provenientes do Sol. O oxigênio e ozônio são continuamente interconvertidos através da reação:



O pico de máxima absorção de  $O_3$  ocorre entre 20 e 30 km da superfície terrestre. A taxa de criação e a destruição do ozônio, relativamente constante, dá origem a uma camada de gás de aproximadamente 3 mm, se todo o gás existente na ozonfera pudesse ser comprimido sobre a superfície da Terra e ao nível do mar. A camada de ozônio existente na estratosfera funciona como um filtro da radiação emitida pelo sol. Os buracos existentes em sua distribuição na atmosfera, em especial na região do pólo sul, é motivo de grande preocupação para ecologistas e ambientalistas. A elevação da radiação na superfície da Terra pode aumentar a incidência de câncer de pele, assim como destruir vegetações e elevar a

temperatura média no planeta, cujos efeitos são catastróficos. A camada de ozônio absorve praticamente a radiação ultravioleta (UV) emitida pelo sol nos comprimentos de onda que variam entre 240 – 320 nm do UV-A ao UV-C. Na região compreendida entre 280 a 320 nm a radiação é conhecida como UV-B, danosa à vida tanto aos seres unicelulares quanto às plantas e aos animais superiores. A fotólise de  $O_3$  produzindo  $O_2 + O$  tem eficiência máxima para comprimento de onda de 300 nm, correspondente a região do UV-B.

Entender processos de absorção e relaxação molecular da molécula de ozônio excitada em alta energia constitui nosso objeto de estudo. Apresentamos neste capítulo a fotofragmentação do  $O_3$ . Utilizamos a espectroscopia de massas por tempo de voo, realizada de forma seletiva com a radiação síncrotron, através da excitação de camada interna das amostras em estado gasoso. Analisamos a dinâmica de sua fragmentação através dos espectros de coincidências múltiplas na região de energia correspondente à borda de ionização do oxigênio 1s. Utilizamos as técnicas de coincidência – PEPICO e PE2PICO<sup>15</sup>. Ressaltamos que o termo “coincidência” significa a detecção simultânea de um ou mais fragmentos provenientes de um mesmo evento de ionização. A vantagem de utilizar esse tipo de espectroscopia está na possibilidade de estabelecer correlações entre as energias de formação dos íons e a direção de movimento das partículas ejetadas da molécula de uma maneira cronológica, resgatando através dos espectros de coincidência a “memória” do processo de fragmentação. Um novo sistema de detecção ultra-rápido (1 ns) foi montado possibilitando observar íons de mesma razão massa/carga sem discriminação temporal

## 6.2 – Absorção de fótons de alta energia e relaxação molecular

A estrutura eletrônica do ozônio é complexa e não usual. A função de onda molecular em seu estado fundamental é descrita por duas configurações eletrônicas de equilíbrio com simetrias distintas  $C_{2V}$  (cadeia aberta em forma de V) e  $D_{2H}$  (cadeia fechada em forma triangular)<sup>81</sup>. A existência de diferentes conformações de

equilíbrio desempenha um papel crítico na maneira pela qual a molécula absorve a radiação e relaxa. A diversidade de canais abertos a partir da absorção de fótons dá origem a distintos canais de fragmentação e dissociação conduzindo o sistema a uma baixa estabilidade molecular, tornando-o altamente reativo e suscetível a degradações através de reações com diferentes moléculas e radicais livres existentes na atmosfera.

O ozônio em seu estado fundamental de simetria  $C_{2V}^{82}$  possui comprimento de ligação igual a 1,246 Å, ângulo central  $O_T\hat{O}_C-O_T$  de  $116,81^\circ$  e apresenta a configuração eletrônica que se segue,

- caroço:  $1 a_1^2 (O_C), 2 a_1^2, 1 b_2^2 (O_T)$

-valência:  $3 a_1^2, 2 b_2^2, 4 a_1^2, 5 a_1^2, 3 b_2^2 (\pi), 1 b_1^2, 1 a_2^2 (n), 4 b_2^2, 6 a_1^2, 2 b_1 (\pi^*)$ .

Nesta configuração, os orbitais moleculares de caroço estão associados aos orbitais atômicos 1s com a seguinte atribuição: ( $1a_1$ ) pertencente ao oxigênio central  $O_C$ , e ( $2a_1$  e  $1b_2$ ) pertencentes aos oxigênios terminais  $O_T$ , sendo esses últimos degenerados e correspondentes às combinações lineares simétricas e anti-simétricas de orbitais 1s. Os orbitais do tipo  $a_1$  e  $b_2$  são do tipo  $\sigma$  e estão localizados no plano do eixo de ligação, enquanto que os orbitais  $a_2$  e  $b_1$  são do tipo  $\pi$ . Dentro do modelo de camada fechada, o orbital  $2b_1(\pi^*)$  apesar de pertencer a estados de valência desocupados, deve ser tratado no mesmo pé de igualdade como orbital  $1a_2$  para a definição dos orbitais de interação de configuração. Segundo Wiesner *et al*<sup>83</sup>, a ocupação desses orbitais não é única, pois varia segundo o nível de cálculo empregado.

A aproximação de Hartree-Fock (HF), correspondente ao modelo de partícula independente, é insuficiente para dar uma ocupação adequada para os orbitais moleculares. Diversos cálculos em diferentes níveis de aproximação mostram o caráter atípico dessa molécula cujas interpretações dos resultados teóricos podem levar a controvérsia quanto aos potenciais de ionização e simetria dos estados de

valência desocupados. Utiliza-se a interação de configuração (IC) entre o estado fundamental de HF, com excitações simples e duplas para dar a ocupação correta dos orbitais<sup>84,85,86</sup>.

Experimentos e estudos teóricos explorando a estrutura eletrônica, rotacional e vibracional do ozônio são encontrados em grande número na literatura<sup>87</sup>. A maioria está concentrada na região de maior atividade química da molécula e onde os efeitos diretos da absorção da luz solar são mais intensos, da região que vai do infravermelho ao ultravioleta. Estudos envolvendo alta energia, camada interna do oxigênio são menos numerosos<sup>88</sup>. A excitação ressonante de camada interna, assim como a ionização direta de camada de valência pode conduzir para os mesmos estados de vacância na camada de valência. Entretanto, a relaxação para preencher os orbitais vazios é fortemente influenciada pelos estados iniciais onde a vacância ocorreu, podendo dar origem a diferentes canais de fragmentação. Referimo-nos a este tipo de efeito como sendo seletividade de sítio atômico, pois o processo de relaxação pode depender do átomo que o elétron excitado pertencia inicialmente.

Um número considerável de estudos sobre o ozônio tem sido realizado para entender o comportamento físico-químico de sua degradação na estratosfera. Estudos teóricos e experimentais são realizados na tentativa de dar uma completa descrição de sua estrutura eletrônica e dinâmica de dissociação. Busca-se inferir ou mesmo determinar a razão de formação dos diferentes canais de fragmentação. Para isso o estudo sobre os rendimentos parciais de ionização em função da energia do fóton é fundamental. Os átomos de oxigênio no ozônio são quimicamente distintos e dão origem a uma separação em energia de dois níveis eletrônicos do caroço que podem ser excitados separadamente de forma ressonante através da radiação síncrotron.

Outra característica peculiar do O<sub>3</sub> diz respeito ao seu movimento nuclear. O tempo característico do movimento acontece na ordem do tempo de relaxação dos estados de caroço excitado, correspondente a femto-segundos<sup>89,30</sup>. Estudos recentes mostram que o movimento nuclear desta molécula, ao sofrer ionização do caroço, muda os comprimentos de ligação entre os átomos a ponto de promover a quebra seletiva da ligação química<sup>31</sup>.



Existem poucos estudos publicados na literatura tratando explicitamente dos caminhos de fragmentação após a molécula sofrer ionizações múltiplas. Provavelmente, a dificuldade experimental de se ter amostras de alta pureza ao longo do tempo de medida dificulta este tipo de espectroscopia. É necessário um tempo de aquisição relativamente longo para realizar o experimento, o que vai em sentido contrário ao da estabilidade da molécula de  $O_3$ . Estudos anteriores enfocando este assunto estão limitados a três valores de energia e a análise dos caminhos de fragmentação ficou restrita ao estudo dos espectros de coincidência simples - PEPICO<sup>90</sup>. No presente trabalho, apresentamos pela primeira vez uma descrição completa dos caminhos de dissociação da molécula de  $O_3$ , excitada seletivamente em camada interna, na borda 1s do oxigênio, através da espectroscopia de multicoincidência entre elétrons e íons.

Nos tópicos que se seguem apresentamos os resultados obtidos para a dinâmica de dissociação do ozônio. Nosso objetivo central consiste na demonstração da seletividade de sítio existente nos caminhos abertos para a fragmentação do  $O_3$  e as suas implicações sobre a dinâmica de relaxação dos estados excitados. Estas análises dependem, substancialmente, da qualidade da amostra produzida. O ozônio, além de reativo, explosivo e cancerígeno, degrada facilmente com a luz e o tempo de medida é crucial no processo de investigação.

As amostras produzidas por ozonizadores comerciais produzem uma mistura de  $O_2$  e  $O_3$  em uma concentração em que o  $O_3$  não excede a 10% do total da amostra. Em geral nos experimentos o grau de pureza do  $O_3$  deve ser da ordem de 90%. Para fins didáticos, descreveremos o procedimento experimental desenvolvido para obter amostras de ozônio de alta pureza. Em seguida, apresentaremos os resultados que obtivemos utilizando a espectroscopia de coincidência PEPICO e PE2PICO assim como os espectros de rendimento iônico total e parcial para a molécula.

Nossos experimentos foram realizados na linha SGM do LNLS.

### 6.3 – Procedimento Experimental para a Produção de Ozônio

Amostras puras de ozônio (90-99%) foram preparadas a partir de um equipamento projetado e desenvolvido por Karoline Weisner em seu trabalho de doutoramento, no LNLS, sob a supervisão do prof. A. Naves de Brito.

O sistema de produção de  $O_3$ , mostrado na Figura (6.1), consiste de uma ozonizador comercial (4) acoplado a um cilindro de gás comprimido de alta pureza de  $O_2$  (1); um controlador de fluxo (5); a uma câmara de resfriamento e separação (6, 7, 8, 9); a um sistema de exaustão de gases (12, 13, 14, 3), a uma câmara de armazenamento (10, 11) e a um sistema de distribuição (15). Vejam o esquema detalhado do equipamento na Figura (6.2).

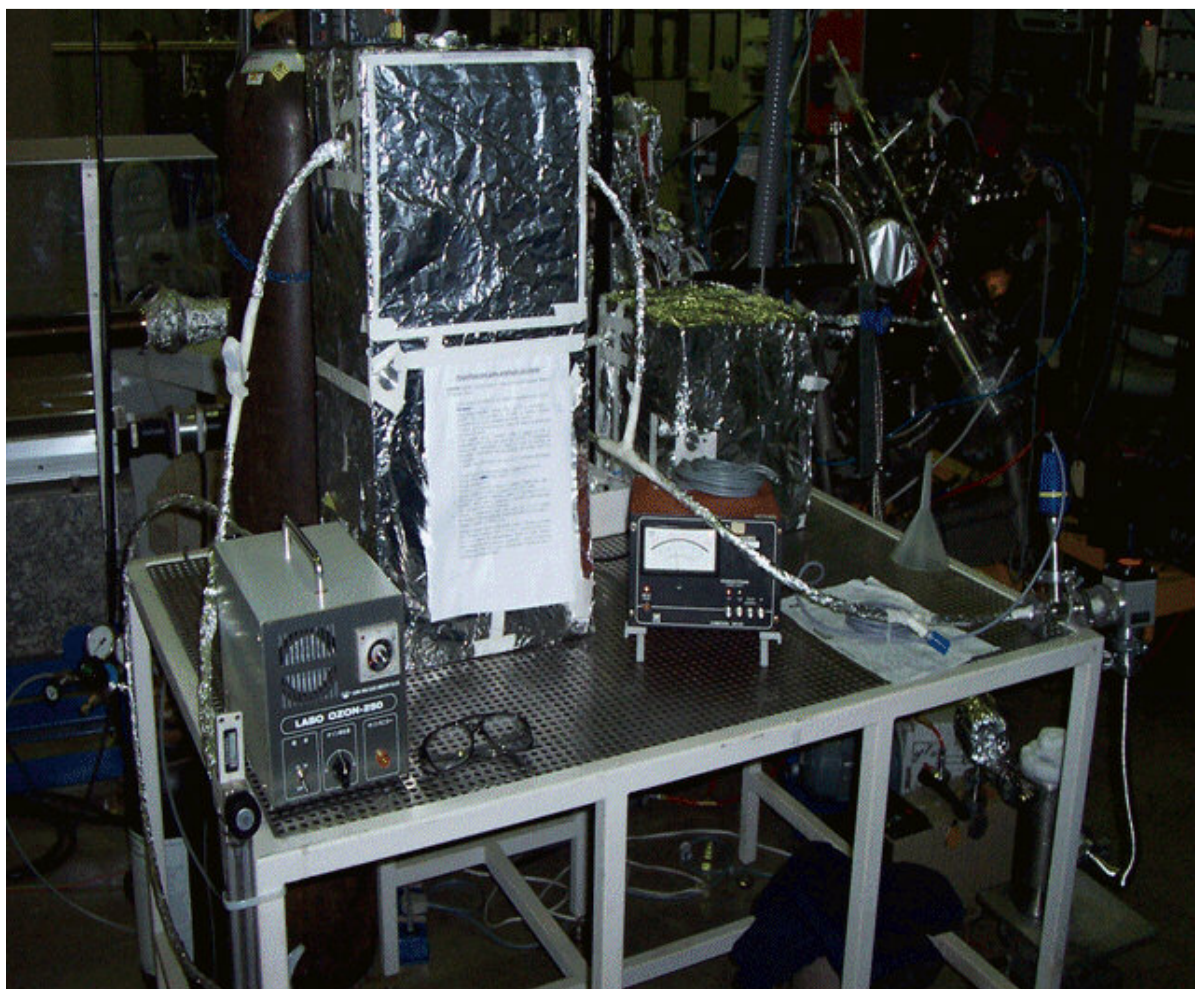


Figura 6.1 – Fotografia do aparato de produção e purificação de  $O_3$ .

Como  $O_3$  é altamente reativo, o aparato foi construído com material inerte vidro pirex<sup>®</sup> para os reservatórios e válvulas de controle de fluxo; teflon<sup>®</sup> para vedações e mangueiras de conexão utilizadas no sistema de distribuição. Devido à baixa estabilidade do gás, todo aparato foi coberto por folhas de alumínio para impedir a exposição à luz. Para proteger o sistema de bombeio, o gás a ser exaurido passa por uma armadilha de nitrogênio líquido (N<sub>2</sub>L) e posteriormente, por outra contendo MnO<sub>2</sub>. Esta última armadilha deve ser mantida a uma temperatura de aproximadamente 50°C para que as moléculas de  $O_3$  sejam quebradas por efeito térmico. O cuidado na exaustão é de extrema importância, visto que  $O_3$  pode explodir quando em contato com hidrocarbonetos existentes em grande quantidade nas bombas de vácuo.

Apesar de todos os cuidados adotados na purificação e armazenamento, o  $O_3$  degrada com o tempo. Assim, no decorrer das medidas é necessário parar a aquisição de dados e verificar as razões de concentração  $O_3/O_2$  através de medidas de absorção na energia correspondente à transição  $O1s \rightarrow \pi^*$  do oxigênio pertencente à molécula de  $O_2$ . Quando os valores se alteram além do limite de 5% de  $O_2$ , descarta-se o gás restante no reservatório, evacua-se a linha de admissão e de purificação para iniciar uma nova produção. O processo é demorado, levando em geral de 40 a 60 minutos, sendo algumas vezes necessário repetir todo o procedimento para produzir amostras dentro da pureza recomendada (95-99%).

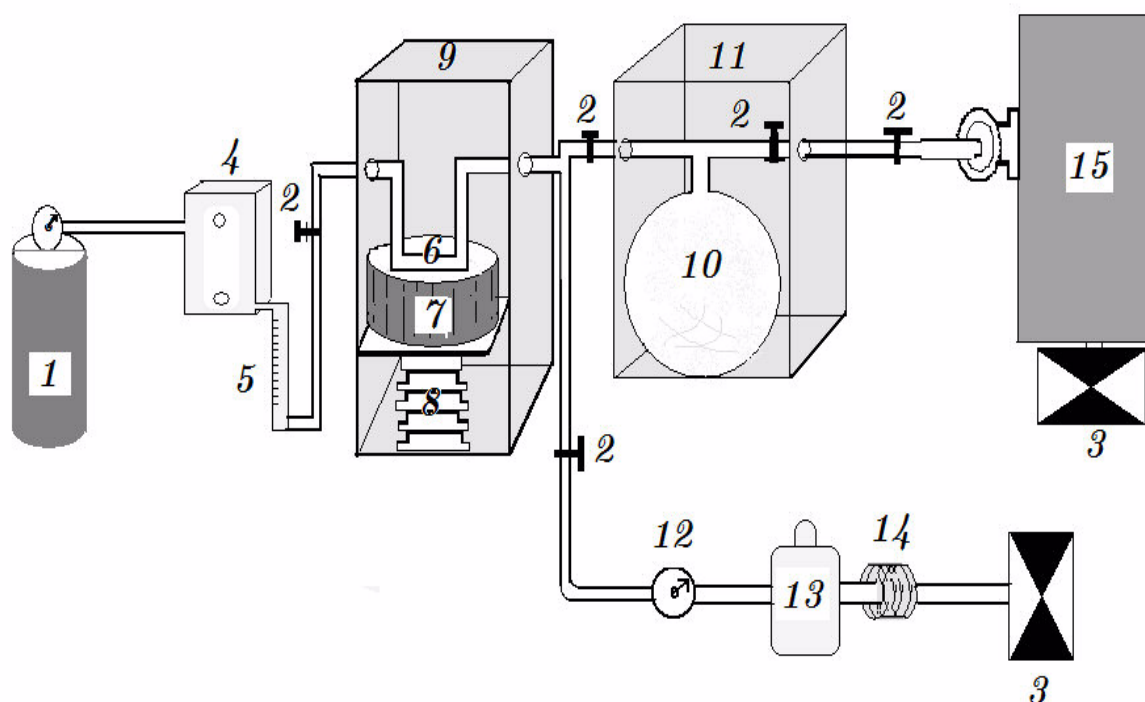


Figura 6.2 – Sistema de produção de ozônio de alta pureza. 1- Cilindro de  $O_2$  com regulador de pressão; 2 - válvulas de vidro para regulação de fluxo; 3- bomba de vácuo; 4 - ozonizador comercial; 5 - fluxômetro; 6- tubo em U para deposição de gases quando liquefeitos; 7- reservatório de  $N_2L$  para resfriamento do tubo em U; 8 - plataforma de altura variável; 9- Caixa acrílica de proteção; 10 - balão de vidro pirex para depósito de  $O_3$  purificado; 11 - caixa acrílica de proteção; 12 - medidor de pressão; 13 - armadilha de  $N_2L$ ; 14 - armadilha de  $MnO_2$  com controlador de temperatura; 15- estação de trabalho.

### 6.3.1 – Processo de Produção e Purificação de $O_3$

A produção de  $O_3$  no ozonizador consiste da recombinação de íons de  $O$  produzido por descarga elétrica sobre o oxigênio molecular ( $O_2$ ), quando este gás passa por uma região no interior do ozonizador sujeita a um campo elétrico intenso. O processo gera uma mistura de  $O_2$  e  $O_3$  nas proporções de 90 e 10%, respectivamente. Esta concentração de  $O_3$  é inadequada para nossos estudos e melhoramos esta razão através de um procedimento de purificação.

O processo de purificação é relativamente simples visto que se baseia no método de separação de mistura de gases,  $O_3$  e  $O_2$  e algumas impurezas, a partir

de seus pontos de liquefação. Contudo, os procedimentos precisam ser realizados cuidadosamente devido ao alto grau de periculosidade de se trabalhar com o ozônio.

Dividimos o procedimento em quatro etapas:

- 1 – bombeamento do equipamento;
- 2 - geração de ozônio;
- 3 - separação da mistura;
- 4 - confinamento.

*Etapa 1* - Consiste na criação de vácuo grosseiro no sistema utilizando bomba mecânica. O vácuo nesta etapa atinge de  $10^{-2}$  mbar a  $10^{-3}$  mbar.

*Etapa 2* - Após o bombeio do sistema, a válvula de admissão de  $O_2$  é aberta e o fluxo regulado por um controlador de fluxo. Uma vez fixado a pressão limite de admissão, produz-se  $O_3$  com o ozonizador pelo tempo de 10 a 13 minutos. O processo final gera uma mistura de  $O_2$  e  $O_3$  nas proporções de 90 e 10%, respectivamente. O tempo utilizado para gerar ozônio foi fixado a partir de ensaios realizados em experimentos anteriores, visando garantir quantidade de amostra suficiente para se trabalhar por um período de 4 a 6 horas. Em seguida, o gás que sai do ozonizador é direcionado para um tubo de vidro, em forma de U, que se encontra submerso em um reservatório contendo  $N_2L$ . Ao passar por esta região o gás se liquefaz ficando confinado na região resfriada, Figura (6.3). É possível estimar a quantidade da amostra observando a quantidade de ozônio liquefeito dentro do tubo, pois sua coloração torna-se azul-violeta. Finalizada a produção de  $O_3$ , fecham-se o fluxômetro, a válvula de entrada do tubo em U e a válvula de entrada de  $O_2$  para o ozonizador.

*Etapa 3* - O tubo em U deve ser mantido a temperatura de  $N_2L$  e para isso permanece submerso no reservatório (7) da Figura (6.2). Para aquecer a amostra, retira-se o tubo em U (6) do recipiente de  $N_2L$  abaixando lentamente a plataforma (8) e no caso contrário, para resfriamento, eleva-se a plataforma para submergir o recipiente contendo ozônio. A mistura é constituída por  $O_2$ ,  $O_3$  e outras impurezas existentes na amostra ou na linha de admissão como  $H_2O$  e  $N_2$ . Para aquecer esta

mistura, a plataforma onde está assentado o reservatório de N<sub>2</sub>L é movimentada lentamente para baixo e através de um termopar colocado no ponto onde está depositado o O<sub>3</sub>, no fundo do tubo em U, a temperatura é monitorada. Assim, para a temperatura  $T > -196^{\circ}\text{C}$  todo N<sub>2</sub> evapora e é exaurido pela bomba mecânica. Mantendo o tubo em U fora do recipiente de N<sub>2</sub>L, quando  $T > -182,8^{\circ}\text{C}$  o oxigênio molecular passa a ser bombeado. O processo continua lentamente até se aproximar de  $-130^{\circ}\text{C}$ , pois o O<sub>3</sub> evapora em temperaturas acima de  $-116,8^{\circ}\text{C}$ . Deve-se tomar cuidado para não chegar a esta temperatura, pois o ozônio começará a se evaporar. A plataforma é rapidamente erguida e o recipiente em U é novamente refrigerado. O procedimento de purificação é repetido por mais duas ou três vezes, lentamente, para permitir a exaustão completa das misturas indesejáveis, o que garantirá a qualidade do ozônio destilado. É importante observar que durante o tempo de produção e purificação, o balão de armazenamento de O<sub>3</sub> (10) deve permanecer isolado e em vácuo.

*Etapa 4* - Fecha-se a válvula de conexão com o sistema de exaustão e abre-se a válvula conectando o tubo em U ao balão de confinamento. Eleva-se a temperatura de O<sub>3</sub> até que a mesma evapore e migre para o balão. Observando visualmente o tubo em U é possível verificar se a amostra já se deslocou da região, Figura (6.3). Fecha-se a válvula isolando o reservatório de gás (10) do sistema de exaustão e abre-se novamente a válvula de conexão da linha de admissão ao sistema de exaustão. Entretanto, toma-se o cuidado de manter o medidor de fluxo isolado, com pressões da ordem de  $10^3$  mbar para evitar a entrada de ar para dentro da linha de admissão de amostras. Em geral, quando este procedimento não é adotado, pode haver contaminação de água, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na produção de O<sub>3</sub>. A partir da transferência de O<sub>3</sub> para o balão de confinamento concluímos o seu processo de produção e purificação.



Figura 6.3 – Fotografia do ozônio liquefeito no tubo em U do sistema de produção. O  $O_3$  liquefeito apresenta coloração azul-violeta.

Na próxima seção apresentaremos o estudo da fotofragmentação do  $O_3$  a partir de experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Dados de rendimento iônico e espectroscopia de massas foram obtidos utilizando a linha de luz SGM na borda 1s do átomo de oxigênio (500 - 580 eV).

## 6.4 – Descrição da Montagem Experimental no LNLS

A fotofragmentação do ozônio foi investigada a partir da interação da radiação síncrotron com a amostra em fase gasosa, introduzida no interior de uma câmara de vácuo munida de um espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF). A estação de trabalho do TDV foi montada na linha SGM do anel de armazenamento do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em uma conformação tal que a direção do feixe gasoso e a direção de propagação da luz fossem mantidas perpendiculares entre si. A linha SGM é equipada com um monocromador de grades esféricas com poder de resolução melhor que  $E/\Delta E < 1000$ <sup>49</sup>. Detalhes técnicos da fonte de luz,

monocromador e do espectrômetro de massa estão descritos no capítulo 4 da presente tese.

Considerando que a distribuição dos fotoelétrons e íons é anisotrópica, cujo parâmetro de anisotropia  $\beta$  é função do ângulo de impacto  $\theta$ , realizamos as medidas mantendo a câmara de vácuo posicionada no ângulo de  $54,7^\circ$ , ou seja, o eixo de simetria do TDV fazendo um ângulo  $54,7^\circ$  graus com vetor de polarização da luz. Este ângulo é referido na literatura como ângulo mágico, pois anula o efeito de anisotropia da distribuição dos fotoelétrons. Desta forma, espera-se que para o caso dos íons, qualquer dependência espacial verificada nos espectros de massa será ocasionada pelo alinhamento da molécula com o campo da radiação da luz.

O sistema de detecção do espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF) é composto de uma placa de aquisição rápida – FastCom788<sup>®</sup> 53 capaz de separar os sinais cujas diferenças de tempo sejam da ordem de 1 ns. Nos espectros adquiridos, vimos que o par de íons  $O^+$  e  $O^+$  chegam ao detector com uma diferença de até 63 ns. Desta forma, o novo sistema de detecção permite coletar praticamente todos os íons sem discriminação temporal.

Apresentamos em seguida a análise dos canais de dissociação da molécula de ozônio utilizando a técnica de espectroscopia de massas por tempo de voo, nos modos de coincidência PEPICO e PE2PICO, assim como, espectros de rendimento iônicos totais (TIY) e parciais (PIY).

A qualidade da amostra foi monitorada avaliando a produção iônica total na região de transição  $O\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  da molécula de oxigênio.



