

ESTUDO DO 1,2 BUTADIENO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE LIMIARES

Jamil Saade¹, Helder Couto², Maria Cristina Andreolli Lopes³

¹Universidade do Vale do Paraíba/ Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/ Laboratório de Espectroscopia Biomolecular, Av. Shishima Hifumi, 2911, Cep 12444-000 Urbanova, São José dos Campos - SP, Tel: 3947-1124, j.saade@yahoo.com.br

^{2,3}Universidade Federal de Juiz de Fora/Departamento de Física, bairro Cidade Universitária, Cep 36036-330, Juiz de Fora - MG, clopes@fisica.ufjf.br, couto@fisica.ufjf.br

Resumo- O Estudo da dinâmica de ionização de moléculas utilizando a Espectroscopia de fotoelétrons de Limiares fornece novas informações sobre os mecanismos intramoleculares pelos quais energia e momento são trocados e redistribuídos entre os graus de liberdade internos do alvo altamente excitado, definindo as rotas de decaimento a um estado final. Com o objetivo de estudar estes mecanismos de decaimento, obtivemos neste trabalho o espectro TPE do 1,2-butadieno e do 1,3-butadieno na região de energia de ionização da camada de valência externa. Os espectros adquiridos apresentaram, como característica geral, bandas largas e intensas, atribuídos à ocorrência de processos de ionização simples por rotas diretas e indiretas. As rotas indiretas envolveram a formação de estados de Rydberg que decaíram a o estado iônico final por autoionização.

Palavras-chave: fotoionização, radiação síncrotron, espectroscopia de fotoelétrons de Limiares

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

O Estudo experimental de átomos e moléculas através da luz síncrotrônica tem crescido sistematicamente nas últimas décadas e se tornando um campo importante da física. Isto se deve á crescente disponibilidade de facilidades dedicadas com radiação síncrotrônica sintonizável, que permitem uma exploração mais detalhada da interação átomo/molécula-fóton, na qual se deve levar em conta as correlações eletrônicas. Os avanços teóricos e experimentais paralelos permitiram uma investigação mais sofisticada da resposta de sistemas atômicos e moleculares de muitos elétrons ao impacto de fótons, sobre toda a faixa de energias desde excitações de camadas de valências externas até a ionização de camadas internas mais profundas.

A atual disponibilidade no Brasil de um Laboratório Nacional de Luz Síncrotrônica, o LNLS, abre-nos a possibilidade de aplicar a Espectroscopia de Fotoelétrons Limiares (Threshold Photoelectron Spectroscopy-TPES)[1-4] no estudo de átomos e moléculas em nosso país. A TPES é uma técnica relativamente recente e utilizada ainda por poucos grupos de pesquisa no mundo. A TPES associada à utilização de luz síncrotrônica, oferece características de alta sensibilidade e alta resolução em energia. Esta combinação possibilita obter informações que não são acessíveis através da espectroscopia de fotoelétrons convencional (PES – Photoelectron Spectroscopy), dado que a TPES é mais sensível

a processos indiretos que levam à ionização. Esta técnica fornece espectros eletrônicos de alta resolução em energia (~ 1 meV, dependendo da fonte de luz síncrotrônica) que são essencialmente livres de efeitos Doppler. Ela é caracterizada por uma altíssima eficiência de detecção, com ângulo sólido de nominalmente 4sr. Além disso, ela fornece estas duas características ao mesmo tempo. As vantagens da TPES possibilitam o acesso a um grande número de novas informações sobre alvos atômicos e moleculares que são usualmente complementares àquelas obtidas através da PES convencional. Por exemplo, as intensidades vibracionais observadas na PES convencional são determinadas pelo princípio Franck-Condon, desde que a energia do fóton não corresponda àquela de um estado autoionizante. Em contraste, as intensidades vibracionais na TPES são distintamente não Franck-Condon. Por exemplo, é comum excitar níveis vibracionais com número quânticos iguais a 20 ou ainda maiores. Este comportamento não Franck-Condon deve-se à ionização através de processos indiretos, que são mais prováveis de ocorrer perto do limiar de ionização.