## 6.5 – Tratamento de dados

Os dados foram normalizados pela pressão da amostra no interior da câmara experimental, pelo tempo de aquisição e pela intensidade dos fótons que atravessam a amostra, obtida através da corrente de um fotodiodo. A calibração em energia do monocromador foi feita usando o espectro de rendimento iônico da molécula de O<sub>2</sub> (puro). A estimativa de contaminação de O<sub>2</sub> na amostra de ozônio foi determinada calculando a área do pico de ressonância que aparece próximo à primeira ressonância do caroço da molécula de O<sub>3</sub>. Os resultados encontrados foram de 14% para as duas primeiras ressonâncias (529,4 eV) e (534,4 eV) e desprezíveis nas outras energias. Esta taxa de contaminação foi obtida melhorando a qualidade da amostra através de uma destilação cuidadosa e fazendo a amostra circular um longo tempo através do sistema de admissão (passivação) até obtermos as razões O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> apropriadas. Para retirar a contaminação de O<sub>2</sub>, espectros desta molécula foram obtidos nas mesmas condições do O<sub>3</sub> e nos mesmos valores de energia para posteriormente serem subtraídos.

Nos espectros de coincidências múltiplas, os íons de cargas simples e duplas podem ter sido produzidos por eventos provenientes de coincidências simples, duplas e triplas. Contudo, existem eventos de coincidência que deixam de ser contados devido à eficiência de contagem, dos detectores de elétrons e íons, ser menor que a unidade (< 100%). Para corrigir os espectros é preciso determinar a eficiência de contagem de elétrons e íons através de medidas quantitativas realizadas com um gás padrão. Em nosso caso utilizamos a molécula de CO. A metodologia empregada não será discutida aqui, mas pode ser encontrada em Burmeister *et al*<sup>26</sup>. Os resultados obtidos foram de 14% de eficiência para os íons e de 12%, 23% e 40% para a eficiência de um, dois e três elétrons, respectivamente.

As razões de produção do ozônio foram corrigidas tanto pela eficiência de elétrons quanto pela eficiência de íons para dar as quantidades reais de rendimento os quais nomeamos de rendimentos relativos. Os resultados obtidos estão

apresentados na Tabela (5.1). As barras de erro encontradas nos cálculos foram de 0,5% para coincidências simples e 0,2% para as coincidências duplas.

## 6.6 – Análise dos Resultados

Apresentamos na Figura (6.4) o espectro de rendimento iônico total na região de excitação do  $O\ 1s$ . Este espectro foi obtido fazendo uma varredura na energia dos fótons e detectando todos os íons que são gerados no processo. As atribuições das ressonâncias foram feitas a partir de cálculos de estrutura eletrônica obtidos por Stranges *et al*<sup>86</sup>.

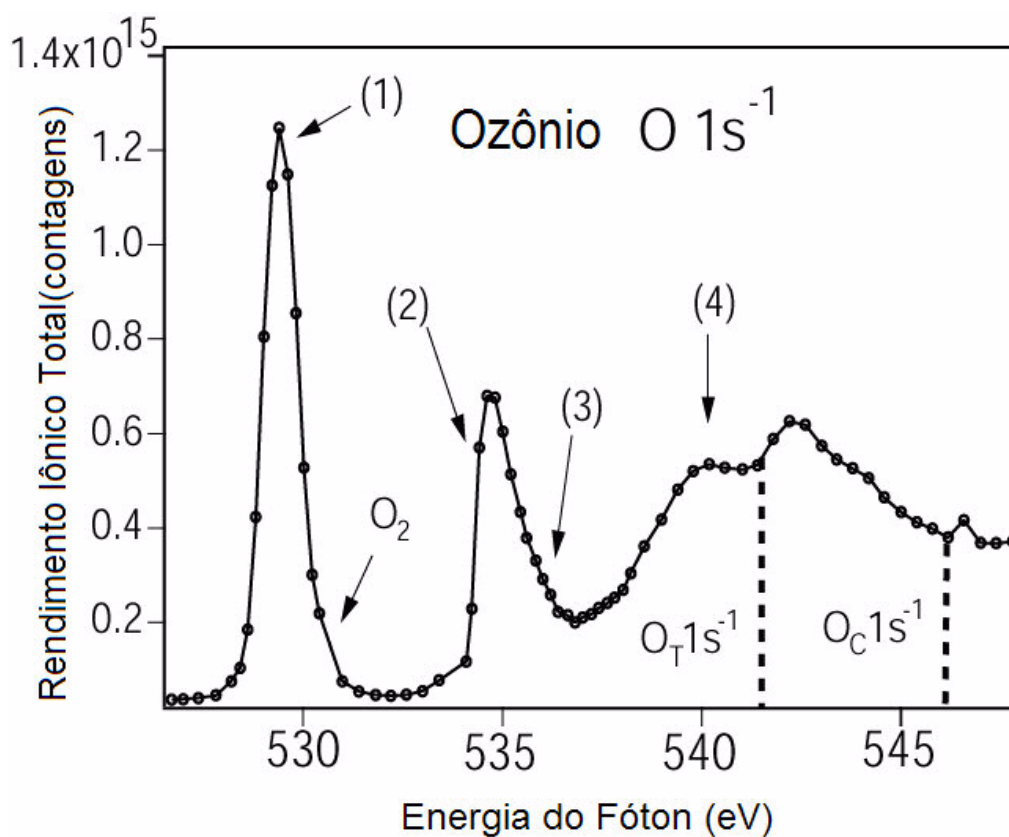


Figura 6.4 – Espectro de Rendimento Iônico Total medido no LNL - Linha SGM. As ressonâncias principais são atribuídas: (1)  $O_T s^{-1} \rightarrow \pi^*$ , (2)  $O_C s^{-1} \rightarrow \pi^*$ , (3)  $O_T s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ , (4) região próxima ao limiar de ionização do  $O_T 1s^{-1}$ .

Estudamos os seguintes canais de dissociação do ozônio após sua excitação de caroço:

(1) -  $O_T1s^{-1}2b^1(\pi^*)$  (529,4 eV)

(2) -  $O_C1s^{-1}2b^1(\pi^*)$  (534,4 eV)

(3) -  $O_T1s^{-1}7a^1(\sigma^*)$  (535,9 eV)

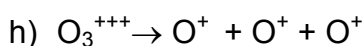
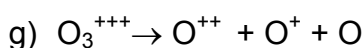
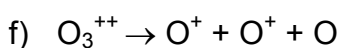
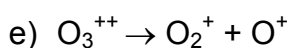
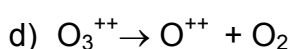
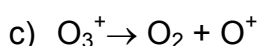
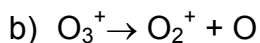
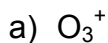
(4) - Abaixo dos potenciais de ionização, em 540,0 eV.

Os estados  $O_T1s^{-1}2b^1$  são referidos como ionização de caroço do oxigênio terminal para o orbital virtual de mais baixa energia,  $O_T1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Apesar da notação adotada ser usual para átomos, adotamos a nomenclatura para o caso de moléculas por causa do orbital ser predominantemente do tipo  $\pi$  e de caráter antiligante. De forma semelhante temos as transições  $O_C1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  e  $O_T1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ .

Para as energias de excitação abaixo das ressonâncias (8,4 eV abaixo da primeira ressonância) apenas ionizações de elétrons de valência ocorrem e o espectro de rendimento iônico total apresenta-se sem estruturas. À medida que nos aproximamos da borda de excitação do O1s, acontece um aumento significativo do número de íons produzidos. Identificamos essas ressonâncias através de resultados teóricos que predizem os valores de energia dos estados eletrônicos vazios da molécula, os quais são ocupados pelos elétrons de camada interna.

A primeira ressonância foi identificada como sendo  $O_T1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  (529,4 eV) e foi usada para calibrar o espectro em energia. Os picos rotulados como (2) e (3) constituem uma mistura de estados de simetrias distintas,  $O_C1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  e  $O_T1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ . Em seguida, observa-se uma banda larga resultante de uma mistura de vários estados, região (4). De acordo com cálculos realizados por Stranges *et al*<sup>86</sup>, uma grande quantidade de estados são excitados nesta região de energia e estão relacionados com as transições do oxigênio terminal,  $O_T1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$  e com estados de valência e progressões de estados de Rydberg.

Analisando os espectros de PEPICO e PE2PICO, identificamos os seguintes canais de fragmentação:



Os canais *a*, *b*, *c* e *d* são resultantes de coincidências simples, *e*, *f* e *g* são coincidências duplas e *h* corresponde à tripla coincidência. O canal  $O^{++} + O^+ + O^+$  foi observado, mas apresentou uma intensidade muito baixa sendo então desconsiderado. Não observamos o canal  $O^{++} + O_2^+$ , o que evidencia que a molécula, quando sofre ionização múltipla, tende a quebrar as duas ligações do oxigênio central com os terminais.

O espectro de coincidência simples (PEPICO), Figura (6.5), foi tomado sobre a ressonância  $O1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Nele observam-se quatro picos de massas cujos valores de razão massa/carga, em unidades atômicas, são 48 –  $O_3^+$ , 32 –  $O_2^+$ , 16 –  $O^+$  e 8 –  $O^{++}$ . Esses valores correspondem aos íons provenientes dos canais de fragmentação *a*, *b*, *c* e *d*, além das contribuições de coincidências abortadas (provenientes de fragmentos neutros gerados em processos de duplas e triplas coincidências), referentes aos canais, *e*, *f*, *g* e *h*.

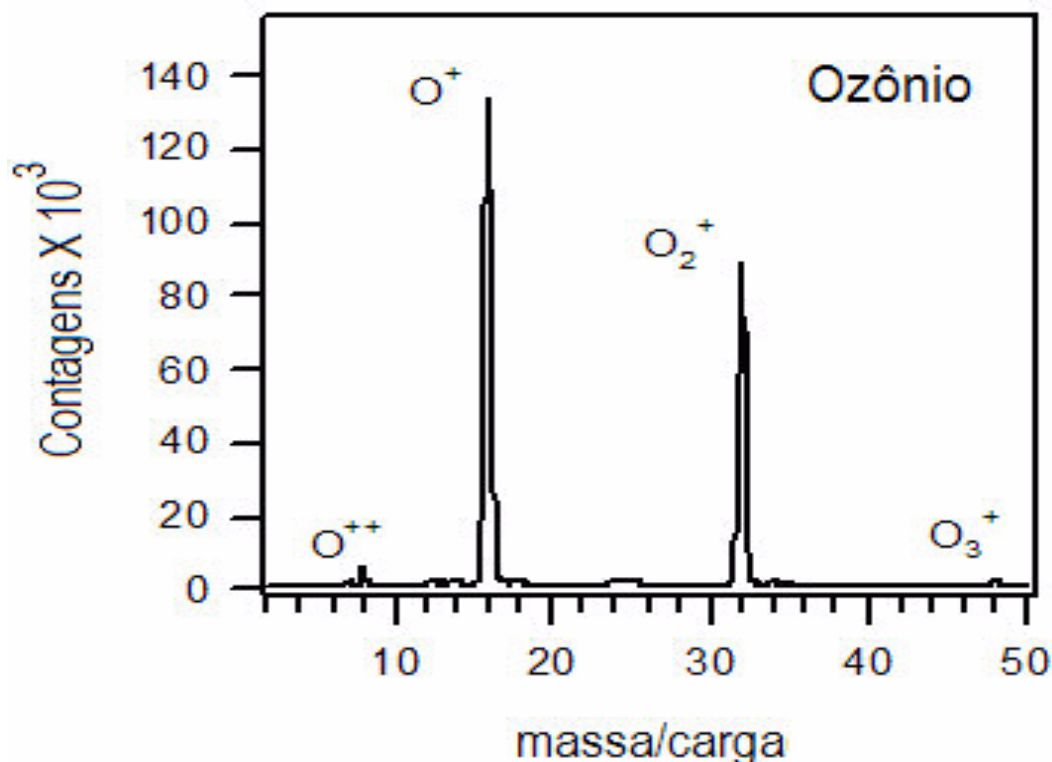


Figura 6.5 – Espectro de coincidência simples (PEPICO) do ozônio medido, sob a ressonância  $O_T 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  (529.4 eV). Observamos quatro picos principais correspondentes aos íons  $O_3^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$  e  $O^{++}$  de razão massa/carga 48, 32, 16 e 8 u.a., respectivamente.

Nos espectros de PE2PICO são apresentados os pares de íons em coincidência. Eles representam mapas bidimensionais de correlação. Nesses espectros, um dado evento de coincidência é inicializado pela chegada do fotoelétron (*start*), e finalizado pela chegada seqüencial de dois ou mais íons ao detector (*multi-stops*), dentro da janela de tempo definida, *a priori*, no programa de aquisição. O experimento é repetido  $n$  vezes para gerar estatística de medida e separar os eventos de coincidência espúrias dos eventos reais. Para cada evento gera-se um conjunto de 3 coordenadas, T1, T2 e contagens. Para representá-las graficamente usam-se as projeções sobre o plano. É conveniente definir cores para representar as diferentes intensidades ou então por curvas de níveis para o desenho das figuras no plano. Uma outra maneira de observar estas coincidências é feita através da projeção de um gráfico de tempo de voo.

Apresentamos na Figura (6.6) o espectro de dupla coincidência (PE2PICO) para os pares  $(O_2^+/O^+)$  e  $(O^+/O^+)$  assim como as projeções sobre os eixos T1 e T2. O

espectro foi obtido sob a ressonância  $O\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Observem que para os íons de mesma razão massa/carga o programa ilustra apenas a metade da área do pico. Contudo, no programa de tratamento de dados o cálculo correto de área é considerado.

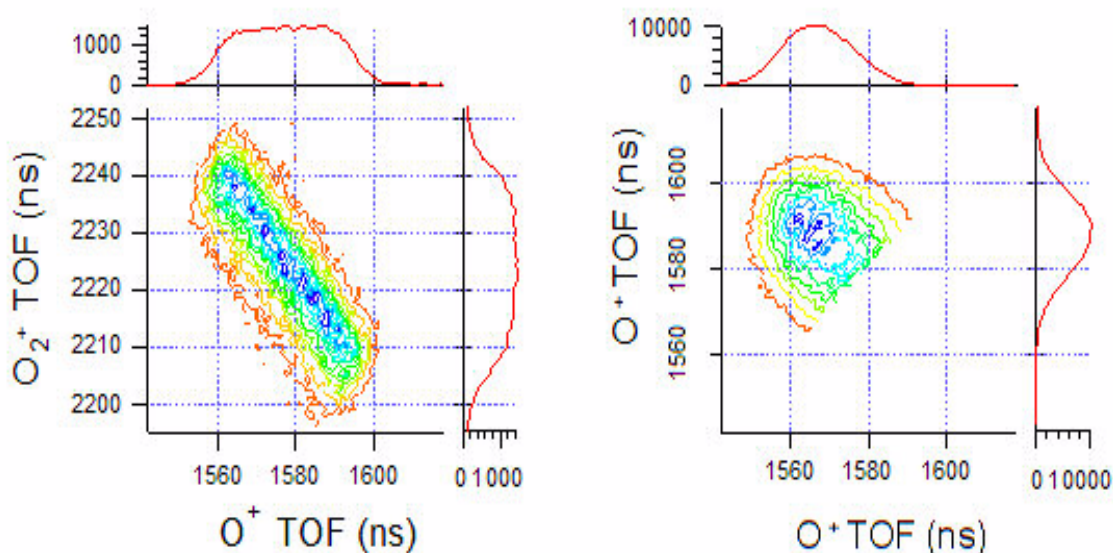


Figura 6.6 – Espectros de PE2PICO sob a ressonância  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ . Os pares  $O_2^+/O^+$  (lado esquerdo) e  $O^+/O^+$  (lado direito) foram formados a partir da ionização de camada interna da molécula de  $O_3$ .

Os rendimentos relativos para cada canal de dissociação, nas diferentes energias de excitação, são mostrados na tabela (6.1). Apesar dos íons produzidos serem os mesmos em todas as energias,  $O_3^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$  e  $O^{2+}$ , suas intensidades relativas variam significativamente.

O íon  $O^+$  é o mais abundante em todas as energias. O fragmento  $O_2^+$  por sua vez apresenta rendimento de 35,9% quando o oxigênio  $O_T$  é excitado na ressonância  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  e 22,1% quando a excitação é sobre  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ . Comportamento oposto é observado para o íon  $O^+$ . Este possui rendimento de 54,0% na transição  $O_C\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  e 60,5% na energia de excitação de 540,0 eV<sup>87</sup>.

Coincidências Ressonâncias	Simples				Duplas			Triplas
	O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	O <sup>++</sup>	O <sup>+</sup> /O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sup>+</sup> /O <sup>+</sup>	O <sup>++</sup> /O <sup>+</sup>	O <sup>+</sup> /O <sup>+</sup> /O <sup>+</sup>
Abaixo	11.0	24.5	30.2	6.6	5.4	17.2	2.9	2.2
(1) O <sub>T</sub> 1s→π <sup>*</sup>	2.2	35.9	37.0	1.6	5.2	15.5	1.0	1.5
(2) O <sub>C</sub> 1s→π <sup>*</sup>	1.1	15.2	54.0	1.8	4.2	20.4	1.3	2.1
(3) O <sub>T</sub> 1s→σ <sup>*</sup>	1.3	22.1	48.2	2.7	4.8	18.4	1.2	1.5
(4) 540.0 eV	1.1	8.3	60.5	2.9	3.8	20.6	1.3	1.5
Acima	0.5	0.7	15.0	6.8	17.8	48.4	5.0	6.3

Tabela 6.1 – Rendimentos Relativos dos Canais de Fragmentação do Ozônio. Os números em parênteses correspondem às energias dos fótons indicados na Figura (6.4).

Nos espectros de dupla coincidência, o par de íons dominante em todas as energias é formado por (O<sup>+</sup> + O<sup>+</sup> + O) enquanto que os íons (O<sup>+</sup> + O<sub>2</sub><sup>+</sup>) e (O<sup>2+</sup> + O<sup>+</sup> + O) têm suas produções muito inferiores que a anterior. As coincidências triplas são bem menos intensas que as simples e as duplas. As coincidências mais importantes são formadas por (O<sup>+</sup> + O<sup>+</sup> + O<sup>+</sup>) e (O<sup>2+</sup> + O<sup>+</sup> + O<sup>+</sup>). Isto demonstra que a molécula após a absorção relaxa para estados multiplamente ionizados. Investigando a fragmentação em 581,0 eV, energia bem acima do limiar de ionização do O1s, observamos que as coincidências duplas e triplas são aumentadas enquanto que as simples coincidências são diminuídas. Com isto, identificamos a tendência natural do sistema, formar íons de cargas múltiplas e subsequente promover a quebra das duas ligações entre os oxigênios.

Uma outra observação importante diz respeito à seletividade de sítio para a fragmentação. Observamos diferenças de comportamento de produção dos íons quando elétrons pertencentes aos sítios O<sub>T</sub> e O<sub>C</sub> são excitados. Nossos resultados mostram que a produção do par (O<sub>2</sub><sup>+</sup> + O<sup>+</sup>) aumenta enquanto que a produção de (O<sup>+</sup> + O<sup>+</sup> + O) diminui de forma preferencial quando a excitação acontece sobre O<sub>T</sub>. Nossos resultados concordam integralmente com os resultados anteriores observados por Mocellin *et al*<sup>31</sup> e parcialmente com os resultados apresentados por Gejo *et al*<sup>90</sup>. Gejo também observa o comportamento seletivo da molécula, mas não especifica qual sítio é dominante sobre uma ou outra excitação. Nós observamos

que  $O_T$  domina a produção de  $(O_2^+ + O^+)$  enquanto que o aumento de  $(O^+ + O^+ + O)$  acontece mais acentuadamente quando a excitação ocorre em  $O_C$ .

Em geral, nas excitações da camada K em pequenas moléculas, o decaimento Auger assim como a autoionização ocorrem em um tempo característico de  $10^{-14}$  s, enquanto que o período do movimento nuclear acontece a partir de  $10^{-13}$  s. Assim, podemos dizer que a “memória” da fragmentação é dada pelo elétron mais interno da molécula<sup>87</sup>. A relaxação molecular através de elétrons Auger difere quando a vacância interna acontece sobre um centro ou outro, implicando em diferentes estados finais para os íons multiplamente carregados, o que tem como consequência diferenças nos padrões de fragmentação. Mocellin *et al*<sup>31</sup> também observa que para as energias próximas ao PI, sub-níveis vibracionais do íon podem ser populados e conduzir a quebras da ligação assimétrica  $O - O_2$ . Sua afirmação está baseada na análise de espectros de energia cinética dos fotoelétrons. Desta forma, as mudanças observadas nos padrões de fragmentação devem estar correlacionadas com o movimento nuclear e a quebra de simetria dos estados iônicos intermediários. Isto evidencia que o movimento nuclear ocorre na mesma escala de tempo do decaimento Auger. Analisando as razões de produção dos diferentes pares de fragmentos observa-se que este efeito é mais acentuado quando a excitação ocorre sobre o oxigênio terminal.

Na região (3) da Figura (6.1), definida como correspondente à transição  $O_T 1s^{-1} 7a^1(\sigma^*)$ , o estado tem um comportamento altamente repulsivo e apresenta dissociação ultra-rápida, Rosenqvist *et al*<sup>89</sup>. Entende-se por processos de decaimento ultra-rápidos quando a emissão do elétron Auger ocorre em competição com o movimento nuclear. Este tipo de relaxação se deve do aprisionamento da carga sobre o átomo que teve o caroço excitado para os estados de valência. Isto pode acontecer mesmo quando a ligação mais próxima ao átomo excitado tem tempo para se esticar antes do decaimento Auger, Rosenqvist *et al*<sup>89</sup>, Naves de Brito<sup>30,92</sup>.



## 6.7 – Conclusões

Comparamos os rendimentos dos fragmentos nas energias (1) e (3) e as identificamos associadas às transições do oxigênio terminal para os estados de simetria  $\pi$  e  $\sigma$ , respectivamente. O canal de dissociação dominante deu origem à formação do  $O^+$  em ambas as energias. Observamos que o rendimento iônico de  $O^+$  aumenta enquanto o canal de dissociação  $O_2^+$  diminui de (1) para (3). Na energia (1) os dois íons têm praticamente a mesma razão de produção,  $O_2^+$  (35,9%) contra  $O^+$  (37,0%). Na energia (3), cai a produção de  $O_2^+$  (22,1%) e aumenta a de  $O^+$  (48,2%). Concluímos que em (3) a molécula se dissocia formando um maior número de canais  $O^+$  e  $O_2$  neutro ( $O^+ + O_2$ ) do que em (1). Isto significa que as cargas se localizam mais sobre os fragmentos atômicos, reforçando a característica de dissociação ultra-rápida. Complementarmente, observamos que a formação do par ( $O^+ + O_2^+$ ) mudando de 5,2 para 4,8%; seguido pelo aumento do íon  $O_2^{2+}$  de 1,6 para 2,7% e a formação do par ( $O^+ + O^+$ ), aumentando de 15,8 para 18,4%, quando a energia varia do canal (1) para (3). Esta tendência oposta se deve às diferenças na dinâmica de relaxação devido ao movimento nuclear, demonstrando assim o processo de dissociação ultra-rápida induzido pelo canal (3).

Os dados apresentados na Tabela (6.1) mostram que as excitações sobre as duas transições  $\pi$  correspondentes às excitações  $1s$  do oxigênio terminal  $O_T$  (1) e  $1s$  do oxigênio central  $O_C$  (2), mostram que os canais de fragmentação  $O^+$  (37,0→54,0%) e o par  $O^+/O^+$  (15,5→20,4%) aumentam, enquanto que os canais  $O_2^+$  (35,9→15,2) e o par  $O^+/O_2^+$  (5,2→4,2%) diminuem do canal (1) para o (2). Isto revela que a molécula quebra as duas ligações quando o oxigênio central é excitado, implicando na formação acentuada de  $O^+$ . Por outro lado, quando o oxigênio terminal é excitado, a formação de  $O_2^+$  é privilegiada implicando na quebra de uma única ligação entre os oxigênios.

Finalmente, analisando as ressonâncias (2) e (4) concluímos que suas atribuições correspondem à transição  $O_C 1s^{-1} \rightarrow 2b_1^1 (\pi^*)$  em (2) enquanto que em (4) a excitação acontece de  $O_C 1s^{-1}$  para uma mistura de estados de valência com os estados de Rydberg<sup>89,90</sup>. Observamos ainda que a presença substancial de  $O^+$

mostra que o decaimento Auger participador é um importante canal de relaxação em energias inferiores 540 eV.

## Capítulo 7

### Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho, estudamos a dinâmica de fragmentação das moléculas de tiofeno e de ozônio utilizando a espectroscopia de massas por tempo de voo, em modo de coincidência elétron-íon PEPICO e elétron-íon íon PE2PICO. Determinamos os espectros de rendimentos iônicos totais e parciais das moléculas, assim como as razões de formação relativa entre os íons gerados no processo de relaxação molecular nas bordas S 2p e C1s. Os espectros foram obtidos em uma conformação tri-ortogonal entre o feixe de luz, o feixe de gás e eixo de detecção do TOF. Na borda do enxofre, realizamos medidas com o eixo do TOF posicionado em 0°, 90° e 54,7° em relação ao vetor de polarização da luz. Para a borda C 1s, nossos estudos se restringiram a zero grau. Apresentamos apenas os resultados na conformação de zero grau para adotarmos os mesmos parâmetros de comparação entre as duas bordas.

A primeira molécula estudada foi o tiofeno. Utilizamos as linhas de luz TGM e SGM para investigar as bordas de excitação do enxofre 2p e do C 1s, respectivamente. A molécula possui simetria  $C_{2v}$ , com sítios de carbono não equivalentes  $C_{2,5}$  (290,34 eV) e  $C_{3,4}$  (290,64eV), Giertz *et al* <sup>75</sup>. A resolução do monocromador da linha SGM, não foi suficiente para separá-los em energia (600 meV), desta forma, eles foram tratados indiscriminadamente. Definimos as ressonâncias principais a partir do espectro de produção total de íons. Usamos os espectros de PEPICO para fazer as atribuições dos cátions através das razões massa/carga. Com isso, foi possível identificar os íons mais abundantes e estudar a fragmentação molecular através das produções parciais dos mesmos. Esta foi a maior contribuição de nosso trabalho para a compreensão desta molécula, pois conseguimos identificar variações dos rendimentos iônicos com a energia do fóton e compará-los em termos do rendimento iônico total (*branching ratios*) o que mostra

haver seletividade na fragmentação. Esta metodologia não havia sido usada para moléculas poliatômicas e simétricas como o tiofeno. Com isso foi possível verificar que a molécula relaxa emitindo o hidrogênio após a excitação e que o mesmo sai com energia cinética baixa, quase térmica, pois a largura de linha do  $H^+$  se aproxima do pico molecular  $C_4H_4S^+$  (4 - 8 ns).

Para avaliarmos os mecanismos de fragmentação determinamos as razões parciais de dupla coincidência entre os íons mais abundantes. Através de nossas análises, verificamos que todos os íons principais aparecem em coincidência com o hidrogênio, em diferentes valores percentuais. Este fato implica em distintos mecanismos de fragmentação, os quais são dependentes da energia do fóton. Verificamos também que a maior formação de pares em coincidência com o  $H^+$  acontece com fragmentos iônicos constituídos por um pequeno número de elementos. Isto leva-nos concluir que quando o C 1s é excitado, a tendência geral da molécula é a de quebra em etapas das diversas ligações químicas. Isto privilegia a formação de íons multi carregados, provavelmente com a carga localizada sobre os íons precursores, implicando em uma forte repulsão Coulombiana e conduzindo a uma maior atomização.

Na região de excitação do S 2p, mostramos que a fragmentação deve ocorrer através de quebra direta da ligação química, sem passos intermediários, dando origem à formação de pares complementares. Consideramos que a molécula ao perder um elétron, tem sua carga redistribuída de forma deslocalizada sobre a molécula, desestabilizando as ligações formadas com os pares isolados, de caráter antiligante. Nesta borda de excitação, o par  $CHS^+ + C_3H_3^+$  possui a maior razão de formação em todas as energias, o que corrobora nossas conclusões sobre o papel do par isolado sobre a estabilidade molecular.

Mostramos que o íon  $C_2HS^+$  tem comportamento diferenciado perante os outros íons quando analisamos os rendimentos iônicos parciais. Argumentamos que sua formação se dá por mais de uma rota. A primeira se deve à quebra direta da ligação química quando a energia de excitação é menor que o potencial de ionização. A segunda rota acontece acima do PI, onde a formação do íon ocorre

seqüencialmente a partir da molécula sofrer ionizações múltiplas, semelhantemente ao já observado na borda do carbono.

Na borda do S 2p, a resolução do monocromador permitiu resolver a terceira ressonância, assinalada na literatura como a superposição entre as transições S  $2p_{3/2}^{-1} \rightarrow \sigma^*(12a_1)$  e S  $2p_{1/2}^{-1} \rightarrow \pi^*(2a_2)$ .

A continuidade do presente trabalho se dará em três linhas. Na primeira, investigaremos a energia cinética de formação dos íons a partir dos espectros de coincidências duplas e triplas; simularemos os caminhos de fragmentação utilizando o código computacional desenvolvido por S. Pilling em sua tese de doutoramento<sup>76</sup>. Adotando o modelo impulsional de Simon *et al*<sup>43</sup>, determinaremos os caminhos de fragmentação molecular e os compararemos com os propostos pela presente tese. Na segunda linha de trabalho, investigaremos o efeito de quase-alinhamento da molécula. Para isto, experimentos de fotofragmentação em coincidência do tipo PEPICO e PE2PICO serão realizados novamente com o espectrômetro de massas posicionado em diferentes configurações com relação do vetor de polarização 0°, 90° e 54,7°. Medidas anteriores apontam para este efeito na borda do enxofre, mas como os dados a zero e a noventa graus foram obtidos em duas épocas distintas, esperamos confirmar nossas observações realizando o conjunto de medidas submetidas às mesmas condições experimentais. A terceira linha de trabalho diz respeito ao estudo de outros monômeros formadores do politiofeno dentro da mesma metodologia adotada na presente tese. O sistema escolhido foi o bitiofeno. Dados de PEPICO e PE2PICO da molécula foram obtidos nas bordas do C 1s e S 2p no LNLS. Os dados estão em fase de compilação e tratamento para serem comparados com os resultados do tiofeno.

O ozônio constitui a segunda molécula tratada na presente tese. Estudamos a molécula de ozônio com o propósito de entender como os mecanismos de fragmentação são acionados a partir da excitação seletiva de elétrons de camada interna pela absorção de radiação síncrotron. Realizamos pela primeira vez um estudo sistemático dos canais de fragmentação de forma qualitativa e quantitativa, correlacionando-os com os estados eletrônicos acessados. Identificamos que estes caminhos de fragmentação são fortemente dependentes do átomo excitado,

oxigênio central ( $O_C$ ) ou oxigênio terminal ( $O_T$ ). Observamos que o processo de dissociação ultra-rápida ocorre quando a excitação é feita sobre o oxigênio terminal  $O_T 1s \rightarrow \sigma^*$  e que o mesmo não ocorre para o sítio  $O_C 1s \rightarrow \sigma^*$ . Isto dá origem a uma maior formação de  $O^+$  devido à quebra simétrica das duas ligações e cuja presença é um forte indício de decaimento Auger participador no processo de relaxação. Com este fato, confirmamos resultados anteriores sobre o efeito de quase-alinhamento da molécula com o vetor de polarização da luz na transição  $O_T 1s \rightarrow \sigma^*$ . Mostramos com nosso estudo que a técnica de análise empregada possibilita estudar a dinâmica de fragmentação de outros compostos homo-nucleares e também hetero-nucleares de alta simetria.

A continuidade de nosso trabalho para o ozônio está voltada às interpretações dos dados de coincidência referentes à excitação de camada interna e também à excitação em camada de valência. Em relação à camada interna, estamos interessados na banda de energia centrada em 537 eV, a qual corresponde a uma mistura de estados  $O_C(\rightarrow \sigma^*)$  e  $O_T(\rightarrow \pi^*)$ . Buscaremos identificar através da forma de linha dos espectros de rendimento iônico parcial, a contribuição individual de cada canal de fragmentação para depois compará-los.

Na região de valência, medimos o ozônio em energias de excitação compreendida entre 12 eV e 22 eV. Como os estados de valência estão muito próximos, em energia, a seletividade de sítio fica mais difícil de ser observada. Para esta faixa de energia, esperamos identificar os potenciais de surgimento dos íons assim como investigar o efeito de quase alinhamento molecular. Realizamos nossas medidas tanto no ângulo mágico quanto em zero grau. Os dados obtidos estão em fase de compilação.

O conhecimento adquirido no desenvolvimento deste trabalho de tese referente à interação da luz síncrotron com a matéria, permitiu-nos atuar em outras áreas de pesquisa. Em particular, utilizando as técnicas de absorção e difração de Raios-X estudamos a dinâmica de intercalação de água em argilas sintéticas. Os resultados destes trabalhos foram publicados e estão apresentados nos anexos 3 e 4.

## Referências

- 1 – G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1989).
- 2 – B.H Bradsden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Pearson Education, Essex, England (2003).
- 3 – J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1992).
- 4 – A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan, NY, USA (1982).
- 5 – A.F.A. Vilela, J.J. Soares Neto, K.C. Mundim, M.S.P. Mundim, R. Gargano, *Chemical Physics Letters* **359**, 420-427 (2002).
- 6 – O. Björneholm, *Surface Review and Letters* **9**, 3 (2002).
- 7 – J.H.D. Eland, *Vacuum Ultraviolet Photoionization and photodissociation of Molecules and Clusters* Cap.6, C.Y.Ng, World Scientific Co, Singapore (1991).
- 8 – J. Simons, J. Nichols *Quantum Mechanics in Chemistry* Oxford University Press, Inc., NY, USA (1997).
- 9 – R. Schinke, *Photodissociation Dynamic - Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics*, Cambridge University Press, Cambridge-UK (1995).
- 10 – D. Kim, S.H. Son, J.H. Kim, C. Totn et al *J. Korean Phys. Society* **39**, 848 (2001).
- 11 – A. P. Hitchcock, M. Tronc, *Chem. Phys.* **121**, 3255 (1988).
- 12 – F. Sette, J. Schöhr, A.P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **81**, 4906 (1984).
- 13 – P.M. Piancastelli, D.W. Lindle, T.A.Ferret, D.A. Shirley, *J. Phys. Chem.* **87**, 3255 (1987).
- 14 – J. Viefhaus, S. Cvejanovic, B. Langer, T.Lischke et al, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 083001 (2004).
- 15 – J.H.D. Eland, *Acc. Chem. Res.* **22**, 381 (1989).

- 16 – G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, P.M. Guyon & M. Richard-Viard, *Chem. Phys.* **88**, 339 (1984).
- 17 – P. Mille, I.Nenner, P. Archirel, P. Lablanquie, P. Fournier, J.H.D. Eland, *J. Chem. Phys.* **84**, 1259 (1986).
- 18 – S. Leach, M. Devoret, J.H.D. Eland *Chem. Phys.* **33**, 113 (1978).
- 19 – K. Ueda, J.H.D. Eland, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 839 (2005).
- 20 – N.E. Henriksen, *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCI, Editado por I. Prigogine & S.A Rice, John Wiley & Sons, Inc. (1995); .L.J. Butler & D. M. Neumark *J. Chem. Phys.*, **100**, 12801 (1996).
- 21 – V. Schmidt, *Electron Spectrometry of Atoms Using Synchrotron Radiation*, 1<sup>a</sup> Edição, Cambridge University Press – Cambridge - U.K. (1997); I. Lendgren, *J. Elect. Spectrosc. Related Proc.* **137-140**, 51 (2004) e referências inclusas.
- 22 – B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley and Sons (2002); A.M. Powe, K.A. Fletcher, N.N. St. Luce, M. Lowry, et al *Anal. Chem.* **76**, 4614 (2004).
- 23 – D. Price & D.J. Milnes, *Int. J. Mass Spect. Ion Processes* **99**, 1 (1990).
- 24 – B. A. Mamyrim, *Int. J. Mass Spect.* **206**, 251 (2001).
- 25 – W.C. Willey & I.H. McLaren, *Rev. Sci. Inst.* **26**, 1150 (1955).
- 26 – F. Burmeister, L.H. Coutinho, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, et al, aceito para publicação no *Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2007).
- 27 – A.S. Cardoso, F.C. Pontes, G.G.B. de Souza, M.S.P. Mundim, *Química Nova*, **24**, 315 (2001).
- 28 – C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, P. Morin, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3728 (1997); R.Guilhemain, E. Shigemasa, K. Leguen, D. Ceolin et al, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4387 (2000).
- 29 – N. Saito, X.J. Liu, Y. Morishita, I.H. Suzuki, K. Ueda, *J. Elect. Spect. Rel. Phen.* **156-158**, 68 (2007).
- 30 – A. Naves de Brito, S. Sundim, R.R. Marinho, I. Hjelte et al, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 177 (2000).
- 31 – K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, R1 (2003).



- 32 – B. Brehm, E. von Puttkamer, *Z. Naturforsch.* **22A**, 8 (1967).
- 33 – W. Kloster-Jensen, J.P. Maier, O. Marthaler, M. Mohraz *J. Chem. Phys.* **71**, 3125 (1979).
- 34 – M. J. Besnard, P. Morin, T. Lebrun, I. Nenner, M.J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Lablanquie, J.H.D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2182 (1989).
- 35 – J.H.D. Eland & D.A. Hagan, *Int. J. Mass Spect. and Ion Proc.* **100**, 489 (1990).
- 36 – T. Baer, W.B. Peatman, E.W. Schlag, *Chem. Phys.Lett.* **4**, 243 (1969).
- 37 – T. Hayaishi, E. Murakami, A. Yagishita, F. Koike, Y. Morioka, J. E. Hansen *J. Phys. B* **21**, 3203 (1988).
- 38 – R.G. Hayes, and W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **94**, 397 (1990).
- 39 – L.J. Frasinski, M. Stankiewicz, K.J. Randall, P.A. Hartherley, K. Codling, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, L819 (1986).
- 40 – J.H.D. Eland, F.S. Wort, R.N. Royds, *J. Elec. Spect. and Related Phen.* **41**, 297 (1986).
- 41 – K.E. McCulloh, T.E Sharp, H.M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **42**, 3501 (1965).
- 42 – D.M. Curtis, J.H.D. Eland, *Int. J. Mass Spect. and Ion Phys.* **63**, 241 (1985).
- 43 – M. Simon, T. Lebrun, R. Marins, G.G. B. de Souza, I. Nenner, P. Morin, *J. Phys. Chem.* **97**, 5228 (1993).
- 44 – F.R. Elder, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir e H.C. Pollock, *Phys. Rev.* **71**, 829 (1947).
- 45 – L.I. Schiff, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 6 (1946).
- 46 – H.P Chang *et al*, *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference* (2003).
- 47 – P. F. Tavares, H. J. Onisto, S. R. Marques, *PAC 2003 - ABSTRACT*, 217 (2003).
- 48 – A. R. de Castro, *Conceptual project of a soft X-ray beamline for high resolution spectroscopy, LNLS Technical Memo CT-09/91* (1991).

- 49 – P.T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. d'A Samogin, A. R. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1256 (1991).
- 50 – L. Cavasso, A.F. Lago, M.G.P. Homem, S. Pilling, A. Naves de Brito *J. Elec. Spect. Related Phenom.* **156-158**, 168 (2007).
- 51 – D.A. Dahl - *Simlon 3D Version 7.0* – Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID, 83415, USA (2000).
- 52 – A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 377 (1999).
- 53 – [www.fastconst.com](http://www.fastconst.com)
- 54 – [www.wavemetrics.com](http://www.wavemetrics.com)
- 55 – M. Simon, T. Lebrun, P. Morin, M. Lavollée, J.L. Maréchal, *Nuclear Instr. Meth. in Phys. Res.* **B62**, 167 (1991).
- 56 – A. Lindgren, M. Gisselbratch, F. Burmeister, A. Naves de Brito, A. Kivimäki, S. L. Sorensem, *J. Chem. Phys. Lett.* **122**, 114306 (2005).
- 57 – M. Lavollée, H. Bergeron, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 3101 (1992).
- 58 – R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes *et al*, *Nature* **397**, 121 (1999).
- 59 – A.J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781(1988) e referências inclusas.
- 60 – G.M.E Silva, N. Correia, A. N. Brito, *Physical Review B* **53**, 7222 (1996).
- 61 – R.G. Hicks, M.B. Nodwell, *J. Am, Chem. Soc.* **122**, 6746 (2000).
- 62 – M. Gross, D.C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **405** 661 (2000).
- 63 – H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).
- 64 – J. Casado, R.G. Hicks, V. Hernández, D.J.T. Myles, M.C.R. Delgado, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **118**, 1912 (2003).

- 65 – R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C.Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L.Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- 66 – A. G. Suits, F. Qi, *J. Elect. Spectrosc. Related Phenom.* **119**, 127 (2001).
- 67 – A. P. Hitchcock, J. A. Horsley, J. Stöhr, *Chem. Phys.* **85**, 4835 (1986).
- 68 – H.C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc. A* **179**, 173 (1945).
- 69 – S.F. Zhang, X.G. Ren, G.L. Su, C.G. Ning *et al* , *Chemical Physics* **327**, 269 (2006).
- 70 – D.M.P. Holland, L. Karlsson, W. von Niessen *J. Elect. Spectrosc. Related Phenom.* **113**, 221 (2001).
- 71 – M. Pastore, C. Angeli, R. Cimiraglia *Theo. Chem. Acc.* DOI 10.1007/s00214-006-0239-5 (2007).
- 72 – O. Björnehold, F. Federmann, F. Fossing, T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3017 (1995).
- 73 – N. Correia, A. Flores-Riveros, H. Ägren, K. Helenelund, L. Asplund, U. Gelius, *J. Chem. Phys.* **83**, 2035 (1985).
- 74 – A.P. Hitchcock, C.E. Brion , *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phen.* **18**, 1(1980).
- 75 – A. Giertz M. Bassler, O. Björnholm, H. Wang, R. Feifel *et al* *J. Chem. Phys.* **117**, 7587 (2002).
- 76 – S. Pilling – *Tese de doutoramento* – Instituto de Química – UFRJ (2006).
- 77 – J. T. Francis, C.C. Turci, T.Tyliszczak, G.G. B. de Souza *et al*, *Phys. Rev. A* **52**, 4665 (1995) e referências inclusas.
- 78 – A. Mocellin, R.R.T. Marinho, L.H. Coutinho, F. Burmeister *et al*, *J. Chem.Phys.* **289**, 163 (2003).
- 79 – J.H.D. Eland, F.S. Wort, R.N. Royds, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phen.* **41**, 297 (1986).
- 80 – T. Lebrum, M. Lavollée, M. Simon, P. Morin *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- 81 – R. Siebert, P. Fleurat-Lessard, R. Schinke, M. Bittererova, S.C. Farantos, *J. Chem. Phys.* **116**, 9749 (2002).

- 82 – T. Tanka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrometry*, **33**, 538 (1970).
- 83 – K. Wiesner, R.F. Fink, S.L. Sorensen, M. Andersson, R. Feifel, I. Hjelte et al, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 76 (2003).
- 84 – J. Hay, T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2290 (1977).
- 85 – W.D. Laidig, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3411 (1981).
- 86 – S. Stranges, M. Alaia, G. Fronzoni, P. Decleva, *J. Chem. Phys. A*, **105**, 3400 (2001).
- 87 – H. Flothmann, R. Shinke, C. Woywood, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3680 (1998).
- 88 – T. Guejo, K. Okada, T. Ibuki, N. Saito, *J. Phys. Chem.* **103**, 4598 (1999).
- 89 – L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bäsler, R. Feifel, I. Hjelte et al, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3614 (2001).
- 90 – A. Mocellin, K. Wiesner, S. L. Sorensen, C. Miron et al, *Chem. Phys. Lett.* **435**, 214 (2007).
- 91 – T. Guejo, K. Okada, T. Ibuki, *Chem. Phys. Letters.* **277** 497 (1997).
- 92 – 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).

## Anexos

### Artigo 1: “Study of Thiophene Inner Shell Photofragmentation”

M.S.P. Mundim, A. Mocellin, N. Makiuchi, A.N. de BRITO, M. Attie, N. Correia, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **155**, 58 (2007).

### Artigo 2: “Site seletive dissociation of ozone upon core excitation”

A. Mocellin, M.S.P. Mundim, L. H. Coutinho, M.G.P. Homem, A.N. de Brito, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **156**, 245 (2007).

### Artigo 3: “Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered syntethic silicate: A synchrotron X-ray scattering study”

G. Lövoll, B. Sandness, Y. Meheust, K.J. Maloy, J.O. Fussum, G.J. da Silva, M.S.P. Mundim, R. Droppa, D.M. Fonseca, *Physica B - Condensed Matter* **370**, 90 (2005)

### Artigo 4: “Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-Hydrated Clay Sample”

Y. Meheust, B. Sandnes, G. Lövoll, K. J. Maloy, J. O. Fossum, G. J. da Silva, M.S.P. Mundim, R. Droppa, D. M. Fonseca *Applied Clay Science* **12**, 66 (2006).



## Study of thiophene inner shell photofragmentation

M.S.P. Mundim<sup>a,\*</sup>, A. Mocellin<sup>a</sup>, N. Makiuchi<sup>a</sup>, A. Naves de Brito<sup>a,b</sup>,  
M. Attie<sup>c</sup>, N. Correia<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília-UnB, P.O. Box 04455, CEP 70919-970 Brasília, DF, Brazil

<sup>b</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, P.O. Box 6192, CEP 13084-971 Campinas, SP, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC Rodovia Ilhéus-Itabuna, km 16, CEP: 45 650 000 Ilhéus, BA, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Rodovia Ilhéus-Itabuna, km 16, CEP 45 650 000 Ilhéus, BA, Brazil

<sup>e</sup> Department of Quantum Chemistry, University of Uppsala, P.O. Box 518, 751 21 Uppsala, Sweden

Available online 15 December 2006

### Abstract

We investigated the inner shell photofragmentation of thiophene by time of flight (TOF) mass spectroscopy using multi-coincidence electron-ion techniques. Our main purpose was to understand aspects of molecular relaxation process after inner shell excitation and to search for bond break selectivity. Analyses of mass and branching ratios are presented and the results suggest different mechanisms and channel of fragmentation when compared with S 2p and C 1s excitations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Thiophene; Photofragmentation; Inner shell; Mass spectroscopy

### 1. Introduction

The increasing interest in studying oligothiophenes is mainly due to the possibility of constructing molecular electronic devices using these species as basic building blocks [1]. Polythiophene is widely used as a conducting polymer due to its processibility in the alkyl substituted form and to its utilization as an efficient organic light-emitting diodes (LED), voltaic cells and field-effect transistor [2–4]. There is considerable interest in the basic electronic structure of oligomers of this polymer and on fundamental interactions, in order to determine electronic properties and charge transportation in those types of devices. The importance of electron–electron interaction, the coupling of vibrational degrees of freedom, the extension of the excited states and their influence on the mobility of charge carriers, optical oscillator strengths and ionization potentials are still subject of strong debates, despite the large number of papers relating to these systems [5,6].

Inner shell electron energy loss spectra (ISEEL) and near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) of thiophene

and alkyl substituted thiophene have been investigated by Hitchcock et al. [7] to address the interaction of side chains with  $\pi$  electron system responsible for the electro-optical properties of these substances. They have concluded that there are no delocalization of  $\pi$  and  $\pi^*$  orbital towards the side chains. Hayes and Eberhardt [8] analyzed photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectra resulting from core ionization, i.e. by placing the photon energy above ionization threshold and analyzing ion coincidence with the secondary electron resulting from Auger decay. In their study, the fragmentation occurs primarily in doubly charged species and do not show selectivity.

We studied the thiophene molecule inner shell photofragmentation in order to better understand its molecular electronic structure. Data from inner shell photofragmentation in C 1s and S 2p resonance edges is presented here. We have used the techniques known as PEPICO, and photoelectron photoion photoion coincidence (PEPIPICO) mass spectroscopy [9], where the produced fragments are detected in coincidence with the emitted photoelectron without energy analysis. Our main purpose has been to investigate the selectivity of thiophene fragmentation pathways under core excitation. A detailed analysis of mass spectra as well as total and partial ion yield spectra has been reported. Our results have shown that in cases of C 1s and S 2p excitations, the relative production of the molecular fragments (branching

\* Corresponding author. Tel.: +55 61 33072900; fax: +55 61 33072363.

E-mail address: [spedrosa@fis.unb.br](mailto:spedrosa@fis.unb.br) (M.S.P. Mundim).

ratio) changes in different ways. The relaxation process for the thiophene near the C 1s excitation produces multi-ionized ions and post interaction dissociation instead of excitation on S 2p edge where the direct cleavage of chemical bond is preferred.

## 2. Experimental

The experiments have been performed at Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS) in Campinas—São Paulo, Brazil. We have used plane-polarized synchrotron radiation monochromized through a spherical grating monochromator—SGM (200–1000 eV), with resolving power of  $\Delta E/E < 2000$ , to excite the region of C 1s, and a thoroidal grating monochromator—TGM (12–310 eV) with  $\Delta E/E < 400$  for excitation around the S 2p edge. The experimental setup has been described elsewhere [10]. We have used a homemade time of flight (TOF) mass spectrometer mounted into a rotatory vacuum chamber. The spectrometer is based on Wiley–McLaren space focusing condition [11]. It consists of two acceleration regions with lengths of 12 and 8.5 mm, respectively, a focusing lens located between the second acceleration region and the entrance of a drift tube. The lengths of these regions are 8.5 mm for the lens and 297 mm for the field free region. The sample comes from an effusive jet gas introduced into the vacuum chamber through one grounded stainless steel needle oriented perpendicularly to both, the light beam and the TOF spectrometer axis. The apparatus was optimized to avoid discrimination of energetic ions permitting to record molecular fragments up to 30 eV of kinetic energy release.

The detection setup uses a micro channel plate assembly with matched impedance allowing high efficiency in counting rates and negligible signal reflections. The pulses are pre-amplified and recorded by a time to digital converter (TDC) allowing a multi-hit resolution up to 1 ns. The interface between experimental setup and acquisition data are running over an IGOR-PRO platform [12]. The standard pressure at the data acquisition was  $10^{-6}$  to  $10^{-7}$  mbar. The time of flight mass spectra have been recorded in single and multiple coincidence modes as well as total and partial ion yield spectra. The commercial Thiophene-PA samples (Sigma–Aldrich 99%) have been used without additional purification.

## 3. Results and discussion

Thiophene is a five-member heterocyclic compound,  $C_4H_4S$ . It belongs to the  $C_{2v}$  symmetry group with the molecule in the yz plane as represented in Fig. 1. It has two electronic non-equivalent carbon atoms  $C_{2,5}$  and  $C_{3,4}$  in its ground state and presents three different bonds between the heavy atoms C–S, C–C and C=C. According to MS- $X\alpha$  molecular electronic calculation [7,13], the ground state of the inner shell orbital are  $1a_1$  (S 1s),  $[2a_1, 1b_2]$  ( $C_{3,4}$  1s);  $[3a_1, 2b_2]$  ( $C_{2,5}$  1s);  $4a_1$  (S 2s);  $[5a_1, 1b_1, 3b_2, ]$  (S 2p) and the lowest unoccupied valence orbital are  $\pi(4b_1)$ ,  $\sigma(C-S)$  ( $8b_2$ ),  $\pi(2a_2)$  and  $\sigma(12a_1)$ . We recognized the main features on the total ion yield (TIY) spectra and com-

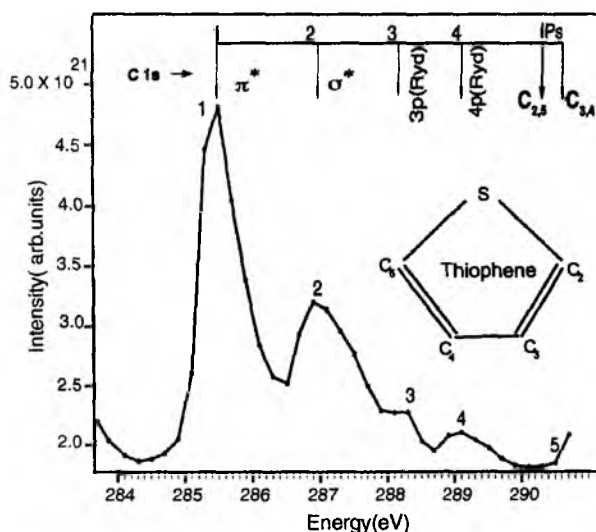


Fig. 1. The thiophene C 1s TIY spectrum recorded at LNLS (Brazilian Synchrotron Light Source). The resonances energies were assigned based on Ref. [14] and corresponding to (1) C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*(4b_1)$  –285.47 eV; (2) C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*(C-S)$  ( $4b_1$ ) and  $\pi^*(4b_1)$  –287.00 eV; (3 and 4) Rydberg like orbital to 3p and 4p at 288.2 and 289.1, respectively. The spectrum was normalized to the photodiode current and pressure.

pared with the reported data. No additional electronic structure calculations were done.

The photoelectron photoion coincidence spectra (with the possibility of detecting multiple ion coincidences steaming from same fragmentation process), PEPI<sub>n</sub>CO, have been investigated in three regions: (i) below resonances, where the main photofragmentation process are governed by valence continuum; (ii) on the C 1s and S 2p resonances where discrete electronic transitions dominate the spectrum; (iii) above resonances, corresponding to the continuum region, where the broad shape resonances are found and Auger decay to the opened inner vacancy hole is observed.