Obtivemos neste trabalho o espectro TPE do 1,2-butadieno e 1,3-butadieno na região de energia de camada de valência externa. Este trabalho faz parte de um programa de pesquisa que desenvolvemos utilizando a TPES no estudo de importantes poluentes da atmosfera, provenientes de motores veiculares (automóveis, caminhões e ônibus). Os motores veiculares

emitem diversos poluentes, alguns sendo cancerígenos comprovados e outros que se suspeitam que o sejam. Estima-se que as emissões de gases tóxicos pelos motores veiculares sejam responsáveis por nada menos do que metade de todos os casos de câncer atribuídos à poluição ambiental por gases atmosféricos. Assim, o estudo detalhado das propriedades destas moléculas pode contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, ou sugerir alternativas para se minimizar a poluição atmosférica.

Materiais e Métodos

A TPES possui as seguintes características; a energia de detecção do espectrômetro de elétrons é sintonizada para aceitar elétrons de energia cinética nominalmente zero (na prática isto significa a detecção de elétrons de energias menores que cerca de 20 meV). Esta energia de detecção é fixa, distintamente da PES convencional onde a energia de detecção é variada. Claramente a TPES requer uma fonte de radiação UV sintonizável e é por isso que o uso da luz sincrotrônica é essencial. A energia dos fótons é variada continuamente, e cada vez que a energia dos fótons cruza um limiar de ionização, um elétron de energia zero é produzido, de modo que o espectro TPE mapeia os níveis de energia de um íon. A TPES aplica a Técnica de Campo Penetrante, que está baseada em um fraco campo eletrostático que penetra na região de espalhamento (região de interação) e coleta e focaliza eficientemente fotoelétrons limiares (ejetados com energias próximas de zero). A ação do campo penetrante produzido pelo estágio extrator sobre a região de colisão, está mostrada na figura 1.



Figura 1: O campo penetrante captura eficientemente apenas os fotoelétrons de energia limiar na região de interação

O campo penetrante extrai somente fotoelétrons com energias próximas de zero sobre 4π sr e os focaliza sobre a posição da fenda de entrada do analisador, enquanto fotoelétrons de energias mais altas são praticamente insensíveis à ação do campo. Desta forma, o campo penetrante proporciona alta resolução em energias limiares ($<2\text{meV}$) em virtude da queda muito rápida na

eficiência de detecção com a energia. O espectro TPE é obtido variando-se a energia do feixe de fótons e medindo-se a produção de fotoelétrons limiares. O arranjo experimental do espectrômetro TPES construído no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular da UFJF está mostrado na figura 2.

O espectrômetro consiste basicamente da fonte de luz sintonizável UV, uma fonte de gás efusivo e um



Figura 2: Arranjo experimental de feixes cruzados aplicados na TPES

analisador de energia de elétrons instalado no interior de uma câmara de alto vácuo, bombeada por uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular com velocidades de bombeamento de 30 e 1000l/s respectivamente. O feixe de fótons, proveniente do anel de armazenamento do LNLS, é monocromatizado por um monocromador de Grade Toroidal da linha de luz TGM, e é entregue na região de interação através de um capilar de Pyrex com diâmetro interno de 2mm, cuja extremidade é aterrada a fim de prevenir efeitos de carga que afetam a eficiência de extração dos elétrons com energias próximas de zero. A intensidade da fonte de luz é monitorada durante a aquisição dos espectros através de um fotodiodo de Al_2O_3 , posicionado no eixo do feixe de fótons, aproximadamente a 25 cm da região de interação. O analisador de fotoelétrons limiares é mantido no interior de uma câmara de vácuo durante o seu funcionamento. Esta câmara é conectada à linha de luz através de um tubo flexível, e mantida a uma pressão residual típica de 5×10^{-7} mbar. A câmara é aquecida a uma temperatura constante de aproximadamente 70°C , com a finalidade de se conseguir mais estabilidade na resposta do espectrômetro após a introdução de amostras gasosas. A câmara é magneticamente blindada através do revestimento interno com cinco camadas de 0,01 cm de mumetal, o que atenua campos magnéticos residuais para valores inferiores a 2mGauss. O feixe gasoso é formado por efusão, usando uma agulha com diâmetro interno de 0,13mm, situada aproximadamente 3mm acima do feixe de fótons. Aplicou-se um potencial na agulha a fim de melhorar a eficiência do analisador na detecção dos elétrons de energias próximas de zero. O analisador de