### 3.1. C 1s total ion yield

The total ion yield spectra have been normalized to the pressure and photodiode current. The absolute energy scale for C 1s resonance was calibrated with respect to C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  transition in the CO molecule (285.41 eV), Hitchcock and Brion [14]. According to Giertz et al. [15], the corresponding adiabatic core ionization energies for the two carbon sites are 290.34 eV ( $C_{2,5}$ ) and 290.64 eV ( $C_{3,4}$ ) (see indicated IPs in Fig. 1). Although, there are two non-equivalent carbon atoms  $C_{2,5}$  and  $C_{3,4}$  in thiophene, we were not able to resolve the spectra steaming from these different excitation sites and we use the simpler notation C 1s throughout the paper. The TIY spectrum is displayed in Fig. 1. The attributions, following Hitchcock et al. [7], have been assigned in the graphics and the corresponding transitions are peak number 1 C 1s<sup>-1</sup>( $a_1, b_1$ )  $\rightarrow$   $\pi^*(4b_1)$  at 285.47 eV, peak number 2 C 1s<sup>-1</sup>( $a_1, b_1$ )  $\rightarrow$   $\sigma^*(C-S)$  ( $8b_2$ ) and C 1s<sup>-1</sup>( $a_1, b_1$ )  $\rightarrow$   $\pi^*(2a_2)$  at 287.00 eV at, not resolved, peak number 3 at 288.2 eV and peak number 4 at 289.1 eV correspond to transition to Rydberg like orbital 3p and 4p, respectively. The energy

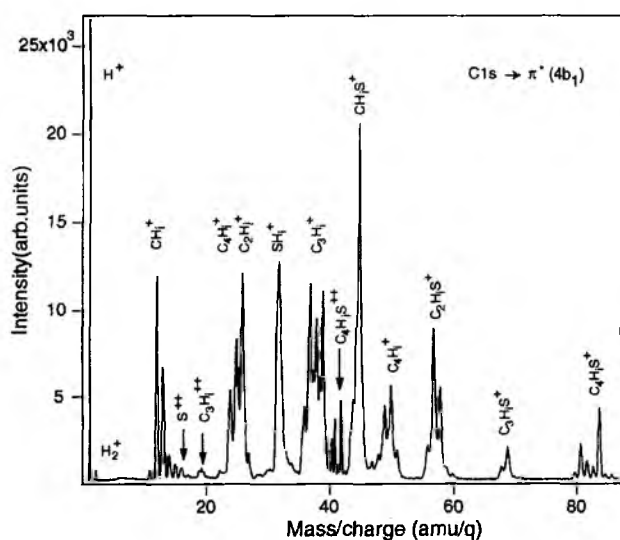


Fig. 2. The mass attribution of thiophene PEPICO spectrum recorded at 285.47 eV.

position obtained in the present study shall be compared with the ones given in Ref. [7] that is peak 1 at 285.4 eV, peak 2 at 287.1 eV and peaks 3 and 4 at 288.0 and 289.3 eV, respectively. We note the rather small discrepancies between older and present work are within error bars.

### 3.2. C 1s PEPICO spectra

We present the single mass spectrum with ion fragment identification in Fig. 2. The spectrum was obtained with photon energy fixed at 285.47 eV, corresponding to the C 1s  $\rightarrow \pi^*$  transition. Although, photons are of high energy the main fragments maintain their families (i.e. same group of heavy atom bounded to one or several hydrogen atoms and their isotopes). Atomization does not dominate the spectrum.

The normalized PEPICO spectra obtained at different energies are shown in Fig. 3. The photon energies, from top to bottom, were 310.1 eV above resonances, 287.00 eV under the C 1s  $\rightarrow \sigma^*(8b_2)$  resonance, 285.47 eV under the C 1s  $\rightarrow \pi^*(4b_1)$  resonance and 281.7 eV below resonances. The fragmentation patterns present similar behavior below and above the resonances but an increased intensity and line sharpening at resonances. The most remarkable changes with photon energy are observed for  $\text{CH}_i\text{S}^+$  ( $m/q=44$  and  $45$  amu/q) and  $\text{C}_2\text{HS}^+$  ( $m/q=57$  and  $58$  amu/q) where an increased intensity across resonances can be noted. The line broadening is related to the kinetic energy release of the fragments but may also be due to quasi-alignment of the excited molecule, Mocellin et al. [16]. Measurements at other angles between the plane of polarization light and the TOF axis are needed to better clarify these points. We expected to find many dications, since Auger decay is dominant after inner shell ionization, but it is not the case of thiophene. As shown in the Figs. 2 and 3 the only significant double charged ions observed are the parent ion ( $m/q=42\text{--}40$  amu/q), sulphur ( $m/q=16$  amu/q) and  $\text{C}_3\text{H}_i$  ( $m/q=19\text{--}20$  amu/q).

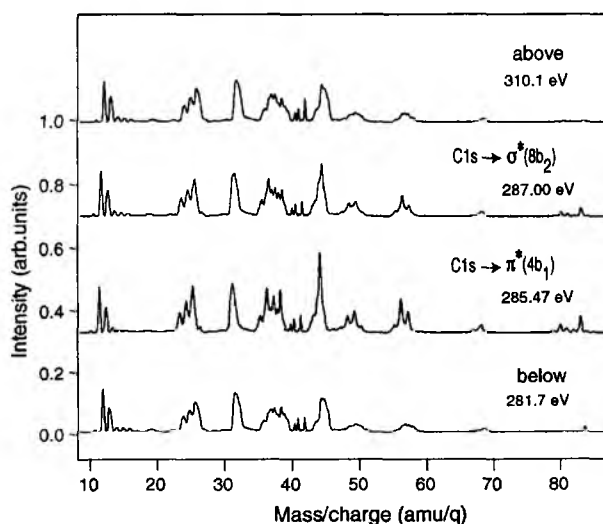


Fig. 3. The thiophene dependency of excitation energy on the TOF spectra. The ion  $\text{H}^+$ , is not shown in the figure because maintain approximately the same fragmentation pattern. The spectra were normalized to the total ion yield. The remarkable difference are founded at C 1s  $\rightarrow \pi^*$  and C 1s  $\rightarrow \sigma^*$  transitions. The energy is increasing from the bottom to the top above resonance.

The PEPICO spectrum is shown in Fig. 4, where the main coincidence pairs are displayed for photon energy tuned at the C 1s  $\rightarrow \pi^*$  excitation. We can note that  $\text{H}^+$  is in coincidence with every single charged photofragment. It suggests that the relaxation process, after inner shell excitation, ejects at least one proton before breaking a ring chemical bond.

Looking for some possible routes of fragmentation, we present in Table 1 the most frequent ion pairs in coincidence under C 1s  $\rightarrow \pi^*$  transition (column 3) and above the threshold of the ionization potential of C 1s (column 4). There we represent the relative contribution of each double coincidence

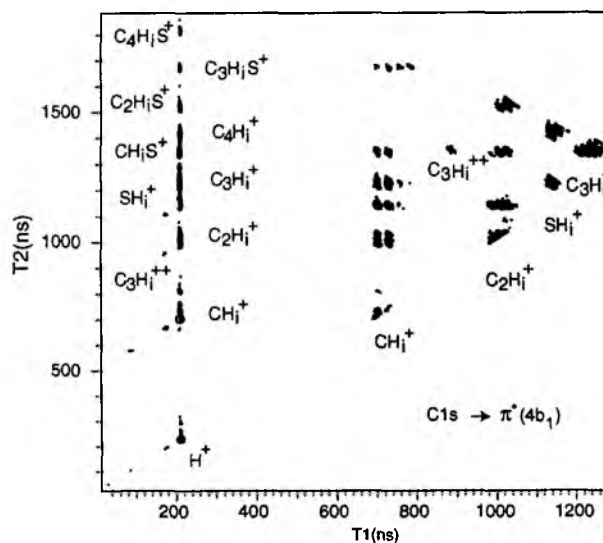


Fig. 4. PEPICO spectrum at C 1s  $\rightarrow \pi^*$  (285.47 eV) where we observed in the figure the groups of heavy atoms  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_i^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_i^{++}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_i^+$ ,  $\text{S}^+$  and  $\text{C}_3\text{H}_i^+$  and their pairs in coincidence, displayed in columns.

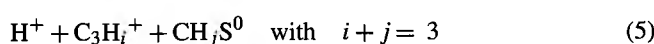
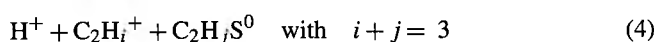
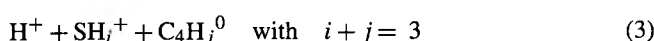
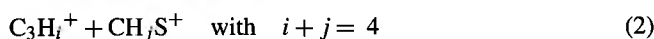
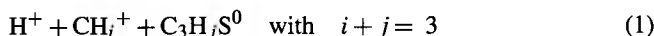
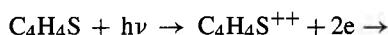


Table 1  
Partial double coincidence yield (PDCY)

Coincidence		PDCY (%)		PDCY (%)	
1st Ion	2nd Ion	285.5 eV	308.0 eV	165.5 eV	173.0 eV
H <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	15.8	18.8	6.6	5.5
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	11.1	17.0	5.9	3.4
H <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	12.0	27.0	8.2	6.4
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	9.2	6.6	7.7	7.1
H <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	5.2	3.7	4.4	5.0
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2.7	2.4	3.3	1.0
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	3.3	1.1	1.1	0.6
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0.4	0.3	0.1	<0.1
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0.3	0.2	<0.1	<0.1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2.5	1.4	0.1	<0.1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	4.8	2.9	1.9	0.2
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2.0	0.1	0.6	<0.1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0.8	0.4	0.2	<0.1
CH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	0.6	0.3	0.9	2.2
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	6.4	3.6	7.0	1.7
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	1.1	0.5	0.5	0.1
C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	3.8	2.3	7.4	10.5
SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	2.4	1.4	3.1	0.3
SH <sub>i</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	3.3	1.8	11.3	3.8
C <sub>3</sub> H <sub>i</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>i</sub> S <sup>+</sup>	12.4	7.2	29.9	52.3

The first two columns represent the pairs of ions in coincidence. The intensities (in percents) of the spectra under the main resonances C 1s → π\* and S 2p → π\* are presented on columns 3 and 5. The results for the region above the ionization threshold of C 1s and S 2p are shown on columns 4 and 6, respectively.

pairs. Some possible paths of fragmentation are:



Above the threshold energy, 290.6 eV, the path number (2) dominates the spectra. It corresponds to the cleavage of one single chemical bonds (C–S) and one double bond (C=C). The other dissociation routes can be originated by processes occurring in steps after multi-ionization.

### 3.3. S 2p total and partial ion yield

The S 2p total ion yield spectrum is presented in Fig. 5 where the assignments, based on Hitchcock et al. [7], are included. The first peak is attributed to the S 2p<sub>3/2</sub><sup>-1</sup> → σ\*(8b<sub>2</sub>) transition at 165.6 eV (at the same energy according to Ref. [7]); the second one (points 2 and 3) is related to S 2p<sub>1/2</sub><sup>-1</sup> → σ\*(8b<sub>2</sub>) at 166.8 eV and S 2p<sub>3/2</sub><sup>-1</sup> → π\*(28ab<sub>2</sub>) at 167.2 eV which are partially resolved at our TIY. This double peak is shown at Ref. [7] at 167.2 eV as a single feature. The third feature (points 4 and 5) in Ref. [7] was also only one peak at 168.4 eV. In our spectrum, we can clearly resolve two structures at 168.0 and 168.4 eV. They

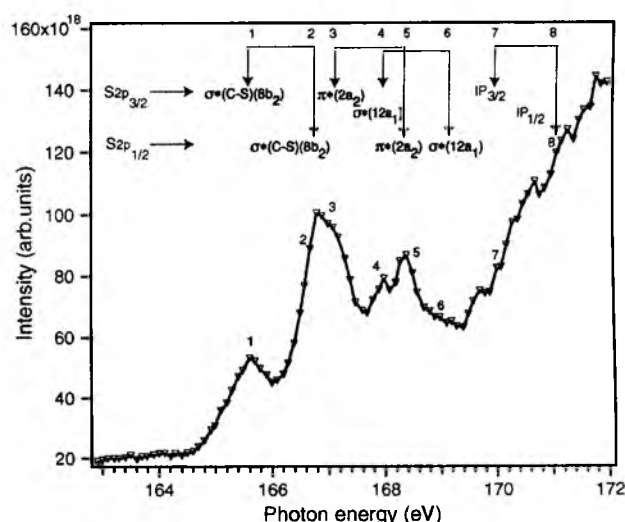


Fig. 5. The thiophene TIY spectrum at S 2p edge and mass assignments [14].

are assigned to S 2p<sub>3/2</sub><sup>-1</sup> → σ\*(12a<sub>1</sub>) and S 2p<sub>1/2</sub><sup>-1</sup> → π\*(2a<sub>2</sub>) transitions, respectively. The S 2p<sub>3/2</sub><sup>-1</sup> → σ\*(12a<sub>1</sub>) transition was not resolved but is represented at point 6 at 169.2 eV. The ionization thresholds are given in Fig. 5 at 169.9 and 171.1 eV and are taken from Ref. [7]. The spin orbit splitting of S 2p into Sp<sub>3/2</sub> and Sp<sub>1/2</sub> is known to be separated by 1.2 eV and the ionization thresholds are also indicated and labeled as points 7 and 8. The calibration was performed with SF<sub>6</sub>, S 2p (2t<sub>1u</sub>) → 2t<sub>2g</sub> at 184.54 eV, Francis et al. [17].

In the Fig. 6, we present the branching ratio spectra for the most abundant fragments, normalized with pressure, photodiode current and the total ion yield. We observe that the C<sub>2</sub>HS<sup>+</sup> fragment behaves differently as compared to the other species. Its relative yield decreases when the photon energy varies from the π\* resonance to high photon energies. This fragment is formed after breaking the single bonds C–S and C–C or the pair of

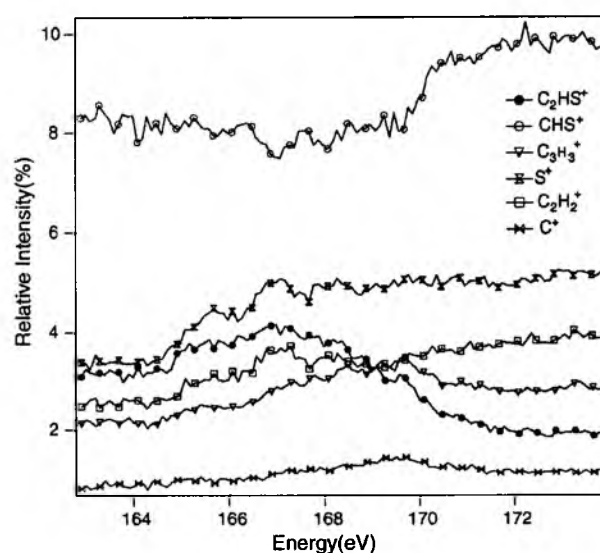


Fig. 6. Branching ratios spectra at S 2p edge for the main fragments. The spectra reflect the relative behavior of on ion in front to each other.

double bond between the carbons. Both have  $C_2H_2^+$  as the complementary ion. The relative intensity of this ion pair does not follow the same pattern. This behavior can be explained through another fragmentation route. If we take into account the fact that above ionization threshold the production of  $C_2HS^+$  is followed by a further fragmentation between S and C, it would lead to neutral sulphur and  $C=CH^+$ . This ion pair  $C_2H_2^+$  and  $C=CH^+$  indeed is present but we cannot evaluate their branching ratio quantitatively since for that one would have to be able to detect ion pairs arriving at about the same time at the detector. In the present experiment, we only detect ions arriving with a time differences larger than 20 ns. Another possibility would be the formation of a larger amount of  $C_2H_2^+$  and  $C_2HS$  neutral at higher energy but this must be regarded as unlikely since the dominant Auger decay above ionization threshold produces mostly doubly charged ions.

Another fragment containing sulphur,  $CHS^+$ , presents an ion yield distinct from  $C_2HS^+$ . Above the resonances region, the production of  $C_2HS^+$  decreases while number of  $CHS^+$  increases. The most probable route for its production is through a breaking of C–S and C=C bonds resulting in the complementary ion  $C_3H_3^+$ . We observe that the yields for these ions are similar except around the S  $2p \rightarrow \sigma^*$  region. The relative stabilization of  $CHS^+$  in the experimental time scale can be rationalized in terms of a double bond formation between S and C involving the sulphur lone pair electrons.

The energy region between 166.7 and 168.2 eV is dominated by  $\sigma^*$  excitation. We observe a decrease in the yield of  $CHS^+$  and a concomitant increase for the fragments  $C_2H_2^+$  and  $C_2HS^+$ . Breaking the two single bonds in the molecule would produce  $C_2H_2^+$  and  $C_2HS^+$ . This can be explained that the  $\sigma^*$  orbital is localized mainly at the C–S and C–C bonds and is anti-bonding. The same argument would also explain the decrease in the yield of  $CHS^+$  and  $C_3H_3^+$  in this energy range, whereas the formation of  $CHS^+$  and  $C_2HS^+$  are not simultaneously compatible. Another possible route for the formation of  $C=C^+$  is through a secondary fragmentation of the ion  $HC=C-C-2H^+$  by breaking the single C–C bond. But the  $C=C^+$  yield increases in this energy range while  $S-C-H^+$  decreases. So, this route seems less probable and is also corroborated by a large intensity for  $C_3H_3^+$  in the PEPICO spectrum.

There is a general trend of increasing atomic fragments  $C^+$  and  $S^+$  with photon energy, although the carbon ion is much less intense than other fragments. However, a distinct behavior appears around 168.0 eV. In particular, broad bands can be observed at 167.7 and 169.9 eV. Nevertheless, higher molecular mass fragments also increase their yield with the exception of  $C_2SH^+$ , showing a large stability for fragments formed through direct bond breaking.

### 3.4. S 2p PEPICO spectra

The S 2p PEPICO spectra are presented in Fig. 7 where we displayed the assignment of the mass fragments at 166.9 eV, corresponding to the S  $2p_{3/2} \rightarrow \pi^*$  transition. In Fig. 8, the normalized PEPICO spectra are shown varying the photon energy across resonances, from 165 eV (bottom) up to 212 eV (top).

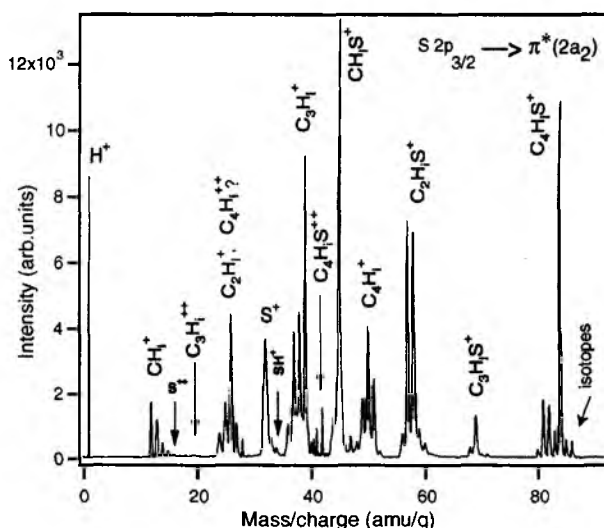


Fig. 7. PEPICO spectrum under S  $2p_{3/2} \rightarrow \pi^*$  resonance.

We observe several changes in the intensity and enlargement of some lines with the photon energy. In the  $CH_3^+$  group, the overall change is just in the line shape on going to higher photon energy. It can be noted that most peaks are broad at the spectrum taken above resonance. This is probably due to increased kinetic energy release as a consequence of higher Coulomb repulsion in doubly charged ions. These ions are formed as a consequence of normal Auger decay that always takes place above ionization threshold. The feature at mass to charge ratio 15 may have two contributions, one corresponding to  $CH_3^+$  formed from hydrogen recapture and another from the triple ionized fragment cation of  $CHS^{+3}$  (mass, 45; charge, 3). Although, highly charged ions, such as  $CHS^{+3}$  are likely to further fragment, due to the known chemical stability of the radical since the ion  $CHS^+$ . The possibility of its survival needs to be considered. The third group

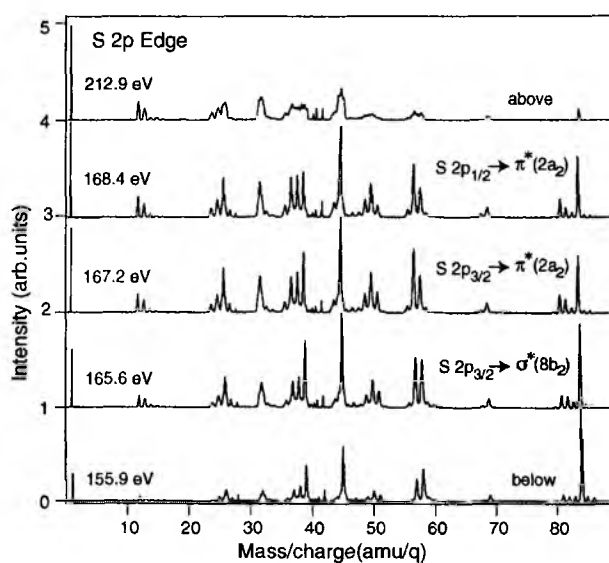


Fig. 8. PEPICO spectra at S 2p edge. The energy is increasing from the bottom, below resonance (155 eV) to the top (212 eV) above resonance.

is the  $C_2H_i^+$  and its most intense specie is the ion  $C_2H_2^+$ . We note a broadening in the line shape at the regions below and above resonances. This may be explained by Auger process followed by Coulomb explosion, a fact that can be confirmed in the double coincidence spectra, where two molecular fragments coming from the same ionization process are detected simultaneously. Table 1 displays the pairs of ions in coincidence and their relative contribution to the double coincidence spectrum under the S  $2p_{3/2} \rightarrow \pi^*$  resonance (column 5) and above one (column 6).

The sulphur line displays a similar behavior as the  $CH_iS^+$  band. The peak corresponding to  $C_3H_i^+$ , as shown in Fig. 8, presents a significant change on going to higher photon energies. This is probably due to higher ion kinetic energies related to Auger processes, which change the line shape as observed for  $C_3H_3^+$  and also to  $C_2H_2^+$  ions.  $CH_iS^+$  presents the similar behavior as compared to  $C_2H_2^+$  and  $C_3H_3^+$ . It is the most intense peak in the spectra.  $CHS^+$  is a very stable radical, and probably does not undergo any further dissociation under the experimental time scale. We notice that the complementary ion  $C_3H_3^+$  in the molecule is also intense. In  $C_4H_i$  group, the most intense peak corresponds to  $C_4H_2^+$  and there is no noticeable change in this region. The next group corresponds to  $C_2H_iS^+$  and here we notice a sharp increase in the ion yield near resonance. The  $C_3H_iS^+$  ions are unstable fragments and present low intensity in the PEPICO and PEPICICO spectra. For the last group  $C_4H_iS^+$ , we can observe the isotope lines on the higher mass side. Isotope lines may also contribute in lower mass ion families but one could not distinguish them from the ones corresponding to higher number of hydrogen atoms or to secondary proton capture process. Another observed feature is the independence of double ionization of the parent molecule with the photon energy.

#### 4. Conclusions

The goal of this study was to investigate the inner shell photofragmentation of thiophene. We measured the total and partial ion yield spectra of thiophene in the C 1s and S 2p edges as well as the coincidence mass spectra varying the photon energy. We investigated several important resonances in the two edges. Several aspects of molecular relaxation process and selectivity of bond break at the resonances are observed. Also changes in the shape of coincidence mass peaks are highlighted corresponding to the signature of the kinetic energy released in the photofragmentation. When the C 1s is excited, a general tendency of molecule is to break more bonds than in the S 2p

edge. This shows that, in the C 1s excitation, the fragmentation results mostly in single atom fragments and in more charged ions. Additionally, in the C 1s edge the fragmentation occurs in steps or sequentially while in S 2p edge the fragmentation seems to be more direct, without any further process. It is important to note that we do not consider the fortuitous contributions or even aborted ions come from the triple coincidence because we are interested in trends of the fragmentation. Accurate calculations are in development and will be presented in other paper dedicated to the treatment of the multi-coincidences.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank the staff of Brazilian Synchrotron Facility (LNLS) for their help during the course of the measurements. One of the authors, M.S.P.M. would like to thank to Dr. Reva Garg for her help to the English review. This work was supported by UnB, UESC, CNPq and FAP-DF.

#### References

- [1] J.K.C. Joachim, A.A. Gimzewski, *Nature* 408 (2000) 541.
- [2] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* 280 (1998) 1741.
- [3] M. Gross, D.C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* 405 (2000) 661; J. Pei, W.-L. Yu, W. Huang, A. Heeger, *J. Chem. Commun.* (2000) 1631.
- [4] H.E. Katz, Z. Bao, S.L. Gilant, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 359.
- [5] I.I. Oleynik, M.A. Kozhushner, V.S. Posvyanskiy, L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 096803.
- [6] T.A. Skothein, R.L. Elsenbaumer, J. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, NY, 1997.
- [7] A.P. Hitchcock, J.A. Horsley, J. Stöhr, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4835; A.P. Hitchcock, G. Tourillon, R. Garrett, G.P. Williams, C. Mahatsekake, C. Andrieu, *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 2327.
- [8] R.G. Hayes, W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 397.
- [9] J.H.E. Eland, *Laser Chem.* 11 (1991) 259.
- [10] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, et al., *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 377.
- [11] W.C. Wiley, H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150.
- [12] IGOR-PRO®-Wave Metrics Inc., P.O. Box 2088, Lake Oswego, Oregon 97035, USA.
- [13] D.M.P. Holland, L. Karlsson, W. von Niessen, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 113 (2001) 221.
- [14] A.P. Hitchcock, C.E. Brion, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 18 (1984) 1.
- [15] A. Giertz, M. Bäessler, O. Björneholm, H. Wang, R. Feifel, C. Miron, L. Karlsson, S. Svensson, K.J. Børve, L.J. Sæthre, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 7587.
- [16] A. Mocellin, R.R.T. Marinho, L.H. Coutinho, F. Burmeister, K. Wiesner, A. Naves de Brito, *J. Chem. Phys.* 289 (2003) 163.
- [17] J.T. Francis, C.C. Turci, T. Tylliszczak, G.G.B. de Souza, N. Kosugi, A.P. Hitchcock, *Phys. Rev. A* 52 (1995) 4665 (and references therein).



## Site selective dissociation of ozone upon core excitation

A. Mocellin<sup>a,\*</sup>, M.S.P. Mundim<sup>a</sup>, L.H. Coutinho<sup>b</sup>,  
M.G.P. Homem<sup>c</sup>, A. Naves de Brito<sup>c,a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília-UnB, Box 04455, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Box 68563, CEP 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, Box 6192, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brazil

Available online 11 January 2007

### Abstract

We present new measurements applied to core excitation of ozone molecule using to analyze the dissociation channels the photo-electron–photo-ion coincidence (PEPICO) and the photo-electron–photo-ion–photo-ion coincidence (PEPIPICO) technique. The new experimental set-up allows measuring  $O^+/O^+$  ion pair coincidences without discrimination. The dissociation channels of several core-excited states have been investigated. The relative yields of dissociation channels were determined from coincidence data. The core excitation from O terminal ( $O_T$ ) or O central ( $O_C$ ) induce different fragmentation; preferentially one bond is broken at the O terminal excitation and two bonds when O central is excited, showing site selectivity fragmentation of ozone upon core excitation. The ultra-fast dissociation of the  $O_T 1s^{-1}7a_1^1$  core-excited state is confirmed by the relative yield of dissociation.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Ozone; Coincidence spectroscopy; Site selectivity fragmentation; Core excitation

### 1. Introduction

An increasing number of studies have been carried out on ozone molecule in order to understand the chemistry and physics of stratospheric ozone depletion. A wide range of experimental and theoretical studies are needed to completely characterize ozone dissociation dynamics and electronic structure, specially in the determination of the branching between different dissociation channels including the partial ion yield as a function of the photon energy. The oxygen atoms in ozone are chemically different: one site contains the central oxygen atom ( $O_C$ ) and the other site consists of the two terminal oxygen atoms ( $O_T$ ). This provides two chemically shifted core orbitals that can be resonantly excited. Another interesting characteristic of ozone is to present nuclear motion in a timescale of a few femtoseconds to core-excited state [1,2]. Recently, our group showed how nuclear motion in a core-ionized state changes the bond length enough to produce bond break selectivity [3]. Although this sample is not easily manipulated experimentally, our group is doing many studies in ozone molecule because of its interest-

ing properties. In this paper, the complete dissociation pathways of ozone have been discussed for the first time in the context of core excitation of different sites into dissociate states. Gejo et al. [4] presented in 1999, the dissociation of ozone in the K edge region at three different energies but only the single coincidence fragments were detected, excluding the whole dissociation pathways.

We have used synchrotron radiation with linearly polarized light and time of flight (TOF) spectrometer to investigate core excitation and dissociation process in the ozone molecule. Our TOF spectrometer has a new electronic system capable of achieving multi-hit resolution of 1 ns allowing more effective measurement of ion yield, even for ions with same mass/charge ratio. For example, our spectrometer can measure three  $O^+$  fragments formed at the same ionization event, which is the case of ozone and other molecules, composed by identical atoms. The low contamination of ozone by  $O_2$  obtained in this experiment also collaborates to increase our precision in the determination of dissociation pathways. We present here, the total ion yield (TIY) spectrum, PEPICO and PEPIPICO spectra of ozone at six different energies: (1)  $O_T 1s^{-1}2b_1^1$  (529.4 eV), (2)  $O_C 1s^{-1}2b_1^1$  (534.4 eV), (3)  $O_T 1s^{-1}7a_1^1$  (535.9 eV), (4) 540.0 eV, above (581.0 eV) and below (521.0 eV) resonance energy. For each state, the dissociation channels are identified and quantified, and

\* Corresponding author. Tel.: +55 61 33072900; fax: +55 61 33072363.

E-mail address: [mocellin@fis.unb.br](mailto:mocellin@fis.unb.br) (A. Mocellin).

the induced nuclear dynamic connected to the core-hole sites has been explained.

## 2. Experimental

The photo-fragmentation of ozone has been studied with PEPICO and PEPICICO spectroscopy, using synchrotron radiation from the Brazilian National Synchrotron Laboratory (LNLS). We used the SGM beam line equipped with a spherical grating monochromator with an energy resolution of  $E/\Delta E$  better than 2000 [5]. The end station is composed by a TOF spectrometer able to rotate around the axis of propagating light; the measurements were performed with the spectrometer at magic angle,  $54.7^\circ$ , to avoid influence from the angular anisotropy distribution of the ionic fragments. A new set-up to perform multi-coincidence spectroscopy was developed recently. The important characteristic of our apparatus is that it has been optimized to reduce all kinds of discrimination. The acquisition set-up allows a multi-hit capability of 1 ns resolution, before this modification, the spectrometer had 24 ns resolution. With this system, we can analyze all dissociation channels of ozone with a precision much better than we had before [2,6]. Typically, to the ozone molecule, after ionizing in two ions, like  $O^+$  and  $O^+$ , are ejected in opposite direction related to the ion detector. We observed that each one of the fragments arrive the detector with a time difference of maximum 63 ns. With 1 ns resolution, we could collect all fragments practically without discrimination, resulting better quantitative analyses. The experimental set-up is described in detail in Ref. [7]. The ozone sample was generated in a commercial ozone generator. The production consists in break the oxygen molecule by an electrical discharge. The O atoms produced after the discharges recombine  $O_2$  molecules to form  $O_3$ . The next step was to purify the  $O_2/O_3$  mixture formed. The sample condensation process was enough to pump out nearly all the  $O_2$  in the mixture, resulting in a very pure  $O_3$  sample. This was monitored by total ion yield measurements around the strong  $O\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  resonance of  $O_2$  molecule, see discussion below [8].

## 3. Data treatment

The data was normalized to sample pressure, acquisition time and photon intensity. The photon energy calibration was performed using the TIY spectrum of  $O_2$  [8]. Also, we could check

the  $O_2$  contamination estimating the area of this oxygen resonance that appears close to first core resonance of ozone. The oxygen contamination on ozone sample was estimated from the TIY spectra to be about 14% for the two first resonances (529.4 and 534.4 eV) and negligible at the other energies, which was a consequence of our improvement in sample quality, via inlet system passivity, across several days of measurements. The  $O_2$  contribution to the ozone spectra was subtracted by recording pure  $O_2$  spectra at the same experimental conditions used for ozone. The off resonance effects were also corrected in the resonant spectra by subtracting the properly normalized resonant from the off resonant spectra.

When multi-coincidence measurements are performed a double coincidence event can be measured as aborted single coincidence spectra, in the same way a triple coincidence event counted in the single and double coincidence spectra. These aborted coincidence events come from the fact that both, ions and electrons are detected with efficiency smaller than 100%. To correct the spectra from aborted coincidence the ion and electron efficiency were determined from a series of measurements on CO molecule. Our CO data was compared to the absolute ion yield data from Ref. [9] and the ion and electron efficiencies were adjusted in order to obtain the same results. A complete description of the procedure to determine the collection efficiency is available in Ref. [7]. In the present experiment, the ion efficiency is equal to 14.6%, and the one, two and three electrons efficiency are 12.0, 23.0 and 40.0%, respectively. The ozone branching ratios obtained were corrected for the ion and electron efficiencies to get the amount of real ionization events, called relative yields. The error bar in the determination of relative yields (Table 1) for single coincidence is 0.5% and for double coincidence is 0.2%.

## 4. Results

Dissociation channels of ozone at the following core-excited state have been studied: (1)  $O_T\ 1s^{-1}2b_1^1(\pi^*)$  (529.4 eV), (2)  $O_C\ 1s^{-1}2b_1^1(\pi^*)$  (534.4 eV), (3)  $O_T\ 1s^{-1}7a_1^1(\sigma^*)$  (535.9 eV), at (4) 540.0 eV, well above (581.0 eV) and below (521.0 eV) the  $O\ 1s$  resonances. The state  $O_T\ 1s^{-1}2b_1^1$  is frequently referred to as  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  because the main local character of this orbital resembles an  $\pi$  orbital and superscript ‘\*’ represents its anti-bonding nature, the same happens to  $O_C\ 1s^{-1}2b_1^1$  ( $O_C\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ ) and to  $O_T\ 1s^{-1}7a_1^1$  ( $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$ ). The spectrum

Table 1  
Relative yields of fragmentation channels of ozone

	Single coincidences				Double coincidences			Triple coincidences
	$O_3^+$	$O_2^+$	$O^+$	$O^{2+}$	$O^+/O_2^+$	$O^+/O^+$	$O^{2+}/O^+$	$O^+/O^+/O^+$
Below	11.0	24.5	30.2	6.6	5.4	17.2	2.9	2.2
(1)	2.2	35.9	37.0	1.6	5.2	15.5	1.0	1.5
(2)	1.1	15.2	54.0	1.8	4.2	20.4	1.3	2.1
(3)	1.3	22.1	48.2	2.7	4.8	18.4	1.2	1.5
(4)	1.1	8.3	60.5	2.9	3.8	20.6	1.3	1.5
Above	0.5	0.7	15.0	6.8	17.8	48.4	5.0	6.3

The numbers in parentheses correspond to the photon energies indicated in Fig. 1.

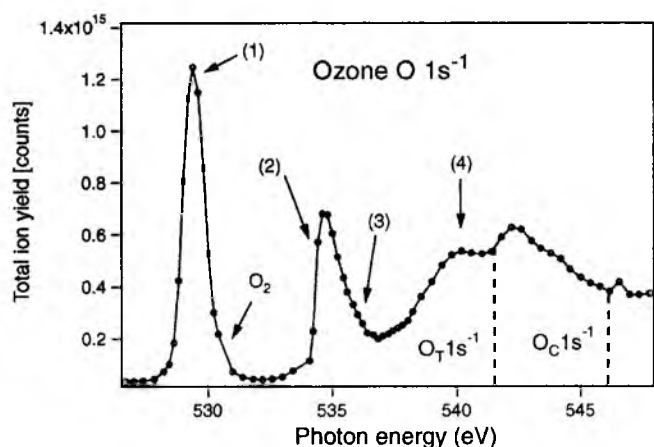


Fig. 1.  $O\ 1s^{-1}$  total ion yield spectrum of ozone. The spectrum is corrected for photon flux and gas pressure. The excitation energies measured are indicated by arrows and are enumerated. The  $O_2$  contamination was not subtracted in this spectrum and appears at 530.8 eV as a small shoulder. The  $O\ 1s^{-1}$  ionization thresholds of ozone are indicated.

below resonance occurs at 8.4 eV below the first  $O\ 1s$  excitation energy and only valence ionized final states are created.

Fig. 1 shows the  $O\ 1s$  total ion yield spectrum of ozone that is the sum of all detected ionic fragments produced scanning the photon energy where the resonance energies can be identified with. The spectrum is normalized by photon flux and gas pressure, and the photon energy scale is calibrated using the  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  (529.4 eV) resonance numbered (1) in Fig. 1. The first sharp peak is assigned as  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$ , the second peak is a mixture of states (2) and (3), and the large band above 537.0 eV is a mixture of several states. According to Stranges et al. [10], a lot of different states are excited and are related to the second  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \sigma^*$  excitation with strongly mixed with valence-Rydberg states. The spectrum taken at 581.0 eV corresponds to 51.6 eV above peak (1).

We detected the following dissociation channels:

- (a)  $O_3^+$
- (b)  $O_3^+ \rightarrow O_2^+/O$
- (c)  $O_3^+ \rightarrow O^+/O_2$
- (d)  $O_3^{2+} \rightarrow O^{2+}/O_2$
- (e)  $O_3^{2+} \rightarrow O_2^+/O^+$

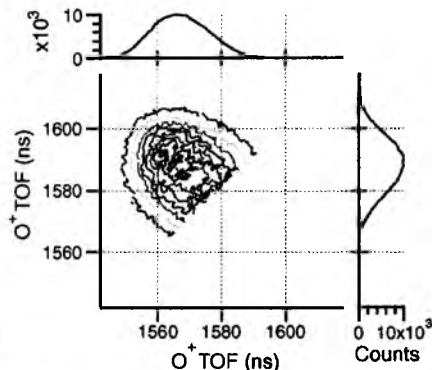
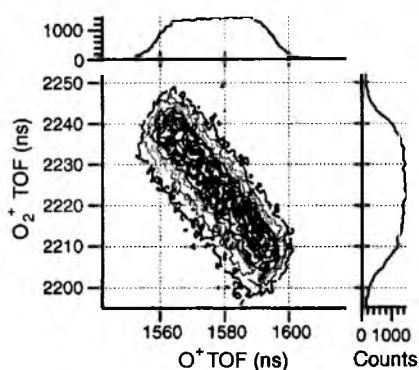


Fig. 3. The PEPICO spectra of pairs  $O_2^+/O^+$  (left side) and  $O^+/O^+$  (right side) from  $O_3$  taken at  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  resonance.

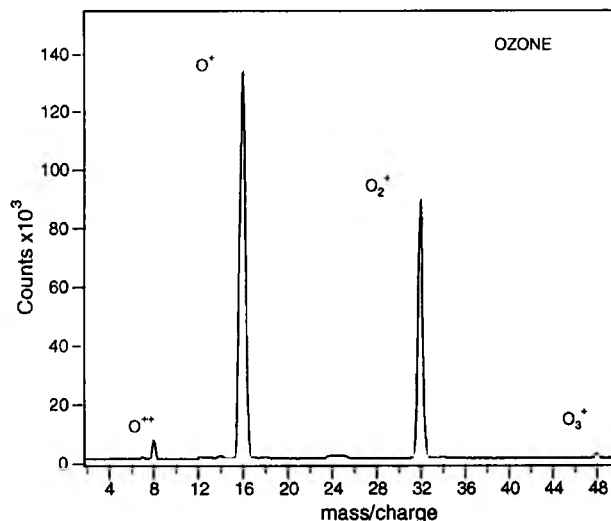


Fig. 2. Single coincidence (PEPICO) spectra of ozone. We can see four peaks corresponding to  $O_3^+$  fragment at 48 a.m.u. mass/charge ratio,  $O_2^+$  at 32 a.m.u.,  $O^+$  at 16 a.m.u. and  $O^{2+}$  at 8 a.m.u. This spectra was measured at 529.4 eV corresponding to  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  resonance.

- (f)  $O_3^{2+} \rightarrow O^+/O^+/O$
- (g)  $O_3^{3+} \rightarrow O^{2+}/O^+/O$
- (h)  $O_3^{3+} \rightarrow O^+/O^+/O^+$

The channels a–d are single coincidence, channels e–g are double and the h is triple coincidence. We also observed the triple coincidence channel  $O^{2+}/O^+/O^+$  but it was very weak. We did not observe the channel  $O^{2+}/O_2^+$ , this gives evidence that the multi-ionized ozone molecule tends to break two bonds. The single coincidence (PEPICO) spectrum of ozone to the  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  resonance is presented in Fig. 2. We can see four peaks corresponding to a–d channels at 48, 32, 16, 8 a.m.u., respectively. These peaks have also the contribution of aborted coincidences from the channels e–h.

The double coincidence (PEPIPICO) spectra of ozone to the  $O_T\ 1s^{-1} \rightarrow \pi^*$  resonance is presented in Fig. 3. The coincidence between the pairs  $O_2^+/O^+$  and  $O^+/O^+$  is presented as a two-dimensional plot corresponding to the time of flights of each fragment where the intensity is plotted in different colors. The projections of the intensity for both axes are also shown.

The relative yields to each dissociation channel for all photon energies are specified in Table 1. We detected the charged fragments  $O_3^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$  and  $O^{2+}$ . The relative yields vary significantly for the different photon energies. The most abundant fragment in single coincidence is  $O^+$  at all energies. Interesting to note that,  $O_2^+$  fragment presents its highest yields, 35.9 and 22.1% when an electron from the  $O_T$   $1s$  orbital is excited, energies (1) and (3). The opposite happens with the  $O^+$  fragment that has its highest yield, 54.0 and 60.5%, when the  $O_C$   $1s$  electron is excited, energies (2) and (4). In the double coincidences spectra the channel  $O^+/O^+/O$  is predominant at all resonances, and channels  $O^+/O_2^+$ ,  $O^{2+}/O^+/O$  are weaker. The less intense triple ion coincidences,  $O^+/O^+/O^+$  and  $O^{2+}/O^+/O^+$ , are also present demonstrating that the molecule decays to multiple charged final states. In the spectrum taken well above threshold (581.0 eV), the double and triple coincidences are enhanced while the true single coincidences are decreased relative to the others showing the natural tendency to form more charged fragments and to break two bonds. Another interesting feature is that when  $O_T$  electron is excited, the  $O_2^+/O^+$  production increase and  $O^+/O^+/O$  decrease, revealing the same behavior observed previously to core-ionized ozone [3]. In Ref. [3], ozone was found to exhibit substantial site selective fragmentation upon core ionization of the central or terminal oxygen atom. We found a preferential production of the  $O_2^+/O^+$  ion pair upon ionization of the terminal oxygen electron, while for ionization of the central oxygen the  $O^+/O^+$  pair production increase. Obviously depending on the core-hole localization, the Auger rates are totally different towards the various final states of the decay, which likely will lead to different fragmentation pattern. It is also observed that as we populate higher vibrational sub-levels in the  $O_T$   $1s^{-1}$  ionic state, asymmetric bond break  $O \leftrightarrow O_2$  is enhanced as a result of dynamics in this state, showing the role of the nuclear motion before the Auger decay.

The photon energy position (3) is assigned to  $O_T$   $1s^{-1}7a_1^{-1}$  that has a highly repulsive character and it was already confirmed to present ultra-fast dissociation [1]. By ultra-fast dissociation, we mean that the Auger decay happens after or in competition with the molecular dissociation. This process leads to a localization of the charge at the core-excited atom, which will be detected as a fragment [1,2,6]. This charge-localization shall be still possible even when the bond closest to excited atom has time to stretch before the Auger decay [2].

We have compared initially the fragment yields at the photon energies (1) and (3), assigned to core excitations of the terminal oxygen,  $O_T$   $1s^{-1}2b_1^{-1}$  ( $\pi^*$ ) and  $O_T$   $1s^{-1}7a_1^{-1}$  ( $\sigma^*$ ), respectively. The dominating dissociation channel for both excitations is the formation of  $O^+$  fragment. The  $O^+$  ion yield increase while the dissociation channels  $O_2^+$  decrease from (1) to (3) photon energy. In the excitation (1), the  $O_2^+$  (35.9%) and  $O^+$  (37.0%) channel have almost the same ion yield. At the energy (3), the  $O_2^+$  (22.1%) are less than one-half of ion yield  $O^+$  (48.2%). We can conclude that at the energy position (3) more molecules dissociate into a singly charged  $O^+$  and a neutral  $O_2$  ( $O^+/O_2$ ) than at the energy (1), signifying that the charge localizes in the atomic fragment, reinforcing the ultra-

fast dissociation characteristics of this excited state of ozone. To emphasize this, we can observe the decreasing of double channel  $O^+/O_2^+$  (5.2  $\rightarrow$  4.8%) followed by the increasing of the single  $O^{2+}$  (1.6  $\rightarrow$  2.7%) and of the double  $O^+/O^+$  (15.5  $\rightarrow$  18.4%) channel going from (1) to (3). This opposite trend can be explained by difference in nuclear dynamics induced by the two excitations and is also a proof of ultra-fast dissociation after core excitation (3).

We can see in Table 1 that the channel  $O^+$  (37.0  $\rightarrow$  54.0%) and  $O^+/O^+$  (15.5  $\rightarrow$  20.4%) increase while channels  $O_2^+$  (35.9  $\rightarrow$  15.2%) and  $O^+/O_2^+$  (5.2  $\rightarrow$  4.2%) decrease for excitation (1) as compared to excitation (2). This result reveals that when the central oxygen is excited, the molecule tends to break the two bonds producing more  $O^+$  fragments, while when the terminal oxygen is excited the molecule tends to break one of the two bonds producing more  $O_2^+$  fragments.

At the energy excitation position (4), the fragmentation pattern is very similar to that observed at position (2). The excitation (2) is assigned to  $O_C$   $1s^{-1}2b_1^{-1}$  ( $\pi^*$ ) while the excitation (4) is a mixture of many excited states (Fig. 1 and Ref. [10]). The fragmentation pattern indicates that the main character of the resonances at the excitation energy 540.0 eV is mainly  $O_C$   $1s^{-1}$  character.

## 5. Conclusions

The dissociation pathways of ozone have been presented for six different photon energies to the oxygen K edge. The distinct fragmentation patterns were interpreted in terms of nuclear dynamics and the symmetry of the core-excited states. The ultra-fast dissociation to the  $O_T$   $1s \rightarrow \sigma^*$  state has been confirmed. The site selective dissociation is clearly observed following the fragments for the excitation of  $O_T$  and  $O_C$  to the same intermediate state. When  $O_T$  is core-excited one of the two bonds is preferentially broken, while the core excitation of the  $O_C$  atom, both bonds tend to break. The substantial presence of  $O^+$  below 540 eV indicates that participator Auger decay is an important decay channel below this energy.

## Acknowledgments

We are grateful for financial support from the FAPESP-Brazil and CNPq-Brazil. We also thank the help from LNLS staff, in special to Dr. Reinaldo Cavasso-Filho.

## References

- [1] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bäsler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M.N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm, S.L. Sorensen, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3614.
- [2] A. Naves de Brito, S. Sundin, R.R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. Sorensen, O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 177.
- [3] A. Mocellin, K. Wiesner, S.L. Sorensen, C. Miron, K. Le Guen, D. Céolin, M. Simon, P. Morin, A.B. Machado, O. Björneholm, A. Naves de Brito, *Chem. Phys. Lett.* 435 (2007) 214.
- [4] T. Gejo, K. Okada, T. Ibuki, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4598.

- [5] P.T. Fonseca, J.G. Pacheco, E.d'A. Samogin, A.R.B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1258.
- [6] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S.L. Sorensen, O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* **309** (1999) 377.
- [7] A. Mocellin, R.R.T. Marinho, L.H. Coutinho, F. Burmeister, K. Wiesner, A. Naves de Brito, *Chem. Phys.* **289** (2003) 163.
- [8] Y. Ma, C.T. Chen, G. Meigs, K. Randall, F. Sette, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1848.
- [9] A.P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugin, M. Simon, P. Thiry, I. Nenner, *Phys. Rev. A* **37** (1988) 2448.
- [10] S. Stranges, M. Alagia, G. Fronzoni, P. Decleva, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 3400.



## Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-hydrated Clay Sample

Y. MÉHEUST<sup>a,\*</sup>, B. SANDNES<sup>b</sup>, G. LØVOLL<sup>b</sup>, K. J. MÅLØY<sup>b</sup>, J. O. FOSSUM<sup>a</sup>,  
G. J. DA SILVA<sup>c</sup>, M. S. P. MUNDIM<sup>c</sup>, R. DROPPA<sup>d</sup> and D. d. MIRANDA FONSECA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Hoegskoleringen 5, NO-7491 Trondheim, Norway

<sup>b</sup> Physics Department, University of Oslo, Postboks 1048 Blindern, NO-0316 Oslo, Norway

<sup>c</sup> Physics Department, University of Brasilia, Caixa Postal 04455, 70919-970 Brasilia – DF, Brazil

<sup>d</sup> The Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS), Caixa Postal 6192, CEP 13084-971 Campinas – SP, Brazil

(Received August 23, 2005. Accepted December 28, 2005)

### ABSTRACT

We study the diffusion of water in weakly-hydrated samples of the smectite clay Na-fluorohectorite. The quasi one-dimensional samples are dry compounds of nano-layered particles consisting of ~ 80 silicate platelets. Water diffuses into a sample through the mesoporosity in between the particles, and can subsequently intercalate into the adjacent particles. The samples are placed under controlled temperature. They are initially under low humidity conditions, with all particles in a 1WL intercalation state. We then impose a high humidity at one sample end, triggering water penetration along the sample length. We monitor the progression of the humidity front by monitoring the intercalation state of the particles in space and time. This is done by determining the characteristic spacing of the nano-layered particles in situ, from synchrotron wide-angle X-ray scattering measurements. The spatial width of the intercalation front is observed to be smaller than 2mm, while its velocity decreases with time, as expected from a diffusion process.

Key words: Smectite, Nano-layered material, Water diffusion, Intercalation, WAXS

### INTRODUCTION

Fluorohectorite is a synthetic smectite with formula  $X_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  per half unit cell, where X is a cation (Na, Ni, Li, Fe). It is polydisperse, with platelets sizes ranging from a few tenth of nm up to a few micrometers, and has a large surface charge<sup>1)</sup> (1.2 e- per unit cell, against 0.6 for montmorillonite) which causes platelets to remain stacked in water suspensions, even in low saline environment. These stacks are strengthened by the presence of the intercalated cation X, which is shared by two adjacent silica sheets in the stack. They contain on average around 80 platelets<sup>2)</sup>. As for natural smectites, water molecules can also intercalate inside these nano-layered particles, causing them to swell in a stepwise molecular packing process<sup>3-5)</sup> where some configurations are thermodynamically favoured and interpreted as “water layers” successively intercalated in the stacks.

For Na-fluorohectorite (X=Na), which we study here, we observed no more than 3 intercalated water layers<sup>6)</sup>. The hydration state of a nanolayered particle depends on the temperature and surrounding humidity. Characteristic platelet separation<sup>6)</sup> (d=1.0, 1.2 and 1.5 nm) and transition temperatures<sup>7)</sup> under conditions of low (~5 %) and high (~98 %) relative humidity have been determined for the three hydration states, respectively.

In this paper we study the macroscopic diffusion of water into weakly hydrated Na-fluorohectorite samples. These samples, obtained by dehydration of water suspensions, are dry assemblies of the nano-layered particles described above. Water diffuses inside of them through the mesoporosity in between the particles. Applying a gradient of vapor partial pressure between the two ends of quasi-dimensional samples, we study this water diffusion, at the macroscopic scale. Depending on the temperature, a particle inside the assembly is likely to swell as the water diffusion front reaches it, due to the increase in the humidity level of the surrounding



Fig. 1: 2D view of the sedimented samples' geometry. The mesoporous space is denoted by the gray shading. The clay particles have their silica sheets oriented along the horizontal direction, on average. The RMS deviation for the alignment of individual particles from this mean orientation is between 15 and 16.5°<sup>11)</sup>.

mesoporous space. Under those conditions, the diffusion of water through the mesoporous space goes along with the progression of an intercalation (or swelling) front inside the sample. We monitor the progression of this intercalation front by repeatedly recording the characteristic platelet separation,  $d$ , at distances regularly spaced from the wet sample end. The value for  $d$  is obtained from in situ wide angle X-ray scattering measurements.

Many studies of water transport in a porous medium have used NMR<sup>8,9)</sup>. This is to our knowledge the first study of such a system using wide angle X-ray scattering.

### SAMPLES

The samples were prepared in the following way. Raw fluorohectorite powder was purchased from Corning Inc. (New York). It was dissolved in deionized water; the suspension was stirred for several days. NaCl was then added in an amount  $\sim 10$  times larger than the estimated amount of interlayer charges in the suspensions, so as to force the replacement of all intercalated cations by  $\text{Na}^+$ . This caused the suspension to flocculate. After 2 weeks of stirring, it was left to sediment, and the supernatant was removed. Excess ions were subsequently removed by placing the flocculated clay in dialysis membranes and in contact with deionized water, which was changed every second day, until a test using  $\text{AgNO}_3$  showed not presence of remaining  $\text{Cl}^-$  ions. At this point, two types of samples were prepared.