fotoelétrons, inclui um sistema de lentes de entrada, um analisador eletrostático de campo dispersivo cilíndrico 127^o e um multiplicador de elétrons de um único canal. O sistema de lentes consiste de um estágio extrator e um conjunto de duas lentes eletrostáticas aceleradoras, com três elementos cada, conectadas por uma região livre de campo, onde estão instalados dois conjuntos de placas defletoras. O analisador 127^o é utilizado para filtrar, do feixe extraído, os fotoelétrons de energia mais elevada, ejetados dentro do ângulo sólido de detecção.

Os espectros registrados no LNLS foram tratados utilizando-se o software Origin, sendo analisados e agrupados de acordo com a faixa de energia que eles cobrem. São escolhidos aqueles espectros livres de impurezas ou qualquer efeito que tenha resultado em grande perturbação do dado registrado. A escala de energia é calibrada através do espectro TPE do argônio

Resultados

O 1,2-butadieno é um líquido incolor, extremamente inflamável, de odor adocicado. No estado gasoso é mais denso que o ar, podendo se acumular em espaços confinados, principalmente em espaços subterrâneos. Em alta concentração pode causar asfixia, perda de consciência e falta de mobilidade. Em baixas concentrações pode ter efeito narcótico.

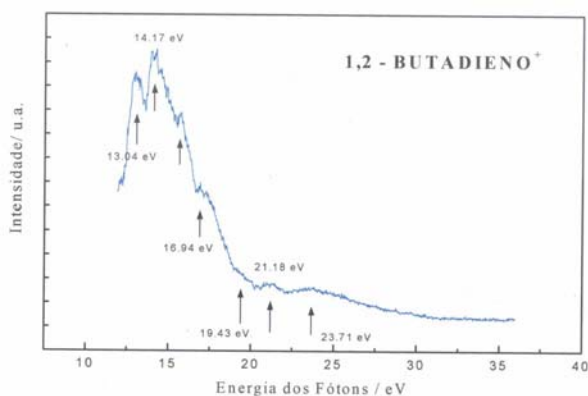


Figura 3: Espectro de fotoelétrons de Limiares do 1,2-butadieno.

O 1,2-butadieno está presente na gasolina e é, portanto, liberado para a atmosfera em grande escala diariamente, através de seu transporte, armazenamento e na combustão incompleta por veículos automotores.

O espectro de 1,2-butadieno mostrado na figura 3 foi adquirido na região de energia de 12 a 35eV e apresenta essencialmente uma larga e intensa banda centrada em torno de 14 eV, com estruturas em 13.04, 14.17, 16.94, 19.43, 21.18 e

23.72eV, devido à formação de estados iônicos por rotas diretas e indiretas. O fato destas bandas serem largas e sem nenhuma estrutura evidente atribui-se, além da largura natural de cada uma, também à contribuição de processos autoionizantes, isto é à formação de estados altamente excitados da molécula neutra, localizados acima de potenciais de ionização (estados de Rydberg), que decaem por autoionização como está ilustrado na figura 4.