(i) Part of the sediment was heated for 6 hours at 120°C. The resultant powder was grinded in a mortar. The grinded powder was then placed in X-ray glass capillaries, with a diameter 2mm and a wall thick 0.01mm. They were vibrated while filling them up so as that the compaction of the powder inside the tube be as uniform as possible. We refer to these samples as "powder samples".

(ii) Part of the sediment was suspended in deionized water again, and after stirring, water was expelled by heating up. The resulting assemblies were then cut in strips of 4mm by 47mm. We refer to these samples as "sedimented samples". In contrast to the powder samples that are isotropic, these samples are anisotropic, with a marked average alignment of the clay particles parallel to the horizontal plane<sup>10,11)</sup> (see Fig. 1).

### EXPERIMENTAL METHOD

The experiments consist in repetitive in situ measurements of the proportions of particles in the 1WL- and 2WL- hydration states, at positions regularly spaced along the sample length. This is done by positioning these points of the sample in front of a horizontal X-ray beam, and recording one-dimensional scattering spectra for each position and time.

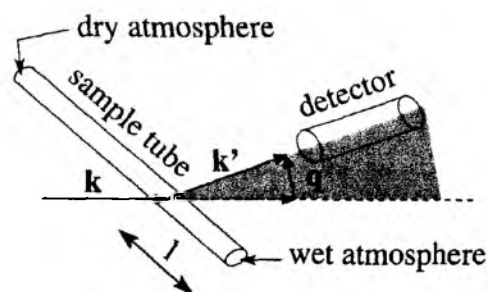


Fig. 2: Sketch of the scattering geometry, featuring the momentum of the incident photons,  $k$ , that of the scattered photons,  $k'$ , and the momentum transfer  $q$ . These 3 vectors are in a vertical plane (denoted by the gray shadings) in which the detectors moves to record the scattering spectra. The sample can be translated along its length so as to vary the distance  $l$  from the wet end at which the beam hits the sample.

### X-ray scattering setup

Wide angle scattering (WAXS) experiments were carried out at the D12A XRD1 beamline at LNLS (the Brazilian Synchrotron Laboratory). The Si(111) two-crystal monochromator with horizontally focusing, coupled to a vertically focusing Rh-coated X-ray mirror, provided a  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  or  $1 \times 3 \text{ mm}^2$  beam with an energy  $E = 10.4 \text{ keV}$  and a dispersion on the energy  $\Delta E = E/1170$ . The sample was placed horizontally, with its length perpendicular to the incoming X-ray beam, and a scattering spectrum was recorded in a vertical plane, using a 3-circle Huber diffractometer and a NaI scintillation point detector. The scattering geometry is shown in Fig. 2.

### Sample holder

The sample was placed on a thermally-controlled copper block, as shown in Fig. 3(a), with heat-conducting paste in between them. The temperature control setup allowed both cooling and heating of the copper block, and consisted of a Peltier element placed under the block, a thermistor to measure its temperature, and a computer-controlled PID system to adjust the Peltier's excitation to the measured temperature. The Peltier was applied a reference temperature on its side opposite to the copper block, in the form of water circulating from a regulated water bath. The temperature of the bath could be changed so as to increase the range of temperature available in the copper block. The overall precision of the temperature control system was found to be around 0.01 K.

The sample environment was also controlled in humidity. It was sealed along its length and in contact with two reservoirs at its ends. Air with a controlled humidity was circulated separately in the two reservoirs, which allowed to impose different controlled humidity levels at the sample ends, and therefore to impose a humidity gradient inside it. A picture of the sample holder as it was during the experiment is presented in Fig. 3(b). It features the sample (i) on its holder, the two pairs of plastic tubing (ii) at each end of the sample, and the temperature sensor (iii).

### Experimental protocol

The experiments were initiated in the following way. Prior to the scattering measurements, the samples were maintained at

a temperature of 24°C, with dry air circulating at both ends,

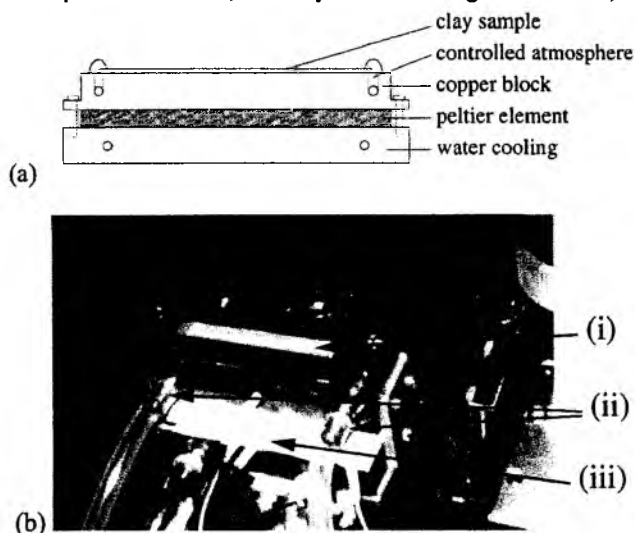


Fig. 3: (a) Side view of the sample holder, with copper block and Peltier element underneath - (b) Photo of the sample environment during an experiment carried out on a sedimented sample. The sedimented sample is isolated from the lab atmosphere by a thin kapton film glued on top of it.

long enough for all scatterers to be at equilibrium under a 1WL hydration state. Reference scattering spectra were then recorded. The spectrum labeled “1WL” in Fig. 4 is an example of such a graph. Temperature was then lowered down to 5°C. Half an hour later, thermal equilibrium was reached and we started circulating humid air at one end of the sample, imposing a humidity gradient across the length of the sample. This was defined as the initial time for water diffusion. Water penetrating the sample came in contact with particles in the 1WL state at a temperature where their equilibrium state is 2WL, hence triggering the displacement of an intercalation front in the sample, along with water diffusion.

Pressure was measured in the chambers at both ends of the samples prior to- and at the end of- the experiment. No significant pressure gradient was measured between the sample ends.

## X-RAY DATA

### Scattering from the nano-layered particles

The one-dimensional scattering spectra display sharp peaks for deviation angles  $2\theta$  corresponding to a Bragg reflection of some of the scatterers in the scattering volume. Apart from peaks from quartz impurities (denoted by “Q” in Fig. 4), these sharp peaks are mostly those characteristic of Bragg planes associated with the particle stacks. In Fig. 4, we show reference spectra for scattering volumes where the scatterers are in the 1WL and 2WL hydration states, and for the two types of samples. The various (00k) orders observed are indicated. Due to form factor effects, some of those orders are extinct. The spectra for the sedimented samples exhibited a large background caused by the silicon glue that we used to seal the top of the samples to the kapton. This was not observed for the powder samples, as they were inside capillary tubes.

The (001) peaks are very weak for the sedimented samples, this is due to some shadowing effect by the copper block at low angle as these samples are actually lying in a trench

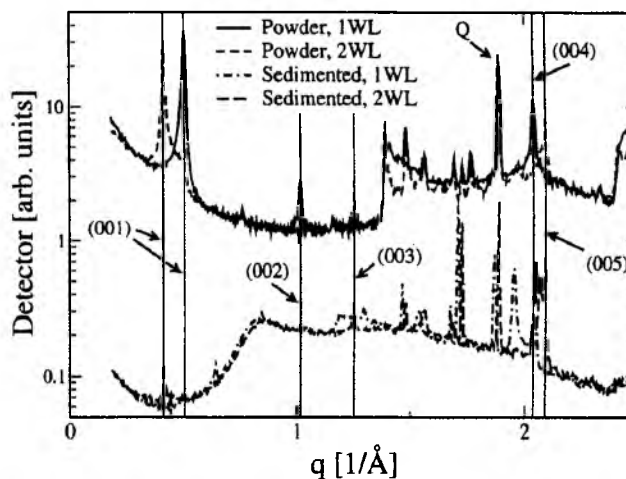


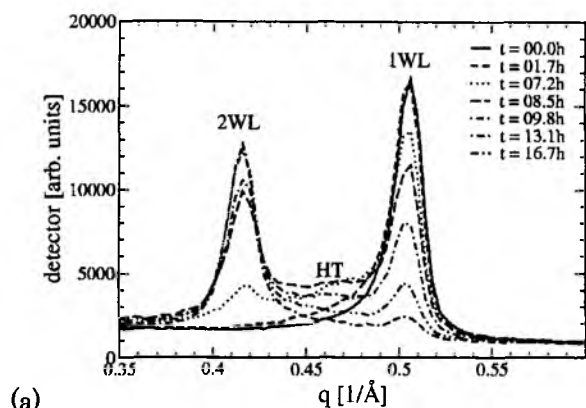
Fig. 4: Scattering spectra as a function of the momentum transfer  $q$  for powder (spectra at the top) and sedimented samples (spectra at the bottom). In each case, two spectra are shown: one recorded at a position where most of the scatterers are in the 1WL hydration state, the other at a position where most are in the 2WL state. The vertical scale is logarithmic, the spectra have been normalized arbitrarily for convenience.

carved onto the top surface of the copper block. For that reason we had to treat higher order peaks when working with the sedimented samples, while for powder samples we could use the first order peaks, which are also the better resolved ones. For that reason we only present, in what follows, data obtained from the powder samples.

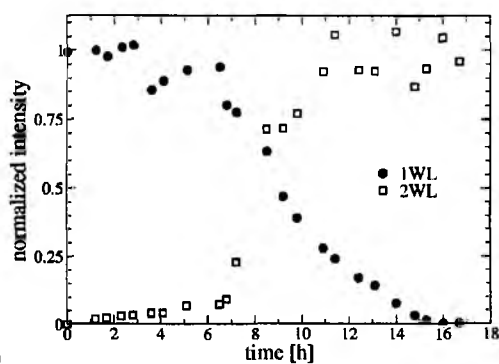
### Hydration transition at a given position

Fig. 5(a) is a close view of the spectrum measured at a position  $l = 7.0$  mm from the wet end of the sample, at different times after the diffusion process has started. The width of the beam was 3 mm. As water diffuses inside the sample, the relative humidity in the scattering volume increases. Consequently, water starts intercalating in some of the scattering particles. This is marked by a decrease in the intensity of the peak characteristic for the pure 1WL hydration state, and the appearance of an asymmetry in its shape. This asymmetry evolves into a broad and low intensity peak that appears between the 1WL and 2WL peaks. This is characteristic of the existence of scatterers in various coexisting mixed Hendricks-Teller intercalation states, with different proportions of 1WL and 2WL spacings inside scatterers<sup>12</sup>. These mixed states progressively blend into the shoulder of the pure 2WL peak that has started appearing after 7 hours. After  $\sim 17$  h, only a pure 2WL peak is observed. We therefore consider that the intercalation front has penetrated in the scattering volume at  $t = 7.0$  h, and left it  $10 \pm 1$  hours later.

From Fig. 5(a), we have plotted the evolution of the relative intensities for the pure 1WL and 2WL peaks as a function of time (see Fig. 5(b)). This was done by first subtracting the background from Fig. 5(a), and then normalizing the amplitudes by those observed when no random intercalation is present. From the intersection of the two curves, we infer that the time at which the mean front position is in the middle of the scattering volume is  $\sim 8.7 \pm 1$  h, at  $l = 7 \pm 1$  mm.



(a)



(b)

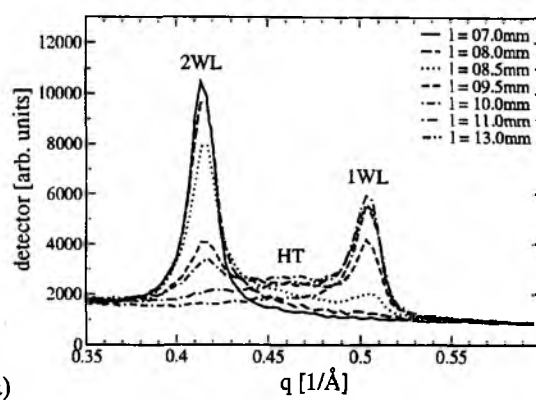
Fig. 5: (a) Close view of the scattering spectra recorded at  $l = 7.0$  mm from the wet end of the sample, at various times between 0 and 16.7 h. As the intercalation travels through the scattering volume, the spectrum continuously moves from a pure 1WL peak to a pure 2WL peak. - (b) Normalized relative intensities of the pure 1WL and 2WL peaks in (a), as a function of time.

#### Hydration transition at a given time

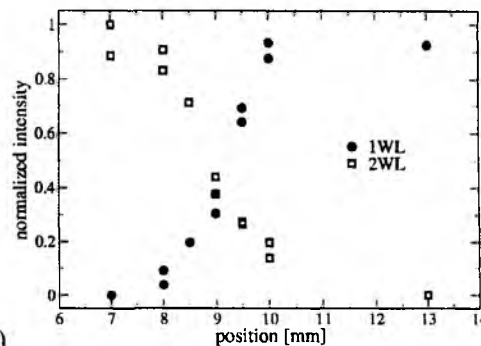
Fig. 6(a) shows the evolution of the 001 peaks at a given time,  $t = 19$  h, and for various positions  $l$  from the wet sample end. When traveling from the wet to the dry end of the sample, a similar transition is observed from the pure 2WL state to the pure 1WL state, through Hendricks-Teller states of random intercalation. In Fig. 6(b), we have plotted the relative intensities of the pure peaks in Fig. 6(a), as a function of the distance  $l$ . This provides us with a “spatial picture” of the intercalation front. However, the apparent width of the front in Fig. 6(b), around 3 mm, results from the convolution of the front profile by the width of the X-ray beam, which in this case was 1 mm. Hence, we can conclude that the intercalation front is quite sharp: less than 2 mm in width. We also observe that the mean spatial position of the front at  $t = 19 \pm 1$  h is  $l = 9.1 \pm 0.5$  mm.

#### DISCUSSION

In each of the two previous sections, we have obtained one estimate of the intercalation front position as a function of time:  $7.0 \pm 1$  mm after  $8.7 \pm 1$  h, and  $9.1 \pm 0.5$  mm after  $19.0 \pm 1$  h. We can use the estimate of the front width (2 mm) obtained in the previous section to obtain two more estimates. Supposing that the front penetrates the scattering volume at the time when the 2WL peak in Fig. 5(a) starts appearing, and taking the beam width into account, we infer a mean



(a)



(b)

Fig. 6: (a) Close view of the scattering spectra recorded at time  $t = 19$  h from the beginning of the water diffusion, and at several distances  $l$  from the wet end of the sample. - (b) Normalized relative intensities of the pure 1WL and 2WL peaks in (a), as a function of  $l$ . A transition from 2WL to 1WL is observed for increasing values of  $l$ .

position of the front of  $4.5 \pm 1$  mm after  $7.2 \pm 1$  h. In the same way we can assume that when the front leaves the scattering volume after  $17 \pm 1$  h, its mean position is  $9.5 \pm 1$  mm. Those 2 points, plus the initial point (0h, 0mm), are plotted in Fig. 7.

How the progression of a sharp intercalation front is related to the penetration of water molecules inside the mesoporosity remains an open question. A possible mechanism would be that the vapor partial pressure in the scattering volume needs to reach a certain triggering value before significant intercalation is observed. The intercalation front would then occur in the vicinity of the iso-humidity line defined by that particular value of the vapor partial pressure. Since there is no pressure difference between the two sample ends, the driving force of the water transport is the gradient of relative humidity, or water partial pressure, along the sample length. The water transport is thus expected to be a diffusive process. Let us consider a standard diffusive process with boundary conditions corresponding to our experimental configuration, that is: (i) a constant humidity difference between the two sample ends, and (ii) an initial configuration where the whole sample is at the lowest humidity. If the sample length is infinite, the solution is well known: the humidity profile has a shape defined by an error function, and its position varies as a square root function of  $t$ ; so does the position of any iso-humidity line. In our experiment, due to the finite sample length, the humidity profile is expected to evolve from a step function at  $t = 0$  to a linear profile between the two boundary values at infinite time.

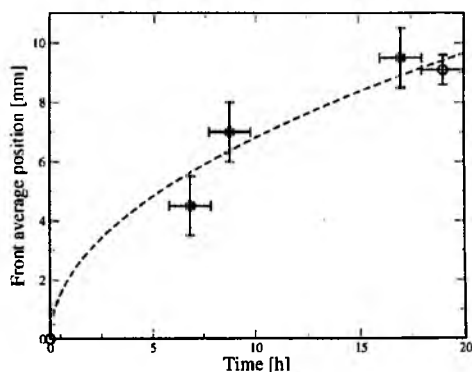


Fig. 7: Position of the mean intercalation front position as a function of time. The dashed line is a fit to the behavior expected from a standard diffusion process, where  $l \sim t^{1/2}$ .

Consequently, if intercalation is triggered by a threshold humidity value  $h_c$ , the intercalation front is expected to stop at the position  $l_c$  where the final humidity profile reaches  $h_c$ . Hence, the evolution of the front position as a function of time does not follow a square root law. However, at initial times, as the dry end of the sample is not "felt" by the water molecules entering at the wet end, this evolution should be close to a square root law. For the data plotted in Fig. 7, the largest probed  $l$  value is smaller than the 4<sup>th</sup> of the overall sample length, hence we believe that the standard diffusive transport through an infinite sample could be a first approximation description. The dashed line in Fig. 7 corresponds to a square root law that best fits the data; in the limit of the large uncertainties, it is consistent with the data.

Let us point out that in our experiment, water molecules that enter the sample do not remain in the mesoporosity, but intercalate into clay particles, which act as a sink for diffusing water. In addition, the subsequent swelling of clay particles modifies the configuration of the porous space, diminishing its porosity. Those two factors should have an impact on the transport, so diffusion process is expected to be slightly different from what is described by a standard diffusion equation. Obviously, uncertainties and data scarcity do not allow addressing that discrepancy in the current study.

### CONCLUSION AND PROSPECTS

We have studied the diffusion of water inside quasi one-dimensional weakly-hydrated samples of Na-fluorohectorite, after imposing different humidity levels at their two ends. We used WAXS measurements to monitor the displacement of an intercalation front as water diffuses in the mesoporosity of the samples. The front was observed to be less than 2mm wide when it reached a distance  $l = 9$ mm from the wet side of the sample. In the range of  $l$  values investigated, its progression as a function of time is in first approximation consistent with a diffusive law for an infinite sample:  $l \sim t^{1/2}$ .

We shall carry out more extended measurements of the intercalation front position as a function of time, in order to get a better description of its displacement in time. The use of a micro-focus beam, allowing the removal of the uncertainty due to the beam size, is planned.

In order to better understand the connection between the intercalation front and the diffusion of water in the mesoporous space, we plan to precisely determine which

relative humidity value (or vapor partial pressure value) triggers the intercalation of a second layer of water. This shall be done through carefully temperature- and humidity-controlled intercalation experiments on a very small amount of clay powder, with gravimetry and wide angle X-ray scattering measurements. With those measurements coupled to microfocus WAXS diffusion experiments, we eventually hope to be able to confront our data to theories for anomalous scattering<sup>13-14</sup>, like in a recent study on related systems<sup>15</sup>.

The results presented here were obtained on powder samples. For reasons explained earlier, sedimented samples, where clay particles exhibit a marked alignment along the horizontal plane, did not provide data where the 001 peaks could be analyzed. Another prospect of the study is to solve this technical problem in order to compare the typical diffusion time scale for those samples, as opposed to the isotropic samples.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the staff at LNLS for their technical support during the WAXS experiments. We also acknowledge helpful discussions with Kenneth D. Knudsen. This work is supported by the Research Council of Norway (RCN) through funding granted in the framework of the RCN Nanomat Program and the RCN Strategic University Program.

### REFERENCES

- 1) Karivatna, P. D., Pinnavaia, T. J., Shroeder P. A. (1996) *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (12), 1897-1906.
- 2) Di Masi, E., Fossum, J. O., Gog T., Venkataram, C. (2001) *Phys. Rev. E*, **64**(6), 061704.
- 3) Skipper, N. T., Soper, A. K., McConnell, J. D. C., Refson, K. (1990) *Chem. Phys. Lett.*, **166** (2), 141-145.
- 4) Skipper, N. T., Soper, A. K., McConnell, J. D. C. (1991) *J. Chem. Phys.*, **94** (8), 5751-5760.
- 5) Skipper, N. T., Refson, K., McConnell, J. D. C. (1991) *J. Chem. Phys.*, **94** (11), 7434-7445.
- 6) da Silva, G. J., Fossum, J. O., Di Masi, E., Måløy, K. J., Lutnæs, S. B (2002) *Phys. Rev. E*, **66**(1), 011303.
- 7) da Silva, G. J., Fossum, J. O., Di Masi, E., Måløy, K. J. (2003) *Phys. Rev. B*, **67**(1), 094114.
- 8) Hugues, P., McDonald, E., Halse, E., Leone B., Smith, E. (1995) *Phys. Rev. B*, **51** (17), 11332-11338.
- 9) Hugues, P., McDonald, E., Smith, E. (1996) *J. Mag. Res. Ser. A*, **121** (2), 147.
- 10) Knudsen, K. D., Fossum, J. O., Helgesen, G., Haakestad, M. (2004) *Physica B*, **352**, 247-258.
- 11) Méheust, Y., Fossum, J. O., Knudsen, K. D., Måløy, K. J., Helgesen, G. (2005), Preprint to be submitted.
- 12) Méheust, Y., Fossum, J. O., da Silva, G. J., Knudsen, K. D., Måløy, K. J. (2005), Preprint to be submitted
- 13) Metzler, R., Nonnenmacher, T. F. (2002) *Chem. Phys.*, **284**, 67 (2002).
- 14) Vargas, W. L., Palacio, L. E., Dominguez, D. M. (2003) *Phys. Rev. E*, **67**, 026314 (2003).
- 15) de Azevêdo, E. N., de Souza, R. E., Engelsberg, M. (2005), Preprint to be submitted.



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Physica B 370 (2005) 90–98

PHYSICA B

[www.elsevier.com/locate/physb](http://www.elsevier.com/locate/physb)

## Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study

G. Løvoll<sup>a</sup>, B. Sandnes<sup>a</sup>, Y. Méheust<sup>c</sup>, K.J. Måløy<sup>a</sup>, J.O. Fossum<sup>b,\*</sup>,  
G.J. da Silva<sup>d</sup>, M.S.P. Mundim<sup>d</sup>, R. Droppa Jr.<sup>e</sup>, D.M. Fonseca<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, University of Oslo, Pb. 1048 Blindern, NO-0316 Oslo, Norway

<sup>b</sup>Department of Physics, University of Oslo, Sem Scelandsvei 24, 0371 Oslo, Norway

<sup>c</sup>Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Høgskoleringen 5, NO-7491, Norway

<sup>d</sup>Department of Physics, University of Brasilia, Brazil

<sup>e</sup>LNLS, Campinas, Brazil

Received 14 June 2005; received in revised form 1 September 2005; accepted 1 September 2005

### Abstract

We performed synchrotron X-ray scattering studies of the dynamics of the water intercalation front in a Na-Fluorohectorite clay. Like other smectite clays, fluorohectorite particles can swell due to intercalation of successive water layers. Monitoring the intensities of Bragg peaks of the known 1- and 2-water-layer hydration states at different positions in the sample enabled spatial and temporal measurement of the proportions of the different hydration states. From experiments with controlled temperature and an imposed humidity gradient on a quasi one-dimensional powder sample, we were able to localize the intercalation front and demonstrate that the width of this front was smaller than 2 mm after penetrating 9 mm into the sample. The speed at which the intercalation front advanced through the sample during the diffusion process was shown to decrease with time. The diffraction signature of random water intercalation in the vicinity of the intercalation front also provided information on the changes in the water content of the mesopores around clay particles.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 66.30.Pa; 61.10.Eq; 61.43.Gt; 71.20.Tx

Keywords: Clay; Diffusion; Nano-layered materials; Water intercalation; WAXS

\*Corresponding author. Tel.: +47 22 85 64 44;  
fax: +47 22 85 64 22.

E-mail addresses: [bsand@fys.uio.no](mailto:bsand@fys.uio.no) (B. Sandnes),  
[Jon.Fossum@phys.ntnu.no](mailto:Jon.Fossum@phys.ntnu.no) (J.O. Fossum).

### 1. Introduction

Nano-layered silicates, or clays, have been widely studied and discussed as geological materials, and

0921-4526/\$ - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.physb.2005.09.026

many industrial uses of clays are based on history and phenomenological knowledge [1,2]. Yet there are many open questions regarding static and dynamic properties of clays in relation to their nano-structure. Clays in the dispersed form are considered as plate-shaped physical colloidal particles in suspension [3]. Clays in the solid form may, on the other hand, be viewed as intercalation compounds [4] within the general context of “nano sandwiches” [5]. The fundamental building block of all clays is a layered silicate mesostructure. The silicate sheets of the so-called 2:1 smectite clays in general consist of three atomic layers: one metal hydroxide layer sandwiched in between two identical silicon tetrahedral oxide layers. The thickness of each sheet is  $\sim 1$  nm with a negative surface charge and a smaller positive edge charge. In the dehydrated state these sheets stack, like decks of cards, by sharing charge-compensating cations. The ability to intercalate guest species results in a “nano-porous” material where the plate separation can to some extent be controlled. This makes fundamental studies of clay important as one of the possible building blocks in future nanotechnologies [5,6]. Clays in the dehydrated state have the ability to swell by absorbing water between the silica sheets. In this case, successive monolayers of water are absorbed between the silica sheets, thus pushing the silica sheets apart. The stepwise process of swelling originates in molecular packing effects [7–10].

In this paper we report the results of in situ X-ray diffraction experiments on the dehydrated synthetic smectite clay Na-Fluorohectorite (Na-FH) [11] at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (Campinas, Brazil). Na-FH has the chemical formula  $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{2.4}\text{Li}_{0.6})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  per half unit cell [12], and is a polydisperse clay with platelet diameters ranging from a few nm up to  $\sim 10 \mu\text{m}$  [12]. For Na-FH, the intercalation process does not go beyond a few monolayers of water. This is due to the high negative surface charge of fluorohectorite, which is about  $1.2 e^-$  / unit cell. In comparison, the smectites montmorillonite and laponite have surface charges of about  $0.6 e^-$  / unit cell and  $0.4 e^-$  / unit cell, respectively [12]. Thus for both montmorillonite and laponite the basic building blocks in pure water are platelet

shaped nanoparticles of about 1 nm thickness, whereas the basic particles of fluorohectorite are stacked platelet nanoparticles with thickness of about 100 nm and thus about 100 platelets in each stack [13]. Water may intercalate into the stacked particles in fluorohectorite monolayer by monolayer, up to 3 monolayers, depending on the intercalated ion [14].

For Na-FH, the intercalation of water molecules between the individual clay platelets is governed by the temperature and the vapor partial pressure in the surrounding pore-space atmosphere. Depending on the temperature and on the ambient humidity level, it has three stable hydration states [11], whose structure is denoted as consisting of 0, 1 or 2 intercalated monolayers of water (0WL, 1WL or 2WL) between the silicate platelets. The corresponding basal spacings of the nano-sandwiches are 1.0, 1.2 and 1.5 nm for the 0WL, 1WL and 2WL intercalation states, respectively [11]. Earlier studies on Na-FH have focused on structure characterization [11], and the dependence on temperature and humidity conditions of the hydration states [15]. In this study we focus on the dynamical process of water diffusing into a Na-FH material confined in a quasi one-dimensional geometry across which a humidity gradient has been imposed. The changing hydration states are monitored by measuring the Bragg peak signatures of the different water layers as the water vapor concentration in the pore space increases. These results provide information on the shape of the intercalation state profile within the sample, and on the time dependent position of the intercalation front as it progresses through the clay material. To our knowledge, it is the first time that Wide Angle X-ray Scattering is used as a local probe to study transport at the macroscale. Previous studies of such transport processes have relied on NMR techniques [16,17]. A comparison with what was observed in those studies was one of the initial motivations of the present study.

## 2. Experimental methods

Synchrotron X-ray scattering measurements were carried out at the D12A-XRD1 beamline at

LNLS (the Brazilian Synchrotron Laboratory). This beamline is dedicated to hard X-ray diffraction experiments and is composed basically of a vertically focusing Rh-coated X-ray mirror, a Si(1 1 1) two-crystal monochromator with horizontally sagittal focusing, a home-made theta-2theta diffractometer built in a vacuum chamber, a 3-circle Huber diffractometer, and Tl activated NaI scintillation detectors. In the present experiments, beam cross-sections of both  $3 \times 1 \text{ mm}^2$  and  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  were used (width  $\times$  height). The photon energy was 10.4 keV with  $E/\Delta E = 1170$ . The sample cell was mounted on the Huber diffractometer.

The clay sample was made from synthetic fluorohectorite (Corning Inc., New York). The raw material was processed by dissolving clay powder in deionized water with subsequent stirring for several days. In order to make pure sodium fluorohectorite (Na-FH) samples, an ion exchange method was used.  $\text{Na}^+$  in the form of NaCl was added to the clay suspension in an amount of approximately 10 times the interlayer charge [12]. Due to the added salt, the suspension flocculated, and after stirring for about two weeks, the supernatant was removed. The flocculated clay was then placed in dialysis membranes, and excess ions were removed by dialysis where the deionized water was exchanged every second day. A check on this procedure was made by adding  $\text{AgNO}_3$  to detect possible  $\text{Cl}^-$  ions, which would precipitate as insoluble  $\text{AgCl}$ . The flocculated sediment was then heated for 6 h at  $120^\circ\text{C}$  so as to remove its water content. The resultant powder was grinded in a mortar, which destroyed the clusters inherited from the earlier particle flocculation.

The clay sample was prepared for the synchrotron experiments by filling Na-FH powder in an X-ray glass capillary. The tube was 2 mm in diameter with a wall thickness of 0.01 mm and was open at both ends. A humidity- and temperature-controlled sample holder was custom-made for the experiments (Fig. 1). The capillary containing the clay powder was attached to the temperature-controlled copper block using heat conducting paste.

During the experiment the temperature of the sample holder was measured close to the sample

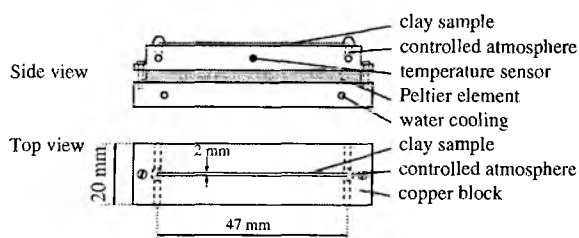


Fig. 1. Side and top view of the humidity- and temperature-controlled sample holder. A humidity gradient was imposed by exposing each end of the sample to different controlled humidity levels.

centrally in the copper block using a thermistor sensor. Temperature control of the sample was achieved by mounting the copper block on Peltier heating/cooling elements (see Fig. 1). A PID control program updated the excitation of the Peltier elements according to the measured temperature feedback signal. A variable temperature heat sink was provided for the Peltier elements by circulating water from an additional water temperature regulator through channels drilled in the lower copper block indicated in the figure. The temperature control system maintained the measured temperature,  $T_{\text{sample}}$ , constant to within 0.01 K in the relevant temperature range.

A humidity gradient was imposed across the sample by exposing the two open ends of the capillary tube to chambers with different humidities. The humidity levels were controlled by circulating air with controlled humidity through channels drilled at opposite sides of the sample holder (see Fig. 1). In the experiments presented here, one end was kept dry by filtering air through silica gel, while the other end was kept at 99% RH by circulating air above a saturated  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -water solution.

The sample holder was mounted on an xyz-stage for precise and reproducible positioning of the sample in the beam path. The differential pressure between the opposite chambers was measured during the experiment to ensure that no pressure gradient existed that would influence the diffusion process. Relative humidity sensors were placed close to the outlet air



channels as a check on the imposed humidity gradient.

Prior to the experiment, the sample was maintained at equilibrium with all clay particles in the same intercalation state: 1WL at  $T_{\text{sample}} = 24^\circ\text{C}$ . Reference diffraction spectra were taken, and the temperature was subsequently lowered to  $5^\circ\text{C}$  with dry air circulating at both ends of the sample. Thermal equilibrium was reached, and 30 min later the humidity gradient was imposed by circulating saturated air at one end of the sample. This moment marks the start of the diffusion/intercalation experiment,  $t \equiv 0$ .

The water vapor supplied at the humid side starts to penetrate the sample by diffusing through the pore space between the clay particles. As the pore space vapor concentration increases due to this diffusion, a subsequent process of water intercalation into the individual stacked platelet clay particles is triggered (at this temperature the equilibrium hydration state is 2WL for sufficiently high ambient humidity). By collecting diffraction spectra at different times and distances  $l$  from the humid side of the sample we could follow the dynamics of the intercalation front in the sample. Fig. 2 shows the scattering geometry including a cross-section of the sample, the incoming wave vector  $\vec{k}$ , the scattered wave  $\vec{k}'$  and the scattering vector  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . The direction of the diffusion process is along the length of the capillary cylinder illustrated in the top view in Fig. 2.

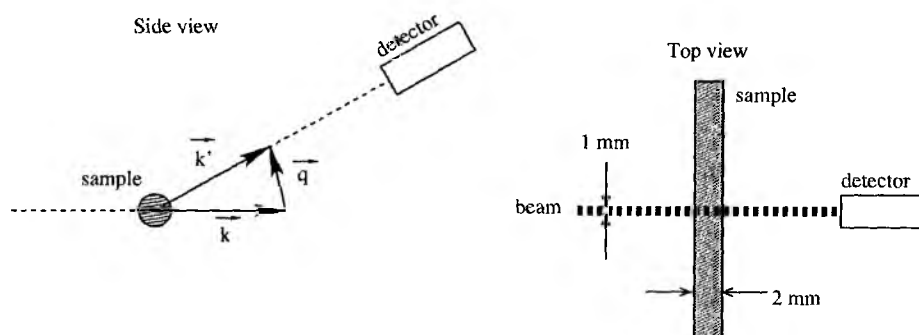


Fig. 2. Sketch of the scattering geometry, showing a cross-section (side view) of the clay powder sample, the incoming wave vector  $\vec{k}$ , the scattered wave vector  $\vec{k}'$  and the scattering vector  $\vec{q}$ . The right-hand side of the figure shows a top view of the sample contained in the capillary tube, where the diffusion process occurs along the length of the tube as a result of the difference in humidity level imposed on the opposite ends of the cylinder. The horizontal width of the X-ray beam was alternated between 3 and 1 mm (see text).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Platelet separation and water intercalation

Fig. 3(a) illustrates one-dimensional diffraction spectras measured with the Na-FH powder in different states of hydration. The solid line shows the clay powder with one water layer intercalated taken at time  $t = 0.0$  h ( $T_{\text{sample}} = 5^\circ\text{C}$ ). The dashed line shows the diffraction spectrum at the same position ( $l = 7.0$  mm) taken at  $t = 17.1$  h, after a second water layer had intercalated the clay particles. Several orders of Bragg peaks for both the 1WL and 2WL hydration states are identified and labeled in the figure. We can also identify a quartz peak (labeled  $Q$ ) and a peak which is due to scattering related to periodicity along a direction different from that of the stacking direction [18] (labeled “inplane”). Fig. 3(b) shows a close up view of the position of the (001) Bragg peak with one and two intercalated water layers. In our data the peaks were found at  $0.51$  and  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$  for the 1WL and 2WL peaks, respectively, which corresponds to platelet separations  $12.4$  and  $15.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . The results are in good agreement with previous measurements on similar pressed and sedimented Na-FH samples [11,15,20].

No spontaneous transition from the 1WL hydration state to the 2WL state was observed as the sample temperature was reduced from  $24^\circ\text{C}$  to  $5^\circ\text{C}$  before the external humidity difference was

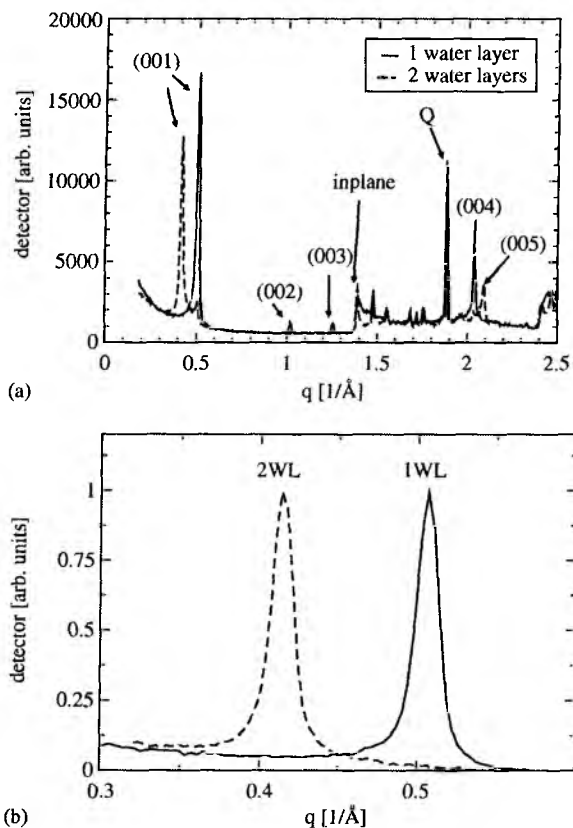


Fig. 3. (a) Diffraction spectra for the Na-FH sample with 1 and 2 intercalated water layers. The “inplane” peak is due to scattering related to periodicity along a direction different from that of the stacking direction. (b) Close up view of the normalized (001) Bragg peak for 1 and 2 intercalated water layers (WL).

imposed. (Comparison of reference scan with scan taken at  $t = 0.0$  h). This indicates that the water vapor concentration initially in the pore space is not high enough to ensure immediate transition to the 2WL state. This water has to enter from the boundaries of the sample.

### 3.2. Dynamics of the intercalation front

By recording diffraction spectra at different positions and at different times we are able to monitor the evolution of the different hydration states of the clay particles as water diffuses into the sample. Fig. 4 shows the evolution of the (001) Bragg peak during water diffusion. Fig. 4(a) shows

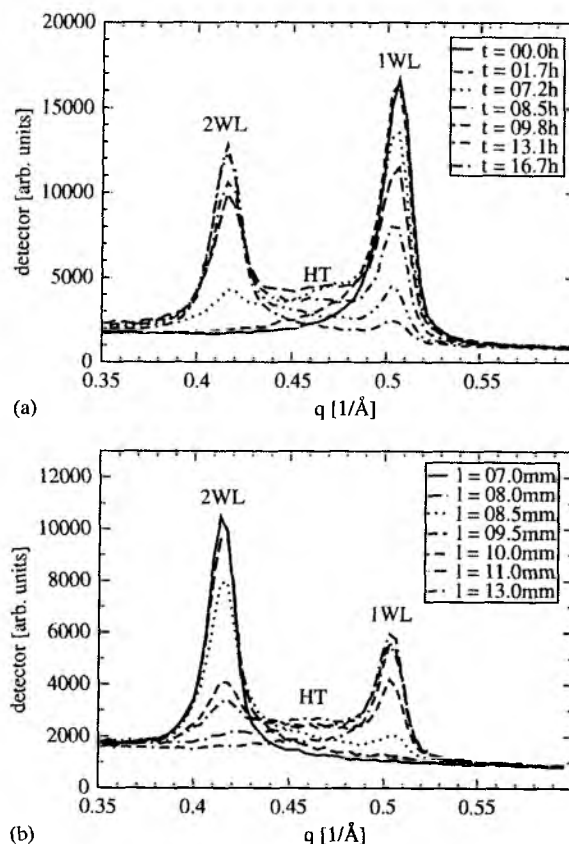


Fig. 4. Intercalation dynamics during water vapor diffusion in the Na-FH powder confined in the capillary tube. (a) Time evolution for the (001) peaks at position 7 mm from the wet side of sample (beam width = 3 mm). (b) Position scan for the (001) peak near the wet side of the sample. The series were obtained at a “fixed” time when water had diffused well into the sample, at about 20 h from the start of the experiment (beam width = 1 mm). The broad area between the two Bragg peaks labeled “HT” is the signature of grains with “Hendricks–Teller” mixed-intercalation states [19,21].

the (001) peak as a function of time measured close to the humid side of the sample at  $l = 7.0$  mm. Fig. 4(b) shows the diffraction scans measured at different distances  $l$  from the humid side of the sample at a fixed time  $t \sim 19$  h after the start of the experiment.

If we look closer at the time evolution in Fig. 4(a), we see that it follows a scheme consistent with transient Hendricks–Teller mixed-intercalation states during the hydration transition [19]. We start the experiment with a pure 1WL hydration

state, i.e., all particles in the scattering volume are in the pure 1WL hydration state. After some time ( $\sim 1.5$  h in this case), the shape of the Bragg peak changes, it becomes asymmetric. The shoulder appearing on the left-hand side of the peak is the sign that Hendricks–Teller states of mixed intercalation [21] with a small proportion of 2 water layers-spacing in the nano-stacks have appeared. We interpret this as a signature of increasing humidity in the scattering volume as the diffusion front enters the mesoporosity around the clay scatterers. As time passes, the asymmetry of the (001) 1WL Bragg peak becomes more pronounced, and a broad intensity distribution develops in-between the positions for the 1WL and 2WL peaks. This means that a large number of clay particles in the scattering volume contain a significant proportion of 2WL spacings. After  $\sim 7$  h, the (001) Bragg peak for the 2WL intercalation state has developed, i.e., some of the clay particles in the scattering volume have reached a pure 2WL hydration state. The broad distribution in-between the pure 1WL and 2WL peaks, characteristic of a coexistence of various mixed-intercalation states, remains until all scatterers are in the 2WL hydration state (the 1WL peak has then completely disappeared). At this stage ( $\sim 17$  h) we can say that the intercalation front has passed the scattering volume.

If we look at the spatial data in Fig. 4(b), we observe a similar pattern of transition between intercalation states, now at a fixed time where the length of the sample is scanned. In the position closest to the humid side ( $l = 7.0$  mm) all particles in the scattering volume are in the 2WL hydration state. Moving away from the humid side we first observe a less symmetric 2WL peak indicating traces of random intercalation states, at  $l = 8.0 \pm 0.5$  mm the 1WL peak appears in the scattering volume, and it becomes more intense as we move away from the humid side of the sample. At  $l = 11.0 \pm 0.5$  mm the 2WL peak was no longer in the scattering volume.

Based on the peak intensities of the two (001) peaks shown in Fig. 4 we could measure the relative (001) peak intensities for the two intercalation states as function of time and space. We calculated the relative intensity of the (001) Bragg

peak by subtracting the background and normalizing with the measured peak intensities when no random intercalation was present. Fig. 5 shows the relative peak intensities for the 1WL and 2WL (001) Bragg peak as function of time from the start of the experiment (a), and as function of distance  $l$  from the humid end of the sample (b).

The time evolution for one position plotted in Figs. 4(a) and 5(a) provides some information on the speed at which the intercalation front advances through the clay sample. In this case the width of the beam is 3 mm, and the center of the scattering volume is 7.0 mm from the high humidity side of the sample. The intercalation front is here defined as the boundary of the region where pure 2WL

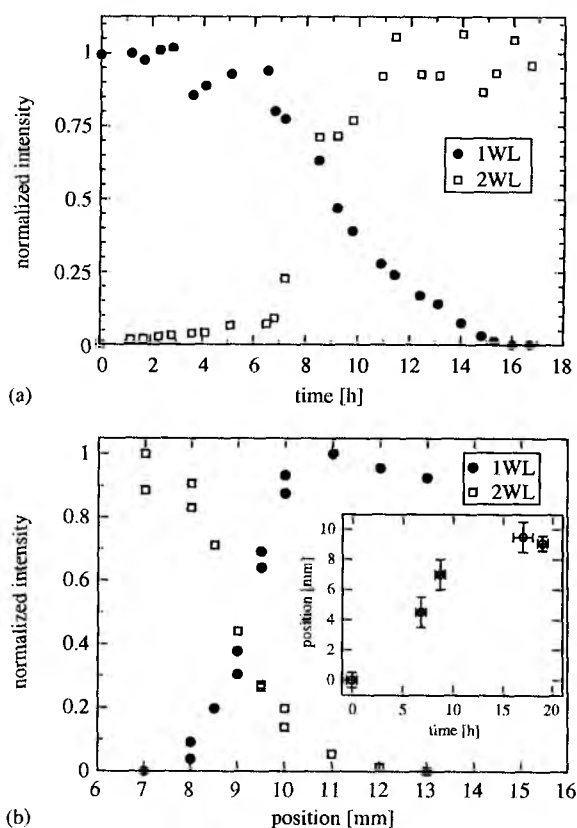


Fig. 5. Normalized 1 and 2WL peak intensities during the hydration transition in the Na-FH sample: (a) as function of time at  $l = 7$  mm from the wet side of the sample; (b) as a function of distance  $l$  from the wet end of the sample at  $t \approx 19$  h from the start of the experiment. Inset: Position of the intercalation front plotted as a function of time.

hydration states exist and its position is measured by monitoring the appearance of a distinct 2WL peak in the diffraction spectra. The intercalation front is observed to reach the scattering volume at  $t = 6.8 \pm 0.5$  h, it progresses through, and leaves the scattering volume at  $t = 17 \pm 1$  h. The intercalation front, head and tail included, has thus used an estimated  $\sim 10$  h to move through the 3 mm scattering volume at this particular position ( $l = 7.0$  mm).

Fig. 5(b) shows the normalized intensities of the 1WL and 2WL Bragg peaks as a function of distance from the high humidity side of the sample measured approximately 19 h after the start of the experiment. The (horizontal) width of the beam was in this case reduced to 1 mm in order to localize the front with higher resolution. The figure reveals a relatively sharp intercalation front, where the transition from the 1WL hydration state to the 2WL hydration state occurs within  $\sim 3$  mm of the plot (between 8 and 11 mm). Considering that this apparent width results from a convolution of the 1 mm beam with the front profile, we conclude that the actual width of the intercalation front is smaller than 2 mm.

From the transition profiles in Fig. 5(b) we can locate the position of the center of the intercalation front at  $9.1 \pm 0.5$  mm at time  $t = 19.0 \pm 0.5$  h. Additional position/time data points are given by the estimated times for when the front entered and left the scattering volume positioned at 7 mm as discussed earlier (see e.g. Fig. 5(a)). The corresponding positions are given by adding half the front width to the edges of the scattering volume (assuming the front width remains  $\sim 2$  mm during the experiment). A last data point can be obtained from 5(a) by placing the mid-point of the transition occurring at  $8.7 \pm 0.5$  h in the center of the scattering volume ( $l = 7.0 \pm 0.5$  mm). The inset in Fig. 5(b) shows these intercalation front positions plotted as a function of time, and although considerable uncertainty is associated with these data points, the figure indicates that the speed of the intercalation front decreases with time as it penetrates further into the sample.

The diffusion of water vapor in the pore space between the clay particles is expected to result in a

concentration profile that gradually becomes flatter with time, such that after some time it appears stretched out between the boundaries of the sample. This is suggested both by our observation of traces of mixed-intercalation states over 5 h ahead of the intercalation front, and by other studies on comparable systems [16,17]. The expected low gradient in the vapor concentration is in contrast to the observed “sharpness” of the intercalation front after  $\sim 19$  h, which suggests that the platelet intercalation front does not follow the diffusion gradient of vapor in the pore space. At this point the intercalation front is confined within 2 mm of the sample, while the diffusion profile necessarily stretches from the edge of the sample and beyond the edge of the intercalation front at  $\sim 11$  mm.

There can be several mechanisms that give rise to such an abrupt transition between hydration states as a function of position within the clay sample. One possible scenario is that the intercalation process depends sensitively on the vapor partial pressure, such that a relatively small increase in the vapor concentration at some point would produce a large increase in the nucleation rate of new platelet intercalations. Thereby only a small number of intercalation events would take place until the vapor concentration in the surrounding pore space atmosphere reaches what appears as a critical value. The intercalation front would in this case advance at the speed of this concentration level which is governed by the vapor diffusion in the porous medium and availability of water. Our observation of an intercalation front speed that decreases with time is as such consistent with a diffusion related process characterized by a length/time relationship of  $l \propto t^{1/2}$ . Such a square root law is expected for a displacement described by a standard diffusion equation in a geometry where the sample has an infinite length. For initial times, where the diffusion front is far away from the dry sample end, it can be considered as a good approximation for a standard diffusion process along a finite sample.

For the diffusion/intercalation process as a whole, we propose that water diffuses through the pore space in the clay powder at a rate governed by the effective diffusion constant of

water vapor in air confined within the porous material. The diffusion front is followed by a much sharper intercalation front where a second monolayer of water molecules penetrates the stacked platelet structure of the Na–FH particles. The diffusive transport of water vapor in the pore space is modified by the intercalation process since the clay particles act as a sink for the supplied water during intercalation. Water intercalation causes the clay to swell, and this is also expected to influence the diffusive transport since it results in a reduction of the pore space volume available for diffusion.

The exact nature of the intercalation process, specifically how the rate of new intercalation events depends on the combined effects of temperature and vapor partial pressure, remains to be investigated further. Also, a subject for further studies is to determine quantitatively the relationship between the vapor transport in the porous network and the intercalation process. In other words, to define a characteristic law that describes the macroscopic spatial diffusion/intercalation process as outlined in the previous paragraph.

#### 4. Conclusion

The spatial dynamics of water intercalation in dry Na–Fluorohectorite clay was studied using synchrotron X-ray diffraction. Na–FH powder contained in a capillary tube was temperature-controlled and exposed to humid and dry atmospheres on opposite ends. The intercalation of water between the clay platelets as water diffused through the sample was monitored by measuring the known Bragg peaks of the 1 and 2 intercalated water layer states as functions of space and time. In these experiments we were able to localize and follow the intercalation front and demonstrate that the front was less than 2 mm wide after penetrating ~9 mm into the sample ~19 h after the start of the experiment. One possible explanation for the observed abrupt transition between hydration states is that the intercalation process depends sensitively on the vapor partial pressure in the pore space. We also see the signature of random water

intercalation in the intercalation front, which is manifested as a broad Hendricks–Teller peak between the known Bragg peaks in the diffraction spectrum.

Future studies should focus on prolonged measurements of both the intercalation front and the vapor diffusion profile within the clay material as a function of time at different positions within the sample. Improved spatial resolution could be achieved through the use of a synchrotron micro-focus system. A more detailed understanding of the intercalation process could be gained from scattering experiments on small samples exposed to well controlled and adjustable vapor concentrations.

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge technical support from the LNLS staff while performing the scattering experiments, as well as K.D. Knudsen for helpful discussions. This research is supported by the RCN (The Research Council of Norway) through the Synchrotron Program, Project number 138368/V30, through the RCN NANOMAT program, project numbers 158541 and 163558/S10, through the RCN SUP (Strategic University Program) number 115185/420, and also through the RCN projects 148865/V30 and 152426/V30.

#### References

- [1] B. Velde, *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall, London, 1992.
- [2] R.E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, New York, 1998.
- [3] H. van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Interscience, New York, 1977.
- [4] S. Solin, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 89.
- [5] C. Oriakhi, *Chem. Britain* 34 (11) (1998) 59.
- [6] J.O. Fossum, *Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality*, Kluwer Academic, Amsterdam, 2000.
- [7] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, second ed., Academic, London, 1992.
- [8] N.T. Skipper, A.K. Soper, J.D.C. McConnell, K. Refson, *Chem. Phys. Lett.* 166 (2) (1990) 141.
- [9] N.T. Skipper, A.K. Soper, J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* 94 (8) (1991) 5751.

- [10] N.T. Skipper, K. Refson, J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* 94 (11) (1991) 7434.
- [11] G.J. da Silva, J.O. Fossum, E. DiMasi, K.J. Måløy, S.B. Lutnæs, *Phys. Rev. E* 66 (1) (2002) 011303.
- [12] P.D. Karivatna, T.J. Pinnavaia, P.A. Schroeder, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (12) (1996) 1897.
- [13] E. DiMasi, J.O. Fossum, T. Gog, C. Venkataraman, *Phys. Rev. E* 64 (6) (2001) 061704.
- [14] J.O. Fossum, E. Gudding, D.D.M. Fonseca, Y. Méheust, E. DiMasi, T. Gog, C. Venkataraman, *Energy* 30 (6) (2005) 873.
- [15] G. da Silva, J. Fossum, E. DiMasi, K. Måløy, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 094114.
- [16] P. Hughes, P. McDonald, M. Halse, B. Leone, E. Smith, *Phys. Rev. B* 51 (17) (1995) 11332.
- [17] P. Hughes, P. McDonald, E. Smith, *J. Magn. Reson. Ser. A* 121 (2) (1996) 147.
- [18] Y. Méheust, J.O. Fossum, K.D. Knudsen, K.J. Måløy, G. Helgesen, Mesostructural changes in a clay intercalation compound during hydration transition, 2005, preprint to be published.
- [19] Y. Méheust, J.O. Fossum, G.J. da Silva, K.D. Knudsen, K.J. Måløy, G. Helgesen, Hendricks–Teller analysis of the intercalation transition in a fluorohectorite clay, 2005, preprint to be published.
- [20] K. Knudsen, J. Fossum, G. Helgesen, M. Haakestad, *Phys. B* 352 (2004) 247.
- [21] S. Hendricks, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 10 (3) (1942) 147.

## Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-hydrated Clay Sample

Y. MÉHEUST<sup>a,\*</sup>, B. SANDNES<sup>b</sup>, G. LØVOLL<sup>b</sup>, K. J. MÅLØY<sup>b</sup>, J. O. FOSSUM<sup>a</sup>,  
G. J. DA SILVA<sup>c</sup>, M. S. P. MUNDIM<sup>c</sup>, R. DROPPA<sup>d</sup> and D. d. MIRANDA FONSECA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Hoegskoleringen 5, NO-7491 Trondheim, Norway

<sup>b</sup> Physics Department, University of Oslo, Postboks 1048 Blindern, NO-0316 Oslo, Norway

<sup>c</sup> Physics Department, University of Brasilia, Caixa Postal 04455, 70919-970 Brasilia – DF, Brazil

<sup>d</sup> The Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS), Caixa Postal 6192, CEP 13084-971 Campinas – SP, Brazil

(Received August 23, 2005. Accepted December 28, 2005)

### ABSTRACT

We study the diffusion of water in weakly-hydrated samples of the smectite clay Na-fluorohectorite. The quasi one-dimensional samples are dry compounds of nano-layered particles consisting of ~ 80 silicate platelets. Water diffuses into a sample through the mesoporosity in between the particles, and can subsequently intercalate into the adjacent particles. The samples are placed under controlled temperature. They are initially under low humidity conditions, with all particles in a 1WL intercalation state. We then impose a high humidity at one sample end, triggering water penetration along the sample length. We monitor the progression of the humidity front by monitoring the intercalation state of the particles in space and time. This is done by determining the characteristic spacing of the nano-layered particles in situ, from synchrotron wide-angle X-ray scattering measurements. The spatial width of the intercalation front is observed to be smaller than 2mm, while its velocity decreases with time, as expected from a diffusion process.

Key words: Smectite, Nano-layered material, Water diffusion, Intercalation, WAXS

### INTRODUCTION

Fluorohectorite is a synthetic smectite with formula  $X_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  per half unit cell, where X is a cation (Na, Ni, Li, Fe). It is polydisperse, with platelets sizes ranging from a few tenth of nm up to a few micrometers, and has a large surface charge<sup>1)</sup> (1.2 e- per unit cell, against 0.6 for montmorillonite) which causes platelets to remain stacked in water suspensions, even in low saline environment. These stacks are strengthened by the presence of the intercalated cation X, which is shared by two adjacent silica sheets in the stack. They contain on average around 80 platelets<sup>2)</sup>. As for natural smectites, water molecules can also intercalate inside these nano-layered particles, causing them to swell in a stepwise molecular packing process<sup>3-5)</sup> where some configurations are thermodynamically favoured and interpreted as “water layers” successively intercalated in the stacks.

For Na-fluorohectorite (X=Na), which we study here, we observed no more than 3 intercalated water layers<sup>6)</sup>. The hydration state of a nanolayered particle depends on the temperature and surrounding humidity. Characteristic platelet separation<sup>6)</sup> ( $d=1.0, 1.2$  and  $1.5$  nm) and transition temperatures<sup>7)</sup> under conditions of low (~5 %) and high (~98 %) relative humidity have been determined for the three hydration states, respectively.

In this paper we study the macroscopic diffusion of water into weakly hydrated Na-fluorohectorite samples. These samples, obtained by dehydration of water suspensions, are dry assemblies of the nano-layered particles described above. Water diffuses inside of them through the mesoporosity in between the particles. Applying a gradient of vapor partial pressure between the two ends of quasi-dimensional samples, we study this water diffusion, at the macroscopic scale. Depending on the temperature, a particle inside the assembly is likely to swell as the water diffusion front reaches it, due to the increase in the humidity level of the surrounding



Fig. 1: 2D view of the sedimented samples' geometry. The mesoporous space is denoted by the gray shading. The clay particles have their silica sheets oriented along the horizontal direction, on average. The RMS deviation for the alignment of individual particles from this mean orientation is between 15 and 16.5°<sup>10</sup>.

mesoporous space. Under those conditions, the diffusion of water through the mesoporous space goes along with the progression of an intercalation (or swelling) front inside the sample. We monitor the progression of this intercalation front by repeatedly recording the characteristic platelet separation,  $d$ , at distances regularly spaced from the wet sample end. The value for  $d$  is obtained from in situ wide angle X-ray scattering measurements.

Many studies of water transport in a porous medium have used NMR<sup>8,9</sup>. This is to our knowledge the first study of such a system using wide angle X-ray scattering.

### SAMPLES

The samples were prepared in the following way. Raw fluorohectorite powder was purchased from Corning Inc. (New York). It was dissolved in deionized water; the suspension was stirred for several days. NaCl was then added in an amount  $\sim 10$  times larger than the estimated amount of interlayer charges in the suspensions, so as to force the replacement of all intercalated cations by  $\text{Na}^+$ . This caused the suspension to flocculate. After 2 weeks of stirring, it was left to sediment, and the supernatant was removed. Excess ions were subsequently removed by placing the flocculated clay in dialysis membranes and in contact with deionized water, which was changed every second day, until a test using  $\text{AgNO}_3$  showed not presence of remaining  $\text{Cl}^-$  ions. At this point, two types of samples were prepared.

(i) Part of the sediment was heated for 6 hours at 120°C. The resultant powder was grinded in a mortar. The grinded powder was then placed in X-ray glass capillaries, with a diameter 2mm and a wall thick 0.01mm. They were vibrated while filling them up so as that the compaction of the powder inside the tube be as uniform as possible. We refer to these samples as "powder samples".

(ii) Part of the sediment was suspended in deionized water again, and after stirring, water was expelled by heating up. The resulting assemblies were then cut in strips of 4mm by 47mm. We refer to these samples as "sedimented samples". In contrast to the powder samples that are isotropic, these samples are anisotropic, with a marked average alignment of the clay particles parallel to the horizontal plane<sup>10,11</sup> (see Fig. 1).

### EXPERIMENTAL METHOD

The experiments consist in repetitive in situ measurements of the proportions of particles in the 1WL- and 2WL- hydration states, at positions regularly spaced along the sample length. This is done by positioning these points of the sample in front of a horizontal X-ray beam, and recording one-dimensional scattering spectra for each position and time.

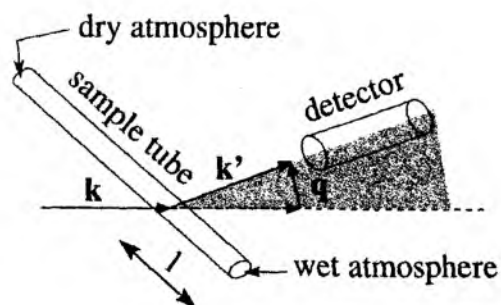


Fig. 2: Sketch of the scattering geometry, featuring the momentum of the incident photons,  $k$ , that of the scattered photons,  $k'$ , and the momentum transfer  $q$ . These 3 vectors are in a vertical plane (denoted by the gray shadings) in which the detectors moves to record the scattering spectra. The sample can be translated along its length so as to vary the distance  $l$  from the wet end at which the beam hits the sample.

### X-ray scattering setup

Wide angle scattering (WAXS) experiments were carried out at the D12A XRD1 beamline at LNLS (the Brazilian Synchrotron Laboratory). The Si(111) two-crystal monochromator with horizontally focusing, coupled to a vertically focusing Rh-coated X-ray mirror, provided a  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  or  $1 \times 3 \text{ mm}^2$  beam with an energy  $E = 10.4 \text{ kV}$  and a dispersion on the energy  $\Delta E = E/1170$ . The sample was placed horizontally, with its length perpendicular to the incoming X-ray beam, and a scattering spectrum was recorded in a vertical plane, using a 3-circle Huber diffractometer and a NaI scintillation point detector. The scattering geometry is shown in Fig. 2.

### Sample holder

The sample was placed on a thermally-controlled copper block, as shown in Fig. 3(a), with heat-conducting paste in between them. The temperature control setup allowed both cooling and heating of the copper block, and consisted of a Peltier element placed under the block, a thermistor to measure its temperature, and a computer-controlled PID system to adjust the Peltier's excitation to the measured temperature. The Peltier was applied a reference temperature on its side opposite to the copper block, in the form of water circulating from a regulated water bath. The temperature of the bath could be changed so as to increase the range of temperature available in the copper block. The overall precision of the temperature control system was found to be around 0.01 K.

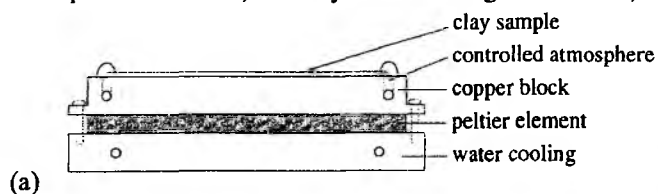
The sample environment was also controlled in humidity. It was sealed along its length and in contact with two reservoirs at its ends. Air with a controlled humidity was circulated separately in the two reservoirs, which allowed to impose different controlled humidity levels at the sample ends, and therefore to impose a humidity gradient inside it. A picture of the sample holder as it was during the experiment is presented in Fig. 3(b). It features the sample (i) on its holder, the two pairs of plastic tubing (ii) at each end of the sample, and the temperature sensor (iii).

### Experimental protocol

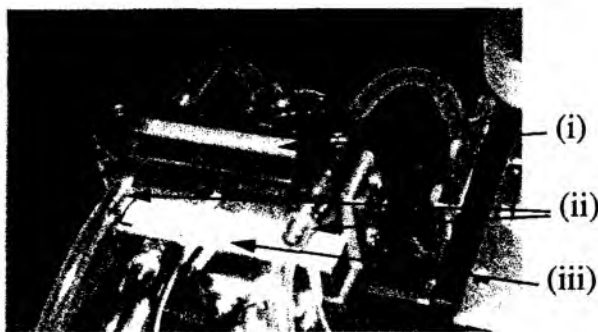
The experiments were initiated in the following way. Prior to the scattering measurements, the samples were maintained at



a temperature of 24°C, with dry air circulating at both ends,



(a)



(b)

Fig. 3: (a) Side view of the sample holder, with copper block and Peltier element underneath - (b) Photo of the sample environment during an experiment carried out on a sedimented sample. The sedimented sample is isolated from the lab atmosphere by a thin kapton film glued on top of it.

long enough for all scatterers to be at equilibrium under a 1WL hydration state. Reference scattering spectra were then recorded. The spectrum labeled "1WL" in Fig. 4 is an example of such a graph. Temperature was then lowered down to 5°C. Half an hour later, thermal equilibrium was reached and we started circulating humid air at one end of the sample, imposing a humidity gradient across the length of the sample. This was defined as the initial time for water diffusion. Water penetrating the sample came in contact with particles in the 1WL state at a temperature where their equilibrium state is 2WL, hence triggering the displacement of an intercalation front in the sample, along with water diffusion.

Pressure was measured in the chambers at both ends of the samples prior to- and at the end of- the experiment. No significant pressure gradient was measured between the sample ends.

## X-RAY DATA

### Scattering from the nano-layered particles

The one-dimensional scattering spectra display sharp peaks for deviation angles  $2\theta$  corresponding to a Bragg reflection of some of the scatterers in the scattering volume. Apart from peaks from quartz impurities (denoted by "Q" in Fig. 4), these sharp peaks are mostly those characteristic of Bragg planes associated with the particle stacks. In Fig. 4, we show reference spectra for scattering volumes where the scatterers are in the 1WL and 2WL hydration states, and for the two types of samples. The various (00k) orders observed are indicated. Due to form factor effects, some of those orders are extinct. The spectra for the sedimented samples exhibited a large background caused by the silicon glue that we used to seal the top of the samples to the kapton. This was not observed for the powder samples, as they were inside capillary tubes.

The (001) peaks are very weak for the sedimented samples, this is due to some shadowing effect by the copper block at low angle as these samples are actually lying in a trench

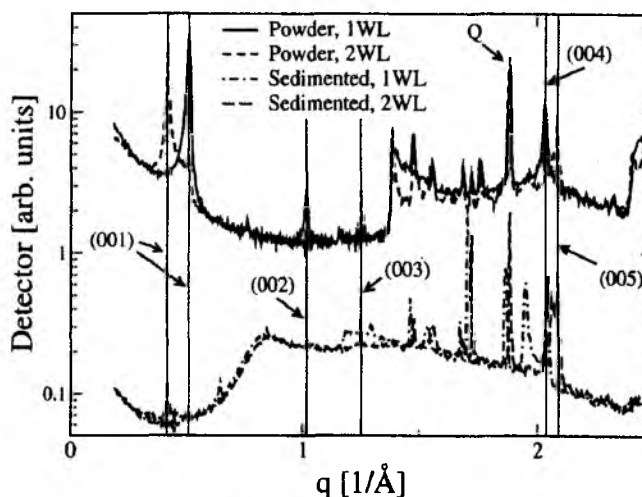


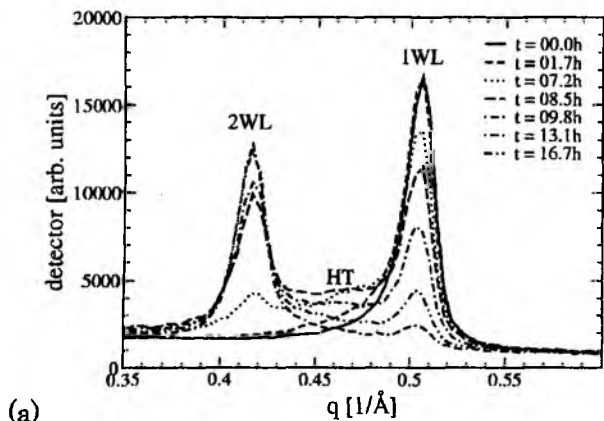
Fig. 4: Scattering spectra as a function of the momentum transfer  $q$  for powder (spectra at the top) and sedimented samples (spectra at the bottom). In each case, two spectra are shown: one recorded at a position in the sample where most of the scatterers are in the 1WL hydration state, the other at a position where most are in the 2WL state. The vertical scale is logarithmic, the spectra have been normalized arbitrarily for convenience.

carved onto the top surface of the copper block. For that reason we had to treat higher order peaks when working with the sedimented samples, while for powder samples we could use the first order peaks, which are also the better resolved ones. For that reason we only present, in what follows, data obtained from the powder samples.

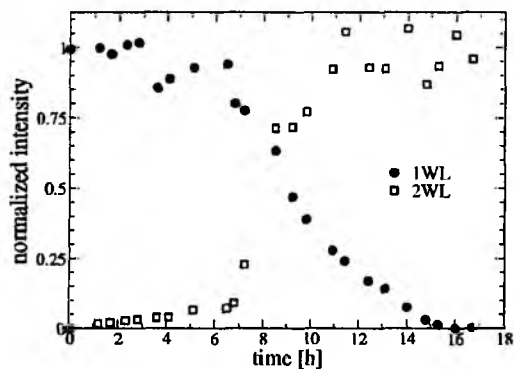
### Hydration transition at a given position

Fig. 5(a) is a close view of the spectrum measured at a position  $l = 7.0$  mm from the wet end of the sample, at different times after the diffusion process has started. The width of the beam was 3 mm. As water diffuses inside the sample, the relative humidity in the scattering volume increases. Consequently, water starts intercalating in some of the scattering particles. This is marked by a decrease in the intensity of the peak characteristic for the pure 1WL hydration state, and the appearance of an asymmetry in its shape. This asymmetry evolves into a broad and low intensity peak that appears between the 1WL and 2WL peaks. This is characteristic of the existence of scatterers in various coexisting mixed Hendricks-Teller intercalation states, with different proportions of 1WL and 2WL spacings inside scatterers<sup>12</sup>. These mixed states progressively blend into the shoulder of the pure 2WL peak that has started appearing after 7 hours. After  $\sim 17$  h, only a pure 2WL peak is observed. We therefore consider that the intercalation front has penetrated in the scattering volume at  $t = 7.0$  h, and left it  $10 \pm 1$  hours later.

From Fig. 5(a), we have plotted the evolution of the relative intensities for the pure 1WL and 2WL peaks as a function of time (see Fig. 5(b)). This was done by first subtracting the background from Fig. 5(a), and then normalizing the amplitudes by those observed when no random intercalation is present. From the intersection of the two curves, we infer that the time at which the mean front position is in the middle of the scattering volume is  $\sim 8.7 \pm 1$  h, at  $l = 7 \pm 1$  mm.



(a)



(b)

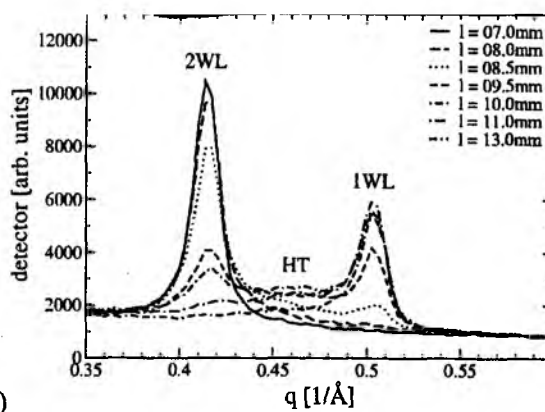
Fig. 5: (a) Close view of the scattering spectra recorded at  $l = 7.0$  mm from the wet end of the sample, at various times between 0 and 16.7 h. As the intercalation travels through the scattering volume, the spectrum continuously moves from a pure 1WL peak to a pure 2WL peak. - (b) Normalized relative intensities of the pure 1WL and 2WL peaks in (a), as a function of time.

#### Hydration transition at a given time

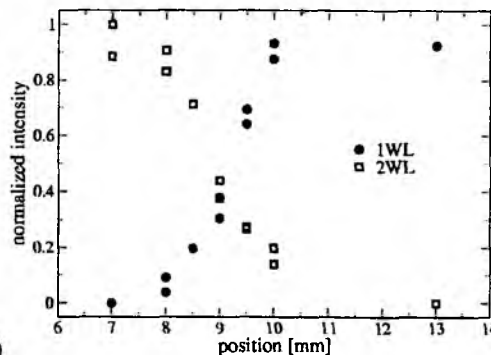
Fig. 6(a) shows the evolution of the 001 peaks at a given time,  $t = 19$  h, and for various positions  $l$  from the wet sample end. When traveling from the wet to the dry end of the sample, a similar transition is observed from the pure 2WL state to the pure 1WL state, through Hendricks-Teller states of random intercalation. In Fig. 6(b), we have plotted the relative intensities of the pure peaks in Fig. 6(a), as a function of the distance  $l$ . This provides us with a “spatial picture” of the intercalation front. However, the apparent width of the front in Fig. 6(b), around 3mm, results from the convolution of the front profile by the width of the X-ray beam, which in this case was 1mm. Hence, we can conclude that the intercalation front is quite sharp: less than 2mm in width. We also observe that the mean spatial position of the front at  $t = 19 \pm 1$  h is  $l = 9.1 \pm 0.5$  mm.

#### DISCUSSION

In each of the two previous sections, we have obtained one estimate of the intercalation front position as a function of time:  $7.0 \pm 1$  mm after  $8.7 \pm 1$  h, and  $9.1 \pm 0.5$  mm after  $19.0 \pm 1$  h. We can use the estimate of the front width (2mm) obtained in the previous section to obtain two more estimates. Supposing that the front penetrates the scattering volume at the time when the 2WL peak in Fig. 5(a) starts appearing, and taking the beam width into account, we infer a mean



(a)



(b)

Fig. 6: (a) Close view of the scattering spectra recorded at time  $t = 19$  h from the beginning of the water diffusion, and at several distances  $l$  from the wet end of the sample. - (b) Normalized relative intensities of the pure 1WL and 2WL peaks in (a), as a function of  $l$ . A transition from 2WL to 1WL is observed for increasing values of  $l$ .

position of the front of  $4.5 \pm 1$  mm after  $7.2 \pm 1$  h. In the same way we can assume that when the front leaves the scattering volume after  $17 \pm 1$  h, its mean position is  $9.5 \pm 1$  mm. Those 2 points, plus the initial point (0h,0mm), are plotted in Fig. 7.

How the progression of a sharp intercalation front is related to the penetration of water molecules inside the mesoporosity remains an open question. A possible mechanism would be that the vapor partial pressure in the scattering volume needs to reach a certain triggering value before significant intercalation is observed. The intercalation front would then occur in the vicinity of the iso-humidity line defined by that particular value of the vapor partial pressure. Since there is no pressure difference between the two sample ends, the driving force of the water transport is the gradient of relative humidity, or water partial pressure, along the sample length. The water transport is thus expected to be a diffusive process. Let us consider a standard diffusive process with boundary conditions corresponding to our experimental configuration, that is: (i) a constant humidity difference between the two sample ends, and (ii) an initial configuration where the whole sample is at the lowest humidity. If the sample length is infinite, the solution is well known: the humidity profile has a shape defined by an error function, and its position varies as a square root function of  $t$ ; so does the position of any iso-humidity line. In our experiment, due to the finite sample length, the humidity profile is expected to evolve from a step function at  $t = 0$  to a linear profile between the two boundary values at infinite time.

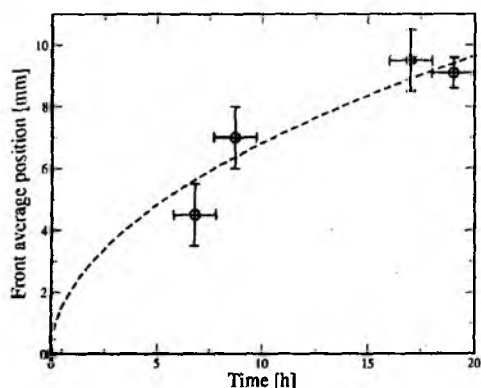


Fig. 7: Position of the mean intercalation front position as a function of time. The dashed line is a fit to the behavior expected from a standard diffusion process, where  $l \sim t^{1/2}$ .

Consequently, if intercalation is triggered by a threshold humidity value  $h_c$ , the intercalation front is expected to stop at the position  $l_c$  where the final humidity profile reaches  $h_c$ . Hence, the evolution of the front position as a function of time does not follow a square root law. However, at initial times, as the dry end of the sample is not "felt" by the water molecules entering at the wet end, this evolution should be close to a square root law. For the data plotted in Fig. 7, the largest probed  $l$  value is smaller than the 4<sup>th</sup> of the overall sample length, hence we believe that the standard diffusive transport through an infinite sample could be a first approximation description. The dashed line in Fig. 7 corresponds to a square root law that best fits the data; in the limit of the large uncertainties, it is consistent with the data.

Let us point out that in our experiment, water molecules that enter the sample do not remain in the mesoporosity, but intercalate into clay particles, which act as a sink for diffusing water. In addition, the subsequent swelling of clay particles modifies the configuration of the porous space, diminishing its porosity. Those two factors should have an impact on the transport, so diffusion process is expected to be slightly different from what is described by a standard diffusion equation. Obviously, uncertainties and data scarcity do not allow addressing that discrepancy in the current study.

### CONCLUSION AND PROSPECTS

We have studied the diffusion of water inside quasi one-dimensional weakly-hydrated samples of Na-fluorohectorite, after imposing different humidity levels at their two ends. We used WAXS measurements to monitor the displacement of an intercalation front as water diffuses in the mesoporosity of the samples. The front was observed to be less than 2mm wide when it reached a distance  $l = 9$ mm from the wet side of the sample. In the range of  $l$  values investigated, its progression as a function of time is in first approximation consistent with a diffusive law for an infinite sample:  $t^{1/2}$ .

We shall carry out more extended measurements of the intercalation front position as a function of time, in order to get a better description of its displacement in time. The use of a micro-focus beam, allowing the removal of the uncertainty due to the beam size, is planned.

In order to better understand the connection between the intercalation front and the diffusion of water in the mesoporous space, we plan to precisely determine which

relative humidity value (or vapor partial pressure value) triggers the intercalation of a second layer of water. This shall be done through carefully temperature- and humidity-controlled intercalation experiments on a very small amount of clay powder, with gravimetry and wide angle X-ray scattering measurements. With those measurements coupled to microfocus WAXS diffusion experiments, we eventually hope to be able to confront our data to theories for anomalous scattering<sup>13-14</sup>, like in a recent study on related systems<sup>16</sup>.

The results presented here were obtained on powder samples. For reasons explained earlier, sedimented samples, where clay particles exhibit a marked alignment along the horizontal plane, did not provide data where the 001 peaks could be analyzed. Another prospect of the study is to solve this technical problem in order to compare the typical diffusion time scale for those samples, as opposed to the isotropic samples.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the staff at LNL for their technical support during the WAXS experiments. We also acknowledge helpful discussions with Kenneth D. Knudsen. This work is supported by the Research Council of Norway (RCN) through funding granted in the framework of the RCN Nanomat Program and the RCN Strategic University Program.

### REFERENCES

- 1) Karivatna, P. D., Pinnavaia, T. J., Shroeder P. A. (1996) *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (12), 1897-1906.
- 2) Di Masi, E., Fossum, J. O., Gog T., Venkataram, C. (2001) *Phys. Rev. E*, **64**(6), 061704.
- 3) Skipper, N. T., Soper, A. K., McConnell, J. D. C., Refson, K. (1990) *Chem. Phys. Lett.*, **166** (2), 141-145.
- 4) Skipper, N. T., Soper, A. K., McConnell, J. D. C. (1991) *J. Chem. Phys.*, **94** (8), 5751-5760.
- 5) Skipper, N. T., Refson, K., McConnell, J. D. C. (1991) *J. Chem. Phys.*, **94** (11), 7434-7445.
- 6) da Silva, G. J., Fossum, J. O., Di Masi, E., Måløy, K. J., Lutnæs, S. B (2002) *Phys. Rev. E*, **66**(1), 011303.
- 7) da Silva, G. J., Fossum, J. O., Di Masi, E., Måløy, K. J. (2003) *Phys. Rev. B*, **67**(1), 094114.
- 8) Hugues, P., McDonald, E., Halse, E., Leone B., Smith, E. (1995) *Phys. Rev. B*, **51** (17), 11332-11338.
- 9) Hugues, P., McDonald, E., Smith, E. (1996) *J. Mag. Res. Ser. A*, **121** (2), 147.
- 10) Knudsen, K. D., Fossum, J. O., Helgesen, G., Haakestad, M. (2004) *Physica B*, **352**, 247-258.
- 11) Méheust, Y., Fossum, J. O., Knudsen, K. D., Måløy, K. J., Helgesen, G. (2005), Preprint to be submitted.
- 12) Méheust, Y., Fossum, J. O., da Silva, G. J., Knudsen, K. D., Måløy, K. J. (2005), Preprint to be submitted
- 13) Metzler, R., Nonnenmacher, T. F. (2002) *Chem. Phys.*, **284**, 67 (2002).
- 14) Vargas, W. L., Palacio, L. E., Dominguez, D. M. (2003) *Phys. Rev. E*, **67**, 026314 (2003).
- 15) de Azevêdo, E. N., de Souza, R. E., Engelsberg, M. (2005), Preprint to be submitted.