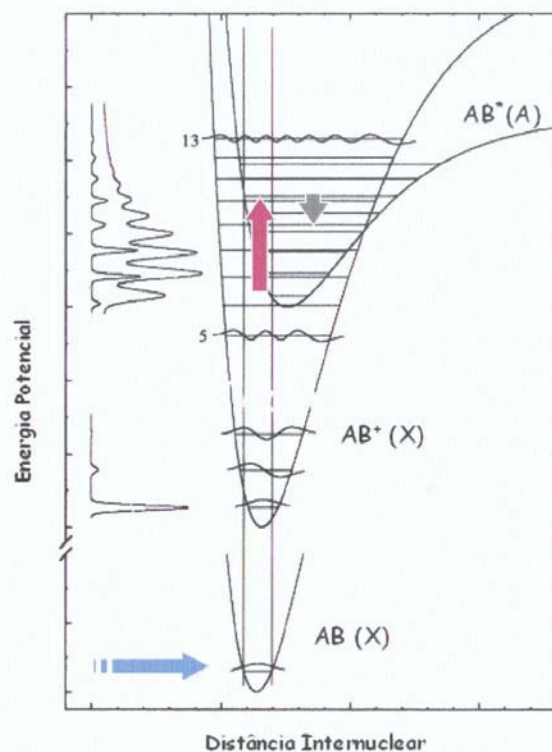


Figura 4 - Processo de autoionização de dois passos que leva à ionização.

Na figura 5 é mostrado o espectro do 1,3-butadieno a fim de ilustrar a interpretação do espectro TPE do 1,2-butadieno. O 1,3-butadieno é um composto bastante estudado na literatura, relatando o ordenamento de seus orbitais e energias de ionização, como está descrito abaixo. A diferença dos perfis dos espectros TPE e PE deve-se a processos de ionização indireta da molécula.

Configuração eletrônica do 1,3-butadieno;
 $...(4b_u)^2 (5b_u)^2 (5a_g)^2 (6a_g)^2 (6b_u)^2 (7a_g)^2 (1a_u)^2 (1b_g)^2$

estados	orbitais	energia
B ² Ag	7a _g ⁻¹	12.21
C ² Bu	6b _u ⁻¹	13.48
D ² Ag	6a _g ⁻¹	13.90
E ² Ag	5a _g ⁻¹	15.60
F ² Bu	5b _u ⁻¹	16.17

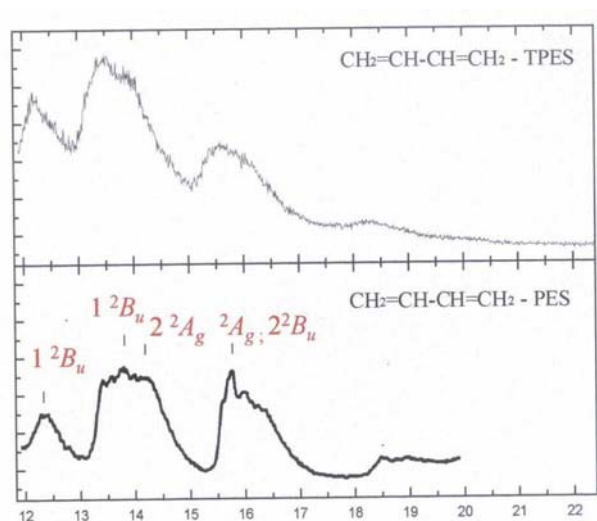


Figura 5: Comparação dos espectros PE (abaixo) e TPE (acima) do 1,3-Butadieno

Conclusão

Neste trabalho, aplicamos a espectroscopia de fotoelétrons Limiares (TPES) no estudo da fotoionização da camada de valência do 1,2-butadieno e 1,3-butadieno. Os dois compostos foram investigados pela primeira vez pela TPES neste trabalho.

O experimento foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, utilizando um espectrômetro TPE construído no Laboratório de Física Atômica e Molecular da UFJF que foi instalado na linha de luz TGM. Com este espectrômetro, registramos a melhor resolução espectral já obtida naquela linha de luz. Através da TPES foram obtidas novas informações na dinâmica de informação dos compostos estudados, envolvendo processos indiretos de ionização que envolvem a autoionização de estados de Rydberg.

Referências

- G.C. King, A.J. Yench, M.C.A. Lopes, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 114, 33 (2001).
- J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, 3a Ed. John Wiley & Sons (1996).
- I. Levine, Quantum Chemistry, 4a edição, Prentice Hall (1991).
- J.H. Moore, C.C. Davis, M.A. Coplan, Building Scientific Apparatus, Addison-Wesley Publishing Company (1989